



Universitatea Babeș-Bolyai, Facultatea de Știința și Ingineria Mediului, Cluj-Napoca

# Investigații privind saturația semnalului obținut prin luminescență stimulată optic în datarea sedimentelor folosind cuarț

---

Rezumatul tezei de doctorat

Valentina Anechitei-Deacu

Conducători de doctorat: Conf. Dr. Alida Gabor (Timar)

Prof. Dr. Constantin Cosma

Cluj-Napoca 2018

Studiile prezentate în această teză au fost în principal efectuate în cadrul Centrului de Radioactivitate Naturală și Datăre Nucleară, Institutul de Cercetări Interdisciplinare în Bio-Nano-Științe, Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca, România.

Valentina Anechitei-Deacu a efectuat două stagii de cercetare (cu o durată totală de aproximativ cinci luni) în cadrul “Nordic Laboratory for Luminescence Dating” (Danemarca) și o parte din rezultatele prezentate în această teză au fost obținute pe durata celor două stagii.

**Valentina Anechitei-Deacu a beneficiat de sprijin financiar oferit de:**  
CNCS-UEFISCDI prin intermediul proiectului PN-II-RU-TE-2011-3-0062.  
Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, cofinanțat prin Fondul Social European, în cadrul proiectului POSDRU/159/1.5/S/133391 – “Programe doctorale și postdoctorale de excelență pentru pregătirea de resurse umane înalt calificate pentru cercetare în domeniile Științele Vieții, Mediului și Pământului”.  
Consiliul European pentru Cercetare prin programul de cercetare și inovare “Horizon 2020” al Uniunii Europene, proiect ERC-2015-STG (număr proiect [678106]).

## Cuprins

<b>Introducere .....</b>	<b>5</b>
1.1. Introducere.....	5
1.2. Structura tezei.....	7
<b>1 Concepte de bază în datarea prin luminescență stimulate optic (OSL).....</b>	<b>8</b>
1.1. Principiile datării prin luminescență stimulată optic .....	8
1.2. Mecanismul de producere a luminescenței stimulate optic .....	8
1.3. Protocolul uni-alicotă regenerativ (SAR) .....	9
1.4. Prepararea probelor.....	10
1.5. Aparatura .....	10
<b>2 Evaluarea protocolului uni-alicota regenerativ (SAR) ca metodă adecvată pentru determinarea dozei echivalente.....</b>	<b>11</b>
2.1. Introducere.....	11
2.2. Validarea vârstelor OSL .....	11
2.2.1. Studii care raportează vârste OSL în concordanță cu datele obținute folosind metode independente de control cronologic .....	11
2.3. Problema subestimării vârstelor OSL .....	12
2.3.1. Caracteristicile de saturație ale semnalului OSL .....	12
2.3.2. Acuratețea dozelor echivalente obținute folosind cuarț atunci când descrierea matematică a creșterii semnalului OSL necesită mai mult de o componentă.....	13
2.3.3. Importanța dimensiunii granulelor de cuarț – identificarea unor probleme aditionale când două fracțiuni de cuarț sunt folosite pentru investigații OSL.....	13
2.4. Concluzii.....	14
<b>3 Evaluarea limitei maxime a datării prin luminescență stimulată optic (OSL) folosind protocolul SAR pentru cuarț de diferite fracțiuni granulometrice .....</b>	<b>15</b>
3.1. Introducere.....	15
3.2. Materiale și metode .....	15
3.2.1. Situl investigat .....	15
3.2.2. Probe și facilități analitice.....	15
3.3. Rezultate .....	17
3.3.1. Caracteristicile luminescente .....	17
3.3.1.1. Stabilitatea termică a semnalului OSL .....	17
3.3.2. Dozele echivalente și vârstele OSL .....	17
3.3.3. Curbe de creștere a semnalului OSL construite în laborator până la doze mari .....	18
3.3.4. Efectuarea de iradierii în laborator înainte de măsurarea semnalului OSL .....	20
3.3.4.1. Cuarț extras din eolianite.....	20
3.3.4.1.1. Testele de recuperare a dozei.....	23
3.3.4.2. Cuarț extras din loess .....	23
3.3.4.2.1. Testele de recuperare a dozei.....	24
3.4. Discuții.....	25
3.5. Concluzii.....	26
<b>4 Investigații OSL în regiunea dozelor mari folosind granule individuale și granule multiple de cuarț grosier .....</b>	<b>27</b>

4.1. Introducere.....	27
4.2. Detalii experimentale.....	27
4.2.1. Probele investigate .....	27
4.2.2. Aparatura și protocoalele de măsurare.....	28
4.3. Rezultate experimentale și discuții .....	28
4.3.1 Dozele echivalente obținute folosind datarea prin rezonanță electronica de spin (RES).....	28
4.3.2. Curbe de creștere a semnalului OSL obținute pentru alicote (formate din granule multiple) de cuarț și granule individuale de cuarț.....	30
4.3.2.1. Curbe de creștere a semnalului OSL obținute pentru alicote de cuarț .....	30
4.3.2.2. Curbe de creștere a semnalului OSL obținute pentru granule individuale de cuarț.....	30
4.3.2.3. Datarea OSL.....	31
4.3.2.3.1. Determinarea dozei anuale .....	31
4.3.2.3.2. Dozele echivalente și vârstele OSL .....	31
4.3.2.4. Variabilitatea intensității semnalului OSL la nivel de granule individuale .....	32
4.3.3. Curbe sintetice de creștere a semnalului OSL .....	33
4.3.4. Stimulare cu lumină albastră versus lumină verde .....	34
4.3.5. Nivelul de saturație a semnalului natural în funcție de luminozitatea cuarțului .....	35
4.3.5.1. Date obținute pentru granule individuale de cuarț .....	35
4.3.5.1.1. Proba ROX 1.14 (180-250 μm) .....	35
4.3.5.1.2. Proba ROX 1.14 (90-125 μm) .....	36
4.3.5.2. Implicații la nivelul alicotelor (formate din granule multiple) de cuarț .....	37
4.4. Concluzii.....	39
<b>Concluzii.....</b>	<b>40</b>
<b>Referințe.....</b>	<b>43</b>

**Cuvinte cheie:** datare prin luminescență; luminescență stimulată optic (OSL); cuarț fin; cuarț grosier; protocolul uni-alicotă regenerativ; curbă de creștere a semnalului OSL; semnal natural; saturație; intensitatea semnalului OSL.

# Introducere

## 1.1. Introducere

Datarea prin luminescență face parte din grupul metodelor de datare bazate pe defectele generate de radiație, alături de datarea prin rezonanță electronică de spin (RES) și datarea prin metoda urmelor de fisiune. Defectele generate de radiație sunt rezultatul expunerii mineralelor la câmpul de radiații naturale. Mineralele, precum cuarțul și feldspaii, au proprietatea de a înmagazina energia radiațiilor ionizante sub formă de sarcini capturate care în urma stimulării pot duce la emisia unui semnal luminescent care poate fi cuantificat. Atunci când sarcinile sunt eliberate în urma stimulării cu căldură, emisia de fotoni se numește termoluminescență (TL), iar dacă stimularea se realizează cu lumină, emisia de fotoni se numește luminescență stimulată optic (OSL). Vârsta unei probe este egală cu raportul dintre paleodoză (Gy), care reprezintă doza totală acumulată de probă de la ultima resetare a semnalului luminescent latent, și debitul dozei (Gy/ka). În cazul sedimentelor, ultima resetare a semnalului luminescent este rezultatul expunerii mineralului la lumină pe durata eroziunii și transportului, iar evenimetul datat este depunerea sedimentului. Doza totală acumulată de minerale se determină în laborator ca o doză echivalentă ( $D_e$ ), prin compararea semnalului luminescent natural cu semnale luminescente acumulate ca urmare a iradierii în laborator cu doze cunoscute. În prezent, protocolul uni-alicotă regenerativ (SAR) (Murray și Wintle, 2000; 2003) reprezintă procedura cel mai des folosită pentru determinarea de dozelor echivalente. Rata cu care doza a fost absorbită de către minerale poate fi calculată pe baza activităților specifice ale radionuclizilor din sediment și care pot fi determinate prin spectrometrie gama de înaltă rezoluție sau printr-o serie de alte metode. Depozitele de loess și alte depozite de origine eoliană sunt considerate materiale ideale pentru aplicarea datării prin luminescență, aceasta fiind una din metodele principale de datare a depozitelor sedimentare din Cuaternarul târziu.

Deși protocolul SAR este o metodă robustă de determinare a dozei echivalente (Wintle și Murray, 2006), multe studii au raportat o subestimare a vârstelor SAR-OSL pentru probe mai vechi de ca. 40 ka (doze echivalente cu valori  $> \sim 100-200$  Gy) (de exemplu, Murray et al., 2007; Buylaert et al., 2008; Lai, 2010; Lowick et al., 2010a). În urma datării OSL folosind cuarț fin (4-11  $\mu\text{m}$ ) și grosier (63-90  $\mu\text{m}$ ) extras din aceleași probe, au fost prezentate o serie de alte probleme. Pentru cuarț extras din probe de loess din România, Serbia și China, vârstele SAR-OSL raportate sunt subestimate comparativ cu vârstele așteptate (prin corelație cu datele obținute pe baza metodelor de control cronologic); în cazul fracțiunii fine,

subestimarea apare la probe mai tinere și este mai pronunțată decât pentru fracțiunea grosieră (Timar et al., 2010; Timar-Gabor et al., 2011; Timar-Gabor et al., 2012; Timar-Gabor și Wintle, 2013; Constantin et al., 2014; Constantin et al., 2015; Timar-Gabor et al., 2015a; Timar-Gabor et al., 2017). Mai mult, s-a observat că în cazul cuarțului grosier, vârstele și dozele echivalente asociate acestora sunt sistematic mai mari decât cele pentru cuarț fin pentru probe cu vârste  $> \sim 40$  ka ( $D_e$ -uri  $> \sim 100-200$  Gy).

Caracteristici diferite de saturație au fost raportate pentru cuarțul fin și grosier, în cazul fracțiunii fine semnalul OSL saturând la doze mai mari (vezi de ex., Timar-Gabor et al., 2015b). O altă observație importantă se referă la diferențele dintre curba de creștere a semnalului OSL natural și curba de creștere a semnalului OSL generat în laborator în cazul ambelor fracțiuni de cuarț (Timar-Gabor et al., 2015b; Constantin et al., 2015). Creșterea semnalului OSL natural este descrisă de o funcție exponențială de saturație, în timp ce două astfel de funcții sunt necesare pentru a descrie creșterea semnalului OSL generat în laborator. Pentru doze  $> \sim 100-200$  Gy, cele două tipuri de curbe deviază una față de cealaltă iar curba construită în laborator, spre deosebire de curba de creștere a semnalului natural, continua să crească la doze  $> 300$  Gy; această diferență este mai pronunțată în cazul cuarțului fin. Discrepanța între vârstele obținute pentru cuarț fin și grosier este asociată cu caracteristicile diferite de saturație a celor două fracțiuni de cuarț și cu diferențele dintre curba de creștere a semnalului OSL generat în laborator comparat cu cel natural. În prezent, mecanismele care stau la baza acestor observații experimentale nu sunt cunoscute.

O parte a rezultatelor prezentate în această teză au fost obținute în cadrul unui proiect de cercetare finanțat de Consiliul European pentru Cercetare („INTERTRAP- Integrated dating approach for terrestrial records of past climate using trapped charge methods”, StG 678106, HORIZON 2020) și implementat în cadrul Centrului de Radioactivitate Naturală și Datare Nucleară al Universității Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca. Principalul scop al acestui proiect este de a investiga mecanismele responsabile pentru rezultatele discrepante obținute pentru loess din România, Serbia și China (descrise mai sus) prin efectuarea de investigații complementare folosind diferite metode (luminescență stimulată optic (OSL) termoluminescență (TL) și rezonanță electronică de spin (RES)). Rezultatele prezentate aici reprezintă o contribuție la primul tip de investigații (OSL), cu accent pe problemele legate de saturația semnalului luminescent acumulat în urma iradierii în laborator. Rezultate obținute în urma investigațiilor OSL în zona dozelor mari ale curbelor de creștere SAR sunt prezentate în această teză, după cum urmează.

## 1.2. Structura tezei

Această teză este structurată în patru capitole principale. Capitolele 3 și 4 se bazează pe articole publicate ca prim-autor (Anechitei-Deacu et al., 2018a și b). Capitolele 1 și 2 prezintă, între altele, rezultate din articole publicate în calitate de co-autor (del Valle et al., 2016; Karátson et al., 2016; Timar-Gabor et al., 2017). Capitolul 1 introduce concepte de bază în datarea prin luminescență stimulată optic (OSL). Capitolul 2 este bazat în principal pe studiul literaturii și prezintă noțiunile necesare înțelegerii studiilor prezentate în continuare. Problema vârstelor SAR-OSL și a dozelor echivalente subestimate este discutată alături de alte limitări raportate ca urmare a aplicării datării prin OSL folosind protocolul SAR pentru cuarț fin (4-11  $\mu\text{m}$ ) și grosier (63-90  $\mu\text{m}$ ) extras din aceleași probe. Capitolul 3 prezintă investigații luminescente aplicate pe cuarț fin și diverse fracțiuni de cuarț grosier (în intervalul 63-250  $\mu\text{m}$ ) extras din probe de eolianite carbonatice dintr-un sit din sud-vestul insulei Eivissa (Spania). Scopul acestui studiu este de a obține informații cu privire la discrepanțele observate între granulele de cuarț fin și grosier (Timar-Gabor et al., 2017). Capitolul 4 prezintă investigații SAR-OSL efectuate folosind alicote (formate din granule multiple) și granule individuale de cuarț. Investigațiile au fost efectuate pe cuarț grosier (180-250  $\mu\text{m}$ ) extras dintr-o probă prelevată din profilul de loess de la Roksolany (Ucraina) de sub nivelul unde tranziția Brunhes/Matuyama a fost identificată anterior. Scopul acestui studiu este de a investiga gradul de corespondență dintre semnalul OSL natural și nivelul de saturație a semnalului OSL generat prin iradiere în laborator pentru o probă ‘infinit’ de veche (din perspectiva datării prin OSL folosind cuarț). La finalul acestei teze sunt rezumate concluziile.

# 1 Concepte de bază în datarea prin luminescență stimulată optic (OSL)

Datarea prin luminescență stimulată optic (OSL) implică stimularea semnalului folosind lumină cu o anumită lungime de undă (de obicei din domeniul vizibil al spectrului electromagnetic) și măsurarea unui semnal luminescent cu o lungime de undă mai mică. Tehnica de datare prin OSL a fost dezvoltată și aplicată pentru prima dată pe cuarț din probe sedimentare de către Huntley et al. (1985) și reprezintă metoda cel mai des utilizată pentru obținerea de vârste pentru o mare varietate de probe sedimentare.

## 1.1. Principiile datării prin luminescență stimulată optic

Momentul datat prin luminescență reprezintă ultima expunere a sedimentelor la lumină (momentul de resetare a semnalului). Absorbția de radiație ionizantă (provenind de la  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ , progeniturile acestora și  $^{40}\text{K}$ , și de asemenea de la radiația cosmică) rezultă în producerea de sarcini libere (electroni și goluri) în structura cristalină a mineralului; o parte dintre acestea pot fi acumulate în anumite defecte existente în cristal, ceea ce duce la formarea unui semnal luminescent latent. Când mineralul este expus la lumină, electronii capturați în capcane absorb suficientă energie pentru a fi eliberați și astfel semnalul luminescent este resetat la zero. Dacă semnalul acumulat de minerale de la ultima expunere la lumină este stimulat în laborator, acesta poate fi măsurat și doză acumulată de mineral pe perioada îngropării poate și determinată ca o doză echivalentă ( $D_e$ )

Dacă atât doza echivalentă cât și debitul dozei au fost determinate, vârsta OSL poate fi calculată cu următoarea formulă:

$$\text{Vârsta (ka)} = \frac{\text{doza echivalentă (Gy)}}{\text{debitul dozei } \left(\frac{\text{Gy}}{\text{ka}}\right)} \quad (1.1)$$

## 1.2. Mecanismul de producere a luminescenței stimulată optic

Cel mai simplu model prin care poate fi explicat mecanismul de producere a luminescenței stimulate optic în cuarț (Aitken, 1998) se bazează pe un singur tip de capcană de electroni și un singur tip de capcană de goluri (centru de recombinare). Pe durata interacțiunii cristalului cu radiația ionizantă, electronii din banda de valență sunt expuși unei cantități suficiente de energie astfel încât să poată avea loc tranziția acestora din banda de valență în banda de conducție. În urma acestei tranziții, în locul electronului rămâne un gol în banda e valență; golurile pot fi capturate în defecte cu sarcină negativă, acționând apoi ca centri de recombinare. Pentru că electronii nu pot fi acumulați în banda de conducție, aceștia



se vor întoarce în banda de valență sau vor fi capturați în anumite defecte din structura cristalului. Prin expunerea cristalului la un flux de energie, electronii capturați vor fi eliberați în banda de conducție de unde o parte vor fi recapturați și o parte se vor recombină cu golurile capturate în centrul de recombinare. Dacă centrul de recombinare este radiativ, un foton va fi emis ca urmare a acestei recombinații. Dacă energia de stimulare este sub formă de lumină, emisia de fotoni se numește luminescență stimulată optic (OSL).

### 1.3. Protocolul uni-alicotă regenerativ (SAR)

O secvență tipică de măsurare folosind protocolul SAR (Murray și Wintle, 2000, 2003; Wintle și Murray, 2006) este prezentată în **Tabelul 1.1**. O curbă de creștere este construită pentru o alicotă de cuarț folosind semnalele luminescente corectate pentru sensibilitate ( $L_x/T_x$ ) obținute pentru diferite doze regenerative date în laborator. Doza echivalentă ( $D_e$ ) se determină prin interpolarea semnalului natural corectat pentru sensibilitate ( $L_n/T_n$ ) pe această curbă de creștere SAR.

**Tabel 1.1.** Secvență SAR generalizată pentru măsurarea cuarțului.

	<b>Tratament</b>
1	Iradieare ( $D_i$ ) <sup>a</sup>
2	Tratament termic (160-300 °C pentru 10 s)
3	Stimulare optică <sup>b</sup> pentru x secunde la 125 °C ( $L_x$ )
4	Iradieare cu doză test ( $D_t$ )
5	Încălzire la $T <$ temperatura de la punctul numărul 2
6	Stimulare optică pentru x secunde la 125 °C ( $T_x$ )
7	Stimulare optică 40 s la $T >$ temperatura de la punctual 2
8	Înapoi la punctul 1

<sup>a</sup> Pe durata primului ciclu SAR, când se măsoară semnalul natural,  $i = n$  și  $D_n = 0$  Gy.

<sup>b</sup> Timpul de stimulare variază în funcție de intensitatea și lungimea de undă a lumini cu care se efectuează stimularea.

Evaluarea protocolului SAR ca metodă adecvată pentru determinarea dozei echivalente pentru fiecare probă investigată se face prin aplicarea mai multor teste (testul de repetare a dozei, testul de recuperare a semnalului OSL, testul de recuperare a dozei și testul de verificare a dependenței dozei echivalente de tratamentul termic folosit). Testul de repetare a dozei verifică dacă modificările de sensibilitate apărute pe durata ciclurilor SAR sunt corectate cu acuratețe. Testul de recuperare a semnalului OSL examinează dacă transferul

termic de sarcină de la un ciclu SAR la altul este semnificativ. Testul de verificare a dependenței dozei echivalente de tratamentul termic folosit oferă informații asupra stabilității termice a semnalului OSL folosit pentru determinarea dozei echivalente. Testul de repetare a dozei verifică dacă o doză cunoscută, dată în laborator poate fi determinată cu acuratețe folosind protocolul SAR; acesta este cel mai robust test de evaluare a protocolului SAR. Contaminarea probelor de cuarț cu minerale de feldspat este verificată folosind răspunsul luminescent la o doză regenerativă, obținut în urma stimulării în infraroșu (IR) (la 60 °C) (testul de stimulare a semnalului în IR; Duller, 2003)

#### **1.4. Prepararea probelor**

Prepararea probelor pentru investigații luminescente a fost efectuată în laborator sub lumină roșie de mică putere pentru a evita orice pierdere a semnalului luminescent de interes. Procedurile convenționale de extragere a cuarțului din probe sedimentare (Aitken, 1985; Lang et al., 1996; Frechen et al., 1996) includ tratamente cu diverși acizi, sitări, separări pe baza densității, separări pe baza legii lui Stokes și centrifugări în apă distilată.

#### **1.5. Aparatura**

Toate măsurătorile de luminescență stimulată optic au fost efectuate folosind cititoare automate de luminescență TL/OSL Risø DA-20 (Bøtter-Jensen et al., 2010).

## **2 Evaluarea protocolului uni-alicota regenerativ (SAR) ca metodă adecvată pentru determinarea dozei echivalente**

### **2.1. Introducere**

Dezvoltarea protocolului uni-alicotă regenerativ (SAR) (Wintle și Murray, 2000) în urmă cu aproape două decenii a revoluționat datarea prin luminescență permițând obținerea unui nivel ridicat de precizie în estimările de doză echivalentă ( $D_e$ ), în general cu erori standard <5%. Totuși, pentru probele pentru care nu există metode independente de control cronologic, acuratețea vârstelor OSL obținute este discutabilă chiar dacă probele investigate au trecut testele de rutină ale protocolului SAR.

### **2.2. Validarea vârstelor OSL**

Există un număr de metode de datare a căror interval de aplicabilitate se suprapune peste intervalul de vârstă al tehnicilor de datare prin luminescență. Cu toate acestea, validarea vârstelor OSL folosind metode independente de control cronologic este îngreunată de lipsa metodelor care pot stabili o vârstă pentru faza de depunere a sedimentelor. O altă metodă de control cronologic o reprezintă corelarea cu ciclurile glaciari-interglaciari înregistrate în arhivele paleoclimatice globale și care au fost încadrate cronologic pe baza corelării diversilor proxy ai climei cu variațiile orbitale ale Pământului. Pentru depozitele de loess-paleosol, care sunt datate în mod extensiv prin tehnicile de datare prin luminescență, identificarea paleosolului asociat cu Stadiul Izotopic Marin (MIS) 5 (71-130 ka; Lisiecki și Raymo, 2005) reprezintă, de asemenea, o modalitate de control cronologic. Sedimentele prelevate de sub acest strat de paleosol (format pe durata ultimei perioade interglaciare) ar trebui să rezulte în vârste OSL mai mari de ~130 ka.

#### **2.2.1. Studii care raportează vârste OSL în concordanță cu datele obținute folosind metode independente de control cronologic**

Există o serie de studii care raportează vârste OSL obținute folosind cuarț și care corespund cu datele obținute folosind metode independente de control cronologic până la ultima perioadă interglaciară (Eemian, ~130-116 ka; Shackleton (2000)) și chiar pentru probe mai bătrâne (de exemplu, Murray și Olley, 2002; Murray et al., 2008; Pawley et al., 2008).

## 2.3. Problema subestimării vîrstelor OSL

### 2.3.1. Caracteristicile de saturație a semnalului OSL

Limita maximă pentru datare folosind componenta rapidă (partea inițială a semnalului stimulat) a semnalului OSL emis de cuarț este dată de doza la care semnalul OSL atinge nivelul de saturație. În plus, această limită variază în funcție de magnitudinea debitului dozei din natură, cronologiile OSL obținute pentru depozite sedimentare cu debite de doză reduse extinzându-se mai mult în timp.

Considerând că un singur tip de capcană de electroni/ centru de recombinare este responsabil pentru producerea fenomenului de luminescență stimulată optic folosind cuarț, creșterea semnalului OSL cu doza se așteaptă să fie descrisă matematic de o funcție exponențială de saturație (Aitken, 1998) (Eq. (2.1)). Astfel de curbe de creștere a semnalului OSL au fost obținute folosind componenta rapidă a semnalului emis de granule grosiere de cuarț (>63 μm), fiind raportate caracteristici de saturație (denumite  $D_0$ ) cu valori între 55 și 190 Gy (vezi Wintle și Murray, 2006). Dacă creșterea semnalului cu doza poate fi reprezentată matematic folosind o funcție exponențială de saturație, o limită maxima de  $2 \times D_0$  este recomandată pentru obținerea de valori precise pentru dozele echivalente (Wintle și Murray, 2006). Limita de  $2 \times D_0$  corespunde la 86% din nivelul de saturație, așa cum rezultă din substituirea lui  $D$  cu  $2D_0$  în Eq. 2.1. Dozele echivalente cu valori situate dincolo de această limită vor fi afectate de erori largi și asimetrice.

$$I(D) = I_0 \cdot (1 - \exp(-D/D_0)) \quad (2.1)$$

unde  $I$  este semnalul OSL măsurat pentru o doză  $D$ ,  $I_0$  este intensitatea maximă a semnalului OSL iar  $D_0$  este doza care caracterizează curbura (denumită și doză caracteristică).

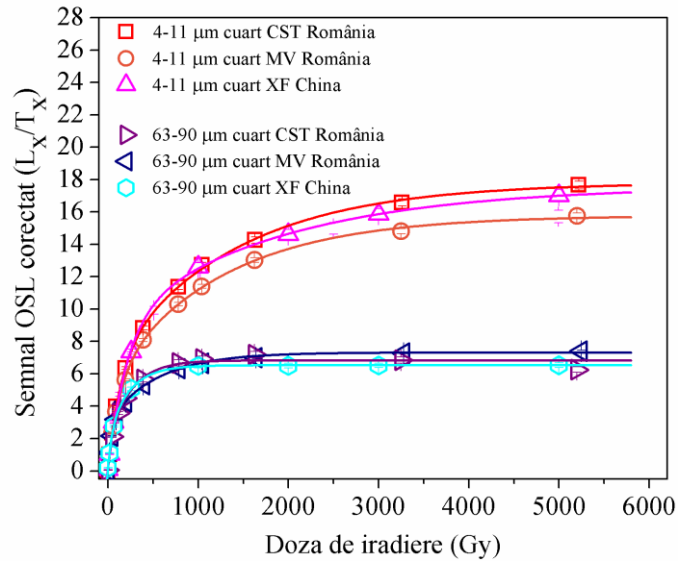
Totuși, multe studii publicate în ultimii ani au arătat necesitatea unei componente adiționale pentru descrierea matematică a creșterii semnalului OSL în regiunea dozelor mari (>~100 Gy). Deși inițial aceasta a fost raportată ca fiind o componentă liniară (Roberts și Duller, 2004, Li et al., 2015, Buylaert et al., 2008, Timar et al., 2010), s-a arătat ulterior că reprezintă de fapt aproximația unei alte funcții exponențiale de saturație în cazul unui interval restrâns (Lowick et al., 2010b).

### **2.3.2. Acuratețea dozelor echivalente obținute folosind cuarț atunci când descrierea matematică a creșterii semnalului OSL necesită mai mult de o componentă**

Necesitatea unei componente secunde pentru descrierea matematică a creșterii semnalului OSL în regiunea dozelor mari (>100 Gy) nu este complet înțeleasă. Teoretic, o astfel de creștere a semnalului OSL ar trebui să permită determinarea de doze echivalente mai mari. Deoarece multe studii au raportat subestimări ale vârstelor OSL obținute pentru probe cu doze echivalente >100-200 Gy (de exemplu, Murray et al., 2007; Lai, 2010; Lowick et al., 2010a, Lowick și Preusser, 2011), s-a sugerat ca dozele echivalente determinate din regiunea curbei de creștere care este descrisă de cea de-a doua componentă să fie tratate cu prudență atunci când nu este posibilă compararea vârstelor OSL cu date rezultate din metode independente de control cronologic.

### **2.3.3. Importanța dimensiunii granulelor de cuarț – identificarea unor probleme adiționale când două fracțiuni de cuarț sunt folosite pentru investigații OSL**

Alegerea fracțiunii de cuarț pentru investigații luminescente este condiționată de fracțiunea dominantă din unitatea sedimentară investigată și, în mod uzual, investigațiile se efectuează pe o singură fracțiune. Când două fracțiuni de cuarț (4-11 și 63-90  $\mu\text{m}$ ) au fost extrase din probe de loess din sud-estul Europei și din China, o serie de rezultate discrepante au fost raportate (Timar-Gabor et al., 2017). Acestea includ subestimarea mai pronunțată a vârstelor OSL pentru cuarț fin (4-11  $\mu\text{m}$ ) comparativ cu cele pentru cuarț grosier (63-90  $\mu\text{m}$ ), precum și vârste OSL și dozele echivalente asociate acestora sistematic mai mari pentru fracțiunea grosieră de cuarț decât cele pentru fracțiunea fină pentru vârste  $>\sim 40$  ka ( $D_e$ -uri  $>\sim 100-200$  Gy) (Timar et al., 2010; Timar-Gabor et al., 2011; Timar-Gabor et al., 2012; Timar-Gabor și Wintle, 2013; Constantin et al., 2014; Constantin et al., 2015; Timar-Gabor et al., 2015a; Timar-Gabor et al., 2017). Se consideră că dozele echivalente mai mici obținute folosind cuarț fin comparativ cu cele pentru cuarț grosier sunt rezultatul a două probleme. Prima rezidă în interpolarea semnalului OSL natural (corectat pentru sensibilitate) emis de cele două fracțiuni de cuarț pe curbe SAR de creștere a semnalului OSL care deviază una față de cealaltă pentru doze  $>\sim 100$  Gy, semnalul emis de fracțiunea fină crescând la doze mult mai mari (**Fig. 2.1**); apoi, faptul că în cazul semnalului OSL generat în laborator curba SAR crește până la doze mai mari decât curba de creștere a semnalului OSL în natură, această diferență fiind mai pronunțată în cazul cuarțului fin.



**Fig. 2.1.** Curbe de creștere a semnalului OSL obținute folosind protocolul SAR pentru cuarț fin (4-11 μm) și grosier (63-90 μm) extras din probe de loess din România și China. Din Timar-Gabor et al. (2017) (scara logaritmică a fost modificată în scară liniară).

## 2.4. Concluzii

În prezent, protocolul SAR reprezintă cea mai robustă și precisă procedură disponibilă pentru determinarea dozei echivalente. Cu toate acestea, multe studii SAR-OSL obținute în ultimii ani pentru diferite fracțiuni de cuarț provenind din diferite contexte geologice au raportat subestimări ale vârstelor mai mari de 40 ka și care corespund unor doze echivalente >100-200 Gy. Investigațiile SAR-OSL folosind cuarț fin (4-11 μm) și grosier (63-90 μm) extras din probe de loess au evidențiat și alte probleme; acestea includ caracteristici diferite de saturație ale curbelor de creștere a semnalului OSL pentru cele două fracțiuni de cuarț, diferențe între curba naturală și curba construită în laborator pentru ambele fracțiuni de cuarț și, ca o consecință a acestor diferențe, discrepanțele între vârstelor obținute pentru cuarț fin și cuarț grosier, precum și subestimarea mai pronunțată în cazul cuarțului fin. Mecanismele responsabile pentru aceste rezultate experimentale nu sunt încă cunoscute, în ciuda unui număr mare de studii care au avut ca scop investigarea acestor probleme.

### **3 Evaluarea limitei maxime a datării prin luminescență stimulată optic (OSL) folosind protocolul SAR pentru cuarț de diferite fracțiuni granulometrice – Anechitei-Deacu et al. (2018a)**

#### **3.1. Introducere**

Acest studiu a avut ca scop obținerea de noi informații privind posibilele procese care stau la baza rezultatelor discrepante obținute pentru cuarț fin (4-11  $\mu\text{m}$ ) și grosier (63-90  $\mu\text{m}$ ) extras din probe de loess din România, Serbia și China (descrise anterior) prin investigarea unor probe care conțin cuarț cu o origine geologică diferită, dintr-un mediu depozitional diferit și care sunt caracterizate de o doză anuală mai mică decât loessul, mai exact  $<1 \text{ Gy/ka}$  (Fornós et al., 2009). Investigațiile au fost efectuate folosind cuarț fin (4-11  $\mu\text{m}$ ) și grosier (63-90, 90-125, 125-180 și 180-250  $\mu\text{m}$ ) extras din eolianite cu conținut ridicat de carbonați prelevate dintr-un sit din Eivissa (Insulele Baleare); comparăm, de asemenea, proprietățile luminescente ale cuarțului extras din aceste probe cu cele ale cuarțului extras dintr-o probă de loess din secțiunea Xifeng din China (investigată anterior de Timar-Gabor et al., 2017).

#### **3.2. Materiale și metode**

##### **3.2.1. Situl investigat**

Insula Eivissa este cea mai vestică și a treia cea mai mare insulă (571  $\text{km}^2$ ) a Arhipelagului Balearic, fiind localizată în partea de sud-vest a Mării Mediterane. Secțiunea de coastă de la Cala Bassa, localizată în partea de sud-vest a insulei, a fost investigată în acest studiu.

##### **3.2.2. Probe și facilități analitice**

Cele trei probe de eolianite (M#6#, M#9#, M#11#) colectate din profilul de la Cala Bassa au fost prelucrate pentru a extrage cuarț fin (4-11  $\mu\text{m}$ ) și patru fracțiuni de cuarț grosier (63-90  $\mu\text{m}$ , 90-125  $\mu\text{m}$ , 125-180  $\mu\text{m}$  și 180-250  $\mu\text{m}$ ). Toate investigațiile luminescente au fost efectuate folosind un cititor de luminescență Risø TL/OSL-DA-20 (Bøtter-Jensen et al., 2010). Dozele anuale au fost determinate pe baza măsurătorilor de spectrometrie gama de înaltă rezoluție; informațiile relevante pentru determinarea dozelor anuale se regăsesc în **Tabelul 3.1.**

**Tabel 3.1.** Dozele echivalente ( $D_e$ ), măsurătorile de dozimetrie și vârstele OSL. Datele de luminescență și dozimetrie sunt prezentate cu erorile statistice; erorile indicate alături de vârstele OSL reprezintă erorile totale. Toate erorile corespund la  $1\sigma$ .

Codul probei	Fracțiunea ( $\mu\text{m}$ )	Umiditatea (%)	$D_e$ (Gy)	U-Ra (Bq/kg)	Th (Bq/kg)	K (Bq/kg)	Eroarea statistică totală (%)	Eroarea sistematică totală (%)	Debitul total al dozei (Gy/ka)	Vârsta (ka)	Vârsta medie (ka)
M#11#	4-11	4	133±2 $n=8$	16.2±0.7	2.0±0.6	19.3±3.5	3.4	9.9	0.73±0.02	182±19	172±12
	63-90		107±4 $n=8$				4.8	6.2	0.61±0.02	176±14	
	90-125		103±5 $n=11$				5.7	6.3	0.60±0.02	172±15	
	125-180		107±6 $n=10$				6.3	6.3	0.59±0.02	180±16	
	180-250		91±5 $n=11$				6.2	6.3	0.59±0.02	154±14	
M#6#	4-11	4	175±2 $n=8$	16.0±0.6	2.0±0.5	54.9±3.0	2.6	9.0	0.80±0.02	220±21	236±15
	63-90		165±4 $n=10$				3.3	5.7	0.67±0.02	247±16	
	90-125		155±9 $n=9$				6.2	5.7	0.66±0.01	237±20	
	125-180		175±7 $n=10$				4.6	5.7	0.65±0.01	270±20	
	180-250		137±6 $n=8$				4.9	5.7	0.65±0.01	212±16	
M#9#	4-11	2	179±2 $n=8$	16.5±0.2	2.7±0.5	24.2±3.1	2.4	10.1	0.73±0.02	244±25	250±16
	63-90		139±6 $n=12$				4.8	5.7	0.60±0.01	232±17	
	90-125		146±5 $n=10$				4.0	5.7	0.59±0.01	248±17	
	125-180		148±5 $n=10$				4.0	5.7	0.58±0.01	253±18	
	180-250		161±7 $n=10$				4.8	5.7	0.58±0.01	277±21	

$n$  indică numărul de alicote acceptate.

Concentrațiile de radionuclizi au fost determinate folosind măsurători prin spectrometrie gama de înaltă rezoluție și au fost convertite în debite de doză folosind factorii de conversie publicați de Adamiec și Aitken (1998). Contribuția radiației cosmice a fost estimată pe baza formulelor publicate de Prescott și Hutton (1994).

Estimarea conținutului de apă s-a făcut pe baza diferenței dintre masa probei in situ și masa uscată a probei. O valoare medie a umidității pentru perioada în care sedimentul a fost îngropat a fost calculată pentru fiecare probă luând în considerare o eroare relativă de 25%.

Factorii de corecție pentru atenuarea radiațiilor beta și decapare:  $0.940 \pm 0.047$ ,  $0.900 \pm 0.045$ ,  $0.880 \pm 0.044$ ,  $0.870 \pm 0.044$  pentru fracțiunile 63-90  $\mu\text{m}$ , 90-125  $\mu\text{m}$ , 125-180  $\mu\text{m}$ , 180-250  $\mu\text{m}$ , respectiv; factorul de eficiență alfa:  $0.04 \pm 0.02$ .

Debitul total al dozei include contribuția radiațiilor alfa, beta și gama, precum și o contribuție de la radiațiile cosmice; o contribuție internă de 0.01 Gy/ka a fost luată în considerare pentru fracțiunea grosieră (Vandenberghet et al., 2008).



### 3.3. Rezultate

#### 3.3.1. Caracteristicile luminescente

Semnalele luminescente obținute prin stimulare optică pentru aceste probe de cuarț (atât fin cât și grosier) sunt caracterizate de o descreștere rapidă pe durata stimulării, curbele de descreștere a semnalului fiind aproape identice cu cele obținute pentru cuarțul de calibrare măsurat folosind același echipament. Semnalele luminescente modulate liniar au fost de asemenea examinate, confirmând că semnalele OSL emise de aceste probe de cuarț sunt dominate de componenta OSL cu descreștere rapidă.

Măsurătorile de luminescență au fost efectuate folosind protocolul SAR (Murray și Wintle, 2000). În ceea ce privește testele de rutină ale protocolului SAR, foarte puține alicote (mai puțin de 5%) au fost repinse pe baza rezultatelor obținute la testul de repetare a dozei; nici o alicotă nu a fost eliminată din cauza contaminării cu feldspați iar rezultatele pentru testul de recuperare a semnalului OSL nu au depășit 0.4% din valoarea semnalului natural. Testul de evaluare a dependenței dozei echivalente de tratamentul termic, precum și testul de recuperare a dozei au fost aplicate pentru cuarț fin (4-11  $\mu\text{m}$ ) și grosier (63-90  $\mu\text{m}$ ) extras din aceste probe.

##### 3.3.1.1. Stabilitatea termică a semnalului OSL

Pentru a evalua stabilitatea termică a semnalului OSL măsurat în primele 0.308 s de stimulare, seturi de date au fost obținute folosind semnalul OSL măsurat după preîncălziri la diferite temperaturi (menținute 10 s); valorile obținute pentru derivata funcției de gradul I indică faptul că originea componentei rapide a semnalului OSL pentru fracțiunea fină (4-11  $\mu\text{m}$ ) și cea grosieră (63-90  $\mu\text{m}$ ) de cuarț din proba M#6# corespunde unei capcane care are rata maximă de golire la o temperatură de cel puțin 300°C. Stabilitatea termică a semnalului OSL a fost mai departe testată pentru cuarț grosier (63-90  $\mu\text{m}$ ) din proba M#11# folosind metoda descreșterii izotermice a semnalului OSL, descrisă de Timar-Gabor et al. (2017); timpul de viață a capcanei dozimetrice pentru această probă este de aproximativ 69 Ma la 20°C, indicând că instabilitatea termică nu reprezintă o problemă în datarea folosind cuarț extras din aceste probe și că semnalul OSL ar trebui să fie suficient de stabil pentru a data probe de până la 1 Ma.

#### 3.3.2. Dozele echivalente și vârstele OSL

Dozele echivalente au fost determinate aplicând protocolul SAR pentru 8-12 alicote, atât în cazul cuarțului fin cât și în cazul fracțiunilor grosiere de cuarț. Valorile medii obținute pentru dozele echivalente sunt prezentate în **Tabelul 3.1** alături de vârstele OSL. Vârstele obținute pentru diversele fracțiuni de cuarț investigate corespund în limitele de eroare, iar vârstele medii calculate pentru fiecare probă (Aitken, 1985) sunt prezentate în **Tabelul 3.1**. O vârstă de  $172 \pm 12$  ka a fost

obținută pentru proba din partea superioară a profilului, iar vârste de  $236 \pm 15$  ka și  $250 \pm 16$  ka au fost determinate pentru probele din unitățile inferioare, la distanță de 4-5 m. Concordanța obținută între vârstele pentru cuarț fin și grosier pentru acest interval de timp contrastează cu rezultatele obținute pentru loess din estul Europei (vezi **Secțiunea 1.1**). Totuși, este important de observat că dozele echivalente pentru probele de eolianite sunt destul de mici ( $<200$  Gy), datorită debitului mic de doză caracteristic pentru cuarțul din acest tip de material sedimentar.

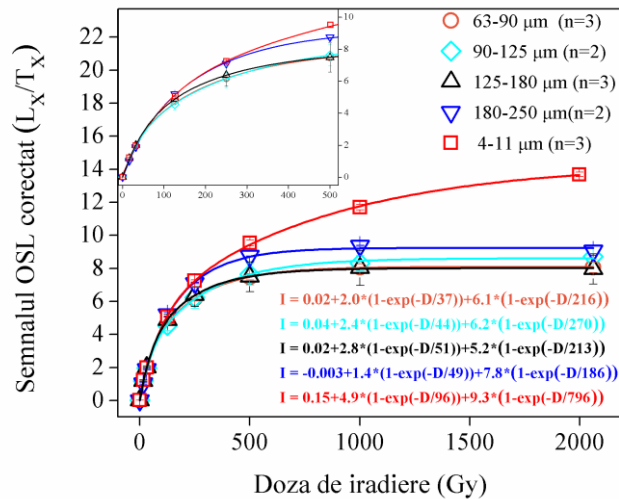
### 3.3.3. Curbe de creștere a semnalului OSL construite în laborator până la doze mari

Așa cum a fost discutat în **Secțiunea 1.1**, non-concordanța dintre vârstele obținute pentru cuarț fin și grosier extras din probe de loess poate fi rezultatul diferenței dintre curbele de creștere a semnalului OSL pentru cele două fracțiuni de cuarț în regiunea dozelor mari. În acest studiu au fost construite curbe de creștere pentru cinci fracțiuni de cuarț extrase din proba M#6# (**Fig. 3.1**). Curbele au fost descrise matematic folosind suma a două funcții exponențiale de saturație de forma:

$$I(D) = I_0 + A*(1 - \exp(-D/D_{01})) + B*(1 - \exp(-D/D_{02}))$$

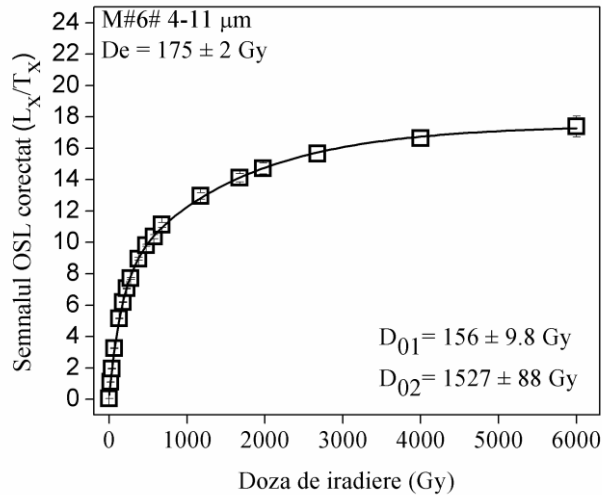
unde  $I$  – intensitatea semnalului OSL care corecpond unei anumite doze,  $D$ ;  $I_0$ - semnal luminescent rezidual;  $A$ ,  $B$  – amplitudinea celor două componente exponențiale;  $D_{01}$ ,  $D_{02}$ - dozele care caracterizează curbura.

Moduri diferite de creștere au fost observat pentru semnalul OSL emis de fracțiunea fină, respectiv cea grosieră de cuarț. Semnalul generat în laborator pentru granulele grosiere de cuarț atinge 86% din nivelul de saturație (echivalent cu limita de  $2 \times D_0$  pentru o singură funcție exponențială de saturație) (Wintle și Murray, 2006) la doze de  $\sim 350$  Gy, în timp ce pentru granulele fine de cuarț semnalul OSL generat în laborator ajunge la  $\sim 86\%$  din nivelul de saturație la doze de  $\sim 2000$  Gy. Astfel, curbele de creștere a semnalului OSL pentru cuarț extras din probe de eolianite sunt similare cu cele obținute pentru cuarț din probe de loess din Europa de Est și China (Timar-Gabor et al., 2017).

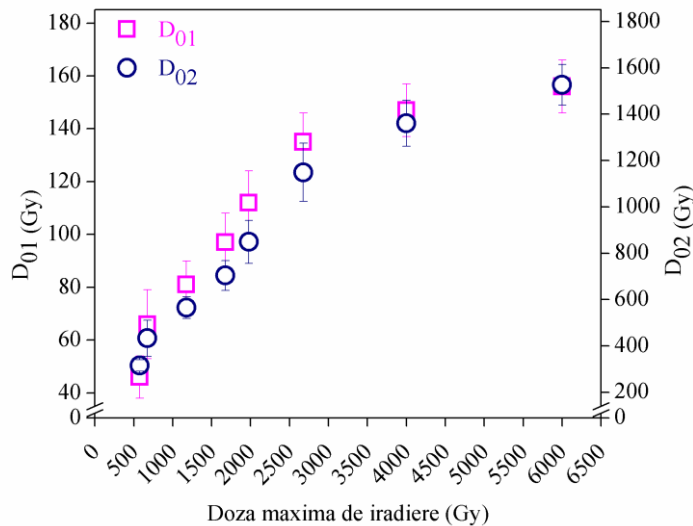


**Fig. 3.1.** Curbe de creștere a semnalului OSL construite până la doze de 2000 Gy folosind protocolul SAR pentru alicote de cuarț de diverse fracțiuni (4-11, 63-90, 90-125, 125-180 și 180-250  $\mu\text{m}$ ) din proba M#6#. Inserția prezintă o detaliere a regiunii de până la 500 Gy. Numărul de alicote folosit pentru măsurători pentru fiecare fracțiune de cuarț și funcțiile folosite pentru descrierea matematică a curbelor sunt de asemenea indicate.

Așa cum poate fi observat în **Fig. 3.1**, semnalul OSL pentru fracțiunea fină de cuarț nu este în saturație la 2000 Gy; astfel, o curbă de creștere a fost construită până la 6000 Gy (**Fig. 3.2**). Valorile calculate pentru dozele caracteristice ( $D_{01}$  și  $D_{02}$ ) pentru acest set de date sunt aproape duble comparativ cu cele calculate pentru curba de creștere construită până la 2000 Gy (**Fig. 3.1**). Folosind datele din **Fig. 3.2**, dar restricționând numărul de doze folosite în construirea curbei la primele unsprezece și adăugând apoi progresiv încă un punct în analizele ulterioare a permis examinarea efectului dozei maxime folosite în construirea curbei de creștere asupra valorilor obținute pentru dozele caracteristice (**Fig. 3.3**). Rezultatele obținute arată că pentru a calcula valori reprezentative pentru dozele caracteristice ( $D_{01}$  și  $D_{02}$ ) este necesar să se construiască curba de creștere până la doze suficient de mari astfel încât semnalul OSL să fie în saturație. Răspunsul luminescent al cuarțului fin și al celui grosier este similar până la doze de ~200 Gy (inserție în **Fig. 3.1**), în ciuda unui număr suboptim de puncte pentru o descriere statistică a setului de date; dozele echivalente pentru aceste probe au fost derivate din această regiune a curbei de creștere (până la ~200 Gy), rezultând în vârste similare pentru diferitele fracțiuni de cuarț (fin și diferite fracțiuni grosiere).



**Fig. 3.2.** Curba medie de creștere a semnalului OSL construită până la 6000 Gy folosind protocolul SAR pentru 3 alicote de cuarț fin (4-11  $\mu\text{m}$ ) din proba M#6#.



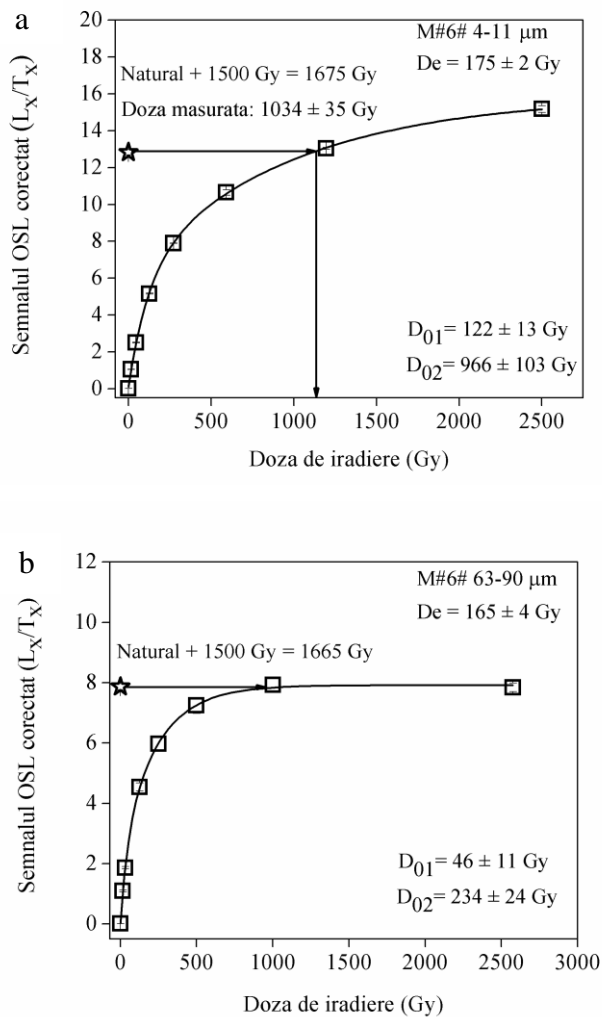
**Fig. 3.3.** Caracteristicile de saturație ( $D_{01}$ ,  $D_{02}$ ) obținute folosind datele prezentate în **Fig. 3.2**, calculate pentru valori crescătoare ale dozei maxime folosite pentru construirea curbei de creștere a semnalului.

### 3.3.4. Efectuarea de iradieri în laborator înainte de măsurarea semnalului OSL

#### 3.3.4.1. Cuarț extras din eolianite

Așa cum se poate observa în **Fig. 3.1**, curbele SAR de creștere a semnalului OSL pentru diversele fracțiuni grosiere de cuarț din proba M#6# sunt în saturație la 1000 Gy. Aceasta implică că iradierea în laborator cu o doză similară, de exemplu 1500 Gy, peste doza naturală a probei, ar trebui să rezulte într-o valoare a semnalului luminescent corectat pentru sensibilitate, notat cu  $L_n^*/T_n^*$ , care să fie la nivelul de saturație a curbei de creștere a semnalului OSL generat în laborator. Acesta nu este și cazul curbelor de creștere construite folosind fracțiunea fină de cuarț unde saturația are loc la doze de  $\sim 6000 \text{ Gy}$  (**Fig. 3.2**). Alicote de cuarț fin (4-11  $\mu\text{m}$ ) din proba

M#6# ( $D_e = 175 \pm 2$  Gy) au fost iradiate cu 1500 Gy peste doza naturală (**Fig. 3.4a**); răspunsul luminescent rezultat intersectează curba SAR de creștere construită ulterior, permițând determinarea unei doze echivalente aparente ( $1040 \pm 35$  Gy) care este semnificativ subestimată comparativ cu doza totală primită de probă. Aceste rezultate contrastează cu cele obținute pentru fracțiunea grosieră (63-90  $\mu\text{m}$ ) de cuarț din aceeași probă, pentru care răspunsul luminescent asociat dozei totale (doza naturală plus doza dată în laborator) este la nivelul de saturație a curbei SAR de creștere a semnalului OSL construite ulterior (**Fig. 3.4b**).

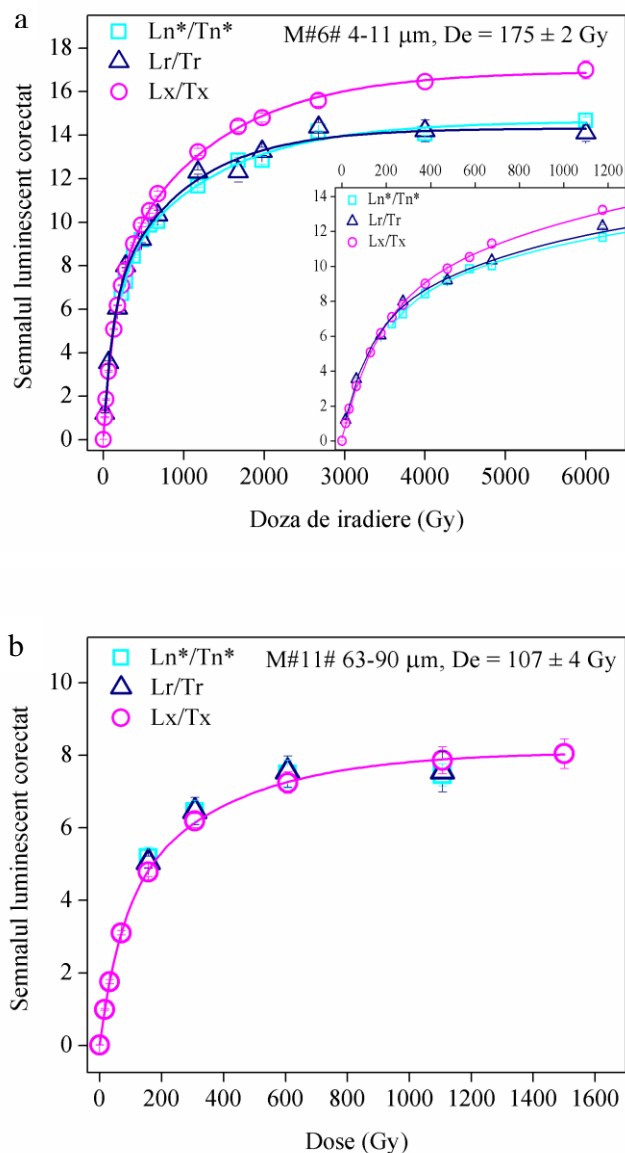


**Fig. 3.4.** Curbă medie ( $n=3$ ) de creștere a semnalului OSL construită după iradierea cu 1500 Gy peste doza naturală. Curba a fost construită folosind protocolul SAR. (a) Rezultatele obținute pentru cuarț fin (4-11  $\mu\text{m}$ ) din proba M#6#. (b) Rezultatele obținute pentru cuarț grosier (63-90  $\mu\text{m}$ ) din proba M#6#. Semnalul natural corectat pentru sensibilitate măsurat pentru doza naturală plus doza de 1500 Gy este reprezentat cu o linie orizontală care interpoalează curba de creștere.

Mai mult, alicote de cuarț fin (4-11  $\mu\text{m}$ ) din proba M#6# au fost iradiate în laborator cu doze de 50, 100, 200, 300, 400, 500, 1000, 1800, 2500, 3825 și 5825 Gy peste doza naturală. O curbă de creștere a semnalului OSL a fost construită folosind valorile  $L_n^*/T_n^*$  corespunzătoare fiecărei doze totale, unde  $n$  indică valoarea măsurată pentru doza naturală plus doza adăugată în laborator (**Fig. 3.5a**, pătrate).

Experimentul a fost repetat folosind alicote de cuarț grosier (63-90  $\mu\text{m}$ ) din proba M#11# ( $D_e = 107 \pm 4$  Gy). Doze de 50, 200, 500 și 1000 Gy au fost date în laborator peste doza naturală

acumulată de granulele de cuarț. Valorile  $L_n^*/T_n^*$  rezultate pentru fiecare doză sunt reprezentate în **Fig. 3.5b** (pătrate) în funcție de doza totală (doza naturală+doza adăugată). Dozele primite de probe în laborator peste doza naturală au fost selectate astfel încât doza totală să corespundă cu dozele folosite pentru a construi curbe SAR de creștere a semnalului OSL (măsurate folosind o secvență tipică SAR) (**Fig. 3.5a** și **b** pentru cuarț fin și grosier, cercuri).



**Fig. 3.5.** Valorile medii  $L_n^*/T_n^*$  reprezentate în funcție de doza echivalentă + plus doza adăugată în laborator, valorile medii  $L_r/T_r$  măsurate după ștergerea semnalului natural (similar testului de recuperare a dozei) și valorile medii  $L_x/T_x$  măsurate într-o secvență tipică SAR. (a) Date pentru fracțiunea fină de cuarț din proba M#6#. (b) Date pentru fracțiunea grosieră de cuarț din proba M#11#. Fiecare valoare măsurată pentru cuarț fin este media pentru 3-13 alicote, în timp ce pentru fracțiunea grosieră între 3-7 alicote au fost folosite pentru fiecare măsurătoare. Curbele de creștere au fost descrise matematic folosind suma a două funcții exponențiale de saturare. Inserția din **Fig 3.5.a** prezintă același set de date restrâns însă până la 1200 Gy (cu scopul de a oferi o imagine mai clară asupra regiunii dozelor mici).

A treia curbă de creștere a semnalului OSL a fost construită folosind valorile măsurate pentru doze date în laborator după resetarea semnalului natural prin expunerea alicotelor la lumină, mai specific, după două stimulări de 100 s cu lumină albastră la temperatura camerei, (separate de o pauză de 10 ks), la fel ca în testul de recuperare a dozei (Murray și Wintle, 2003); dozele de iradiere din acest experiment au fost egale cu dozele totale (doza naturală plus doza data în laborator) folosite în experimentele anterioare. Curba de creștere construită pentru fracțiunea fină de cuarț

folosind valorile  $L_r/T_r$ , unde  $L_r$  este răspunsul la doza dată după tratamentul descris mai sus este reprezentată în **Fig 3.5a** (triunghiuri). Acest set de date se suprapune peste cel obținut când diferite doze sunt date în laborator peste doza naturală a cuarțului ( $L_n^*/T_n^*$ ), dar ambele deviază față de curba SAR pentru doze mai mari de  $\sim 300$  Gy. Suma a două funcții exponențiale de saturație a fost folosită pentru descrierea matematică a acestor curbe de creștere a semnalului OSL. Pentru fracțiunea grosieră de cuarț din proba M#11#, setul de date  $L_r/T_r$  este reprezentat în **Fig 3.5b** (triunghiuri). Atât valorile  $L_r/T_r$  cât și valorile  $L_n^*/T_n^*$  se suprapun peste curba SAR de creștere a semnalului OSL. Curba SAR este descrisă matematic de suma a două funcții exponențiale de saturație. În cazul fracțiunii fine de cuarț, subestimarea celor două seturi de date comparativ cu curba SAR crește cu magnitudinea dozei.

#### 3.3.4.1.1. Testele de recuperare a dozei

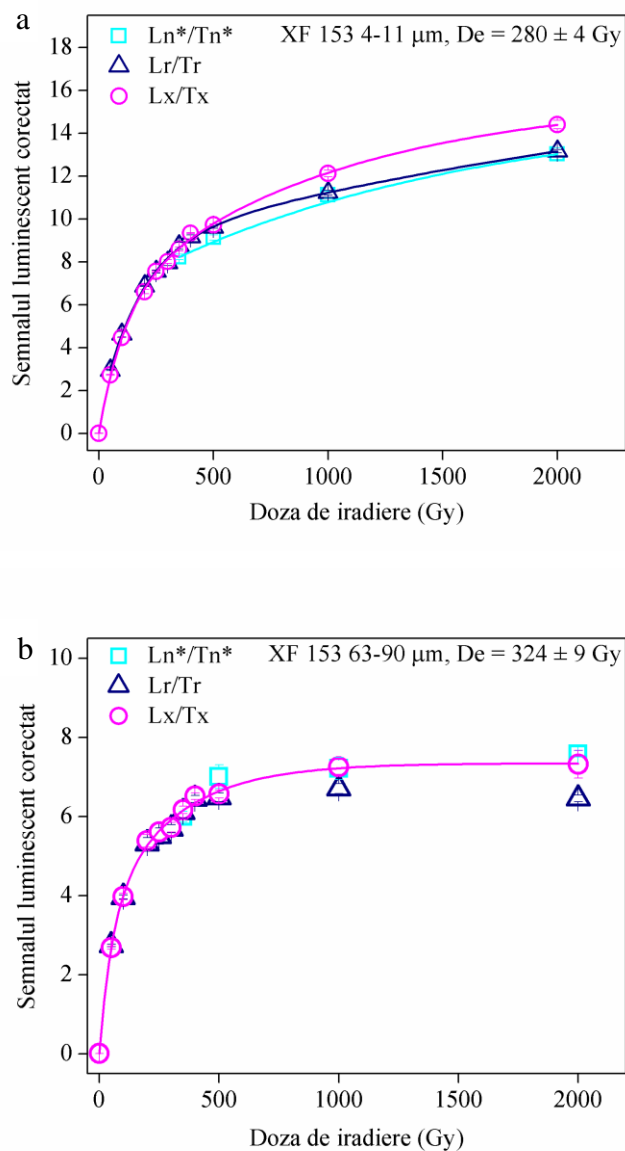
Pentru acele alicote de cuarț fin și grosier care au fost iradiate în laborator cu doze adiționale peste doza naturală au fost construite ulterior curbe de creștere a semnalului OSL folosind protocolul SAR și dozele echivalente care corespund la doza naturală plus dozele date în laborator au fost determinate. Valorile măsurate folosind cuarț fin pentru dozele totale de 225, 275 și 375 Gy sunt subestimate cu 9%, dar subestimarea crește la 50% pentru 2500 Gy. În ceea ce privește cuarțul grosier, valoarea măsurată pentru doza totală de 157 Gy este subestimată cu 6%, dar această subestimare crește la 60% pentru 1000 Gy.

Pentru fracțiunea grosieră de cuarț din proba M#11#, toate dozele de iradiere date după resetarea semnalului natural au fost măsurate folosind protocolul SAR. Valorile măsurate pentru aceste doze sunt foarte similare celor obținute pentru aceeași probă atunci când doze adiționale au fost date în laborator peste doza naturală. Aceste măsurători nu au fost efectuate și pentru fracțiunea fină de cuarț din proba M#6#.

#### 3.3.4.2. Cuarț extras din loess

Pentru a testa dacă devierea dependentă de doză observată când curba SAR de creștere a semnalului OSL este comparată cu cea construită folosind valorile  $L_n^*/T_n^*$  măsurate pentru doza naturală plus doze date în laborator, investigații similare celor efectuate în **Secțiunea 3.3.4.1** pentru cuarț extras din eolianite au fost efectuate și pentru cuarț fin (4-11  $\mu\text{m}$ ) și grosier (63-90  $\mu\text{m}$ ) din proba XF 153 prelevată din secțiunea Xifeng de loess-paleosol din China (Timar-Gabor et al., 2017). O comparație între valorile  $L_n^*/T_n^*$ ,  $L_r/T_r$  și  $L_x/T_x$  este redată în **Fig. 3.6a** și **b** pentru cuarț fin și grosier, respectiv. Ca în cazul cuarțului extras din eolianite (**Fig. 3.5**), valorile  $L_n^*/T_n^*$  obținute pentru doza naturală plus doze date în laborator folosind cuarț fin se suprapun cu valorile  $L_r/T_r$  obținute pentru doze date în laborator după ștergerea semnalului natural, dar ambele seturi de

date deviază față de valorile  $L_x/T_x$  măsurate folosind o secvență SAR tipică. Această deviere are loc la doze mai mari de 500 Gy și gradul de subestimare a valorilor  $L_n^*/T_n^*$  și  $L_r/T_r$  comparativ cu valorile  $L_x/T_x$  crește cu magnitudinea dozei de iradiere. Suma a două funcții exponențiale de saturație a fost folosită pentru descrierea matematică a acestor curbe de creștere a semnalului OSL. În ceea ce privește cuarțul grosier, devierea dintre curbele de creștere este nesemnificativă.



**Fig. 3.6.** Valorile medii  $L_n^*/T_n^*$  reprezentate în funcție de doză echivalentă plus doza adăugată în laborator, valorile medii  $L_r/T_r$  măsurate după ștergerea semnalului natural (similar testului de recuperare a dozei) și valorile medii  $L_x/T_x$  măsurate într-o secvență tipică SAR. (a) Date pentru fracțiunea fină de cuarț din proba XF 153. (b) Date pentru fracțiunea grosieră de cuarț din proba XF 153. Pentru ambele fracțiuni de cuarț, între 2-4 alicote au fost folosite pentru măsurători. Curbele de creștere au fost descrise matematic folosind suma a două funcții exponențiale de saturație.

### 3.3.4.2.1. Testele de recuperare a dozei

Dozele echivalente măsurate pentru proba de loess din China (XF 153) pentru diverse doze date în laborator peste doza naturală, atât pentru cuarț fin cât și pentru cuarț grosier, sunt afectate de o subestimare de ~10% chiar și pentru doze adiționale de 70 Gy pentru cuarțul fin și 26 Gy pentru cuarțul grosier (echivalentul unor doze totale de 350 Gy). Valorile măsurate pentru dozele date după resetarea semnalului natural folosind cuarț fin și grosier din aceeași probă sunt subestimate cu mai puțin de 10% până la doze de 500 Gy.



### 3.4. Discuții

Folosind protocolul SAR, vârstele obținute pentru cuarț fin (4-11  $\mu\text{m}$ ) și diverse fracțiuni de cuarț grosier (63-90, 90-125, 125-180, 180-250  $\mu\text{m}$ ) extras din probe de eolianite sunt în concordanță, ceea ce a permis calcularea unor vârste medii pentru aceste probe (vezi **Tabel 3.1**).

Curbele SAR de creștere a semnalului OSL pentru toate fracțiunile de cuarț investigate au fost descrise matematic folosind suma a două funcții exponențiale de saturație, semnalul OSL pentru cuarțul fin având o creștere diferită față de semnalul pentru cuarțul grosier (**Fig. 3.1**); același trend a fost observat și pentru cuarțul extras din probe de loess din România, Serbia și China (Timar-Gabor et al. 2015a; Timar-Gabor et al., 2017).

Semnalele OSL corectate pentru sensibilitate ( $L_n^*/T_n^*$ ) obținute pentru doza naturală plus diverse doze date în laborator folosind cuarț grosier (63–90  $\mu\text{m}$ ) dintr-o probă de eolianită se suprapun peste valorile  $L_x/T_x$  măsurate într-o curbă SAR tipică (**Fig. 3.5b**). Rezultate similare au fost obținute folosind cuarț grosier dintr-o probă de loess din China (XF 153) (**Fig. 3.6b**). Mai mult, când dozele au fost date după resetarea semnalului natural ca urmare a unei duble expuneri a probelor la lumină albastră, ca în cazul unui test tipic de recuperare a dozei (Murray și Wintle, 2003), răspunsul luminescent  $L_r/T_r$  coincide cu curba SAR (valorile  $L_x/T_x$ ); pentru cuarțul extras din proba de loess, valorile  $L_r/T_r$  sunt ușor subestimate în comparație cu valorile  $L_x/T_x$ . Aceste rezultate ar putea indica că o curbă SAR de creștere a semnalului OSL construită folosind cuarț grosier, deși descrisă matematic de două funcții exponențiale de saturație, ar putea fi mai adecvată pentru determinarea de doze echivalente decât o curbă construită folosind cuarț fin.

Valorile  $L_n^*/T_n^*$  obținute când doze adiționale sunt date în laborator peste doza naturală folosind cuarț fin (4–11  $\mu\text{m}$ ) extras atât din loess cât și din eolianite rezultă într-o curbă de creștere care nu atinge același nivel de saturație ca în cazul curbei SAR (valorile  $L_x/T_x$ ) (vezi **Fig. 3.5a** și **Fig. 3.6a**). Pentru cuarțul din eolianite, această subestimare este mai mica de 8% până la doze de ~600 Gy, dar crește la 15% într-un mod dependent de magnitudinea dozei de iradiere (**Fig. 3.5a**). În cazul cuarțului extras din loess, nivelul de subestimarea a valorilor  $L_n^*/T_n^*$  comparativ cu valorile  $L_x/T_x$  crește de la 4% pentru doza de 350 Gy la 10% pentru 2000 Gy. Când dozele sunt date în laborator după resetarea semnalului natural, curba de creștere construită din valorile  $L_r/T_r$  obținută folosind cuarț fin din probe de eolianite și loess deviază față de curba SAR construită din valorile  $L_x/T_x$  (vezi **Fig. 3.5a** și **Fig. 3.6a**). Pentru doze de până la 1200 Gy, subestimarea este mai mica de 10%, dar crește la 17% pentru doza de 6000 Gy în cazul cuarțului din proba de eolianită (**Fig. 3.5a**). Folosind cuarț din loess, această subestimare nu depășește 10% nici pentru doza de 2000 Gy, dar gradul de subestimare crește cu magnitudinea dozei de iradiere (**Fig. 3.6a**).

Metoda iradierii probelor de cuarț cu doze date în laborator peste doza naturală este similară metodei denumite “Australian slide method” folosită în studii de datare prin termoluminescență

(TL) (Prescott et al., 1993). Este interesant de observat că în studii de termoluminescență în care s-a folosit emisia albastră a cuarțului (90-125, 180-250  $\mu\text{m}$ ) (spre deosebire de emisia UV folosită în studiile de datare OSL) a fost de asemenea raportată o discrepanță similară între curbele de creștere a semnalului OSL (Prescott et al., 1993). În cazul acestor emisii, un răspuns anormal al cuarțului la doza de iradiere a fost raportat pentru regiunea dozelor mai mari de 300 Gy (Huntley și Prescott, 2001) pe baza discrepanței dintre curba de creștere construită folosind semnalul pentru diverse doze date în laborator plus doza naturală și curba de creștere a semnalului OSL regenerat. Cauza acestei observații este necunoscută.

### 3.5. Concluzii

Rezultatele obținute pentru probele de eolianite prelevate din situri localizate în vestul zonei mediterane confirmă faptul că discrepanța dintre curbele SAR de creștere a semnalului OSL observată pentru cuarț fin și grosier din probe de loess din România, Serbia și China nu este limitată la granulele de cuarț din loess și indică către un fenomen mai răspândit. Pentru doze de până la ~200 Gy, curbele SAR de creștere a semnalului OSL pentru cele două fracțiuni de cuarț se suprapun. Mai mult, vârstele OSL obținute pentru doze echivalente de până la 170 Gy folosind diverse fracțiuni de cuarț sunt în concordanță. Această concordanță dintre vârstele OSL implică faptul că protocolul SAR poate fi aplicat pentru oricare fracțiune de cuarț din aceste probe pentru a obține vârste de până la ~250 ka.

Pe baza devierii dependente de doză a curbei SAR de creștere a semnalului OSL față de curba construită folosind valorile  $L_n^*/T_n^*$  (măsurate pentru doza naturală + doze date în laborator) și cea construită folosind valorile  $L_T/T_T$  (măsurate pentru doze date în laborator după ștergerea semnalului natural), cuarțul fin (4-11  $\mu\text{m}$ ) nu ar trebui să fie folosit pentru obținerea de vârste OSL pentru probe a căror doze echivalente așteptate se află în regiunea dozelor mari; regiunea dozelor mari nu poate fi clar definită pe baza acestor rezultate, dar determinarea de doze echivalente de câteva sute de Gy folosind cuarț fin și protocolul SAR Gy ar trebui tratată cu prudență. Această deviere este mult mai puțin pronunțată în cazul cuarțului grosier și este rezonabil să presupunem că, deși saturează la doze mai mici, curbele SAR de creștere a semnalului OSL construite pentru cuarț grosier ar putea fi mai adecvate pentru calcularea dozelor echivalente decât curbele obținute folosind cuarț fin. Aceste observații însă ridică îndoieli cu privire la acuratețea dozelor echivalente obținute atunci când protocolul SAR este aplicat pentru măsurători în regiunea dozelor mari, în special în cazul fracțiunii fine de cuarț.

## **4 Investigații OSL în regiunea dozelor mari folosind granule individuale și granule multiple de cuarț grosier - Anechitei-Deacu et al. (2018b)**

### **4.1. Introducere**

Mai multe studii efectuate în ultimii aproximativ zece ani folosind probe pentru care există control cronologic independent (de exemplu, Murray et al., 2007; Buylaert et al., 2008; Lai, 2010; Timar-Gabor et al., 2011; Constantin et al., 2014) au evidențiat subestimări sistematice ale dozelor echivalente pentru regiunea de doze mai mari de ~100-200 Gy. Semnalul OSL natural pentru probe ‘infinite’ de vechi (al căror semnal natural se așteaptă să fie la nivelul de saturație a semnalului generat în laborator) extrase din loess din România (Timar-Gabor et al., 2012) și China (Buylaert et al., 2007) nu corespunde nivelului de saturație a semnalului OSL generat în laborator.

Scopul acestui studiu a fost de a obține noi informații privind aceste observații prin investigarea gradului de corespondență dintre semnalul OSL natural și nivelul de saturație a semnalului OSL generat în laborator folosind protocolul SAR pentru o probă ‘infinite’ de veche; această probă a fost prelevată din profilul de loess de la Roksolany (Ucraina) de sub nivelul unde tranziția Brunhes/Matuyama a fost identificată anterior. Au fost construite curbe SAR de creștere a semnalului OSL pentru cuarț grosier (180-250 μm) din această probă folosind atât alicote (formate din granule multiple) cât și granule individuale de cuarț. Comparăm de asemenea proprietățile luminescente ale fracțiunii de cuarț de 180-250 μm din proba ROX 1.14 cu cele ale fracțiunii de cuarț de 90-125 μm din aceeași probă.

### **4.2. Detalii experimentale**

#### **4.2.1. Probele investigate**

Proba investigată în acest studiu a fost prelevată din secțiunea de loess-paleosol de la Roksolany din zona de coastă din nordul Mării Negre (Ucraina). Proba a fost prelevată din baza profilului (de la o adâncime de ~45 m), la ~10 m sub nivelul unde tranziția Brunhes/Matuyama (B/M) a fost identificată anterior pe baza măsurătorilor de paleomagnetism (Tsatskin et al., 1998; Dodonov et al., 2006). Prin corelarea acestei probe (denumită ROX 1.14) cu inversarea polarității magnetice Brunhes/Matuyama care a avut loc acum ~780 ka, o vârstă  $\geq 800$  ka se așteaptă să fie obținută pentru ROX 1.14. Considerând că debitul dozei obținut pentru ROX 1.14 este de  $2.1 \pm 0.1$  Gy/ka, o doză echivalentă de ~1700 Gy se așteaptă să fie determinată pentru această probă. Prin aplicarea metodei de datare prin rezonanță electronică de spin (RES) folosind centrul de Al și centrul de Ti au fost obținute pentru această probă doze echivalente >2000 Gy (vezi **Secțiunea 4.3**), ceea ce corespunde rezultatelor așteptate.

## 4.2.2. Aparatura și protocoalele de măsurare

Măsurătorile pentru alicote (formate din granule multiple) de cuarț au fost efectuate folosind cititoare de luminescență TL/ OSL Risø DA-20 (Bøtter-Jensen et al., 2010). Un dispozitiv laser pentru stimularea granulelor individuale (Bøtter-Jensen et al., 2003) a fost utilizat pentru măsurătorile efectuate pe granule individuale de cuarț. Sursa de stimulare este un laser 10mWNd:YVO<sub>4</sub> care emite la 532 nm, și care poate fi focalizat secvențial pe un disc de aluminiu care conține 100 de găuri (pentru granule individuale) dispuse pe 10 rânduri și 10 coloane.

Curbe SAR de creștere a semnalului OSL au fost construite pentru granule individuale și alicote de cuarț folosind un protocol dublu-SAR (Roberts și Wintle, 2001) care include o stimulare IR la 125 °C (pentru 40 s) anterior stimulării cu lumină albastră sau verde. Stimularea cu laser cu lumină verde s-a efectuat la 125 °C timp de 0.9 s în cazul măsurătorilor pe granule individuale de cuarț. În cazul măsurătorilor pe alicote de cuarț, stimularea semnalului s-a efectuat cu diode cu lumină albastră sau verde timp de 40 s la 125 °C. Pentru analizele efectuate folosind granule individuale de cuarț, s-a folosit semnalul OSL emis în primele 0.06 s de stimulare, în timp ce un semnal de fond din ultimele 0.15 s de stimulare a fost extras din semnalul folosit în prelucrarea datelor. Pentru analizele pe alicote, s-a folosit semnalul emis în primele 0.308 s de stimulare și un semnal de fond din intervalul de stimulare 1.69-2.30 s.

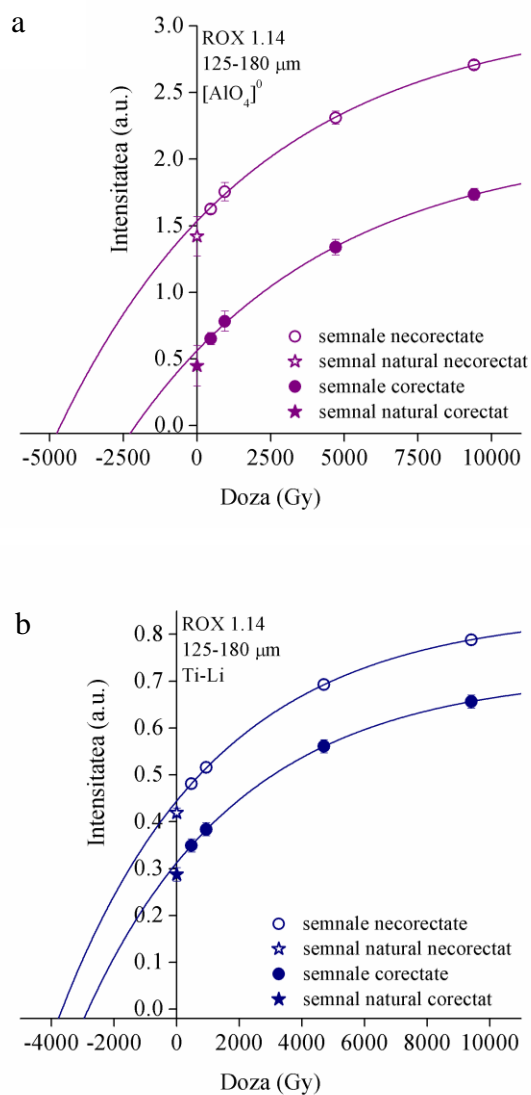
Măsurătorile de rezonanță electronică de spin (RES) au fost efectuate cu un spectrometru Bruker EMX plus. Probele au fost măsurate în bandă X la 90 K folosind o unitate pentru variația temperaturii de măsurare. A fost folosită o cavitate de sensibilitate mare și probele au fost rotite în cavitate pentru colectarea de spectre diferite folosind un goniometru programabil. Semnalele au fost cuantificate folosind intensitatea “peak to peak”, de la  $g=2.018$  la  $g=1.993$  în cazul centrului paramagnetic de Al, așa cum recomandă Toyoda și Falguères (2003), respectiv de la  $g=1.978$  la  $g=1.913$  în cazul centrului paramagnetic de Ti, ceea ce reprezintă ‘opțiunea A’ în Duval și Guilarte (2015). Iradierile au fost efectuate folosind o sursă gama “Nordion Gammacell 220” de Co-60.

## 4.3. Rezultate experimentale și discuții

### 4.3.1 Dozele echivalente obținute folosind datarea prin rezonanță electronică de spin (RES)

Doze echivalente au fost determinate folosind atât defectul paramagnetic de Al, cât și centrul de Ti pentru fracțiunea de cuarț de 125-180 μm din proba ROX 1.14. Recent, Duval et al. (2017) a recomandat ca o astfel de procedură (bazată pe mai mult de un centru paramagnetic) să devină parte din practica standard de datare. Pentru a testa această procedură, dar și pentru a obține datele necesare corectării pentru resetarea incompletă a semnalelor folosite în datarea RES, am aplicat procedura unei probe foarte tinere (de vârstă holocenă) prelevate din același sit, și a cărei vârstă a fost stabilită prin datare OSL. Doza echivalentă a acestei probe tinere este neglijabilă (~14

Gy) comparativ cu doza naturală (>1700 Gy) primită de proba ROX 1.14. Semnalele RES măsurate pentru această probă foarte tânără au fost folosite pentru a corecta semnalele RES măsurate pentru proba ROX 1.14 într-o procedură standard multi-alicotă (**Fig. 4.1**). Dozele echivalente corectate obținute pentru ROX 1.14 folosind fracțiunea de cuarț de 125-180  $\mu\text{m}$  sunt  $2100 \pm 300$  Gy pentru semnalul defectului paramagnetic de Al și  $2830 \pm 50$  Gy pentru semnalul defectului paramagnetic de Ti. Deși dozele echivalente obținute folosind cei doi centri nu corespund în limitele de eroare, vârstele de  $1000 \pm 160$  ka pentru semnalul defectului paramagnetic de Al și de  $1360 \pm 90$  ka pentru semnalul defectului paramagnetic de Ti confirmă vârsta mai mare a probei ROX 1.14 comparativ cu vârsta asociată tranziției Brunhes/Matuyama, și demonstrează că această probă poate fi considerate ‘infinite’ de veche din perspectiva datării OSL folosind cuarț.

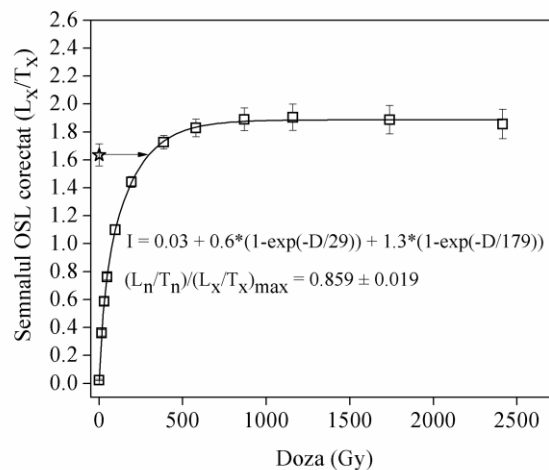


**Fig. 4.1.** Curbe de creștere pentru semnalele centrilor paramagnetici de Al (a) și Ti (b) pentru fracțiunea de cuarț de 125-180  $\mu\text{m}$  din ROX 1.14. În cazul semnalului defectului paramagnetic de Al fiecare punct reprezintă media intensității “peak to peak” a semnalului obținut folosind patru măsurători, în timp ce pentru defectul paramagnetic de Ti măsurătorile au fost efectuate de două ori. Simbolurile deschise reprezintă semnalele măsurate pentru diverse doze gama date în laborator peste doza naturală, iar simbolurile pline reprezintă valorile obținute după corectarea aplicată folosind semnalele naturale măsurate pentru proba tânără. Curbele de creștere sunt reprezentate matematic de o funcție exponențială de saturație, cu doze caracteristice de ( $D_0$ )  $6770 \pm 1200$  Gy pentru Centrul paramagnetic de Al și  $4920 \pm 90$  Gy pentru centrul paramagnetic de Ti.

### 4.3.2. Curbe de creștere a semnalului OSL obținute pentru alicote (formate din granule multiple) de cuarț și granule individuale de cuarț

#### 4.3.2.1. Curbe de creștere a semnalului OSL obținute pentru alicote de cuarț

Curbe de creștere a semnalului OSL au fost construite până la 2500 Gy folosind 6 alicote de cuarț and 3800 de granule individuale de cuarț. Curba medie de creștere a semnalului OSL obținută folosind curbele pentru cele 6 alicote este redată în **Fig. 4.2**. Semnalul luminescent generat în laborator și corectat pentru sensibilitate ( $L_x/T_x$ ) este în saturație la ~1000 Gy, dar semnalul natural ( $L_n/T_n$ ) se află la ~86% din nivelul de saturație al semnalului generat în laborator. Aproximarea semnalului natural de nivelul de saturație al semnalului generat în laborator a fost evaluată folosind raportul  $(L_n/T_n)/(L_x/T_x)_{max}$ , unde  $(L_x/T_x)_{max}$  reprezintă media valorilor din regiunea curbei de creștere unde nu se mai observă o variație a valorilor  $L_x/T_x$ . Curbele de creștere a semnalului OSL construite pentru cele 6 alicote de cuarț sunt reprezentate matematic folosind suma a două funcții exponențiale de saturație, de forma:  $I(D) = I_0 + A*(1 - \exp(-D/D_{01})) + B*(1 - \exp(-D/D_{02}))$ , unde  $I$  este intensitatea semnalului OSL pentru doza  $D$ ,  $I_0$  este un semnal luminescent rezidual,  $A$  și  $B$  reprezintă amplitudinea celor două componente exponențiale,  $D_{01}$  și  $D_{02}$  sunt dozele care caracterizează curbura. Considerând că semnalul natural nu este la nivelul de saturație a semnalului generat în laborator, doze echivalente au putut fi determinate folosind alicotele de cuarț măsurate pentru această probă.



**Fig. 4.2.** Curba medie de creștere a semnalului OSL obținută folosind măsurătorile pentru 6 alicote de cuarț. Suma a două funcții exponențiale de saturație a fost folosită pentru descrierea matematică a setului de date.

#### 4.3.2.2. Curbe de creștere a semnalului OSL obținute pentru granule individuale de cuarț

În cazul setului de date obținut pentru granule individuale de cuarț, mai puțin de 10% din granule au fost suficient de luminoase (de ex., răspunsul la prima doză test are o eroare relativă mai

mică de 20%) pentru a putea fi folosite pentru construirea de curbe de creștere SAR. Curbele SAR de creștere a semnalului OSL sunt foarte variabile atât ca formă cât și în ceea ce privește poziția semnalului natural în raport cu nivelul de saturație a semnalului generat în laborator. Setul de date obținut pentru granulele individuale de cuarț este reprezentat matematic de o funcție exponențială de saturație de forma  $I(D) = A \cdot (1 - \exp(-D - x_c)/D_0))$ , unde  $x_c$  reprezintă valoarea dozei pentru care semnalul este nul. Valorile pentru dozele caracteristice ( $D_0$ ) variază cu aproximativ două ordine de magnitudine.

#### 4.3.2.3. Datarea OSL

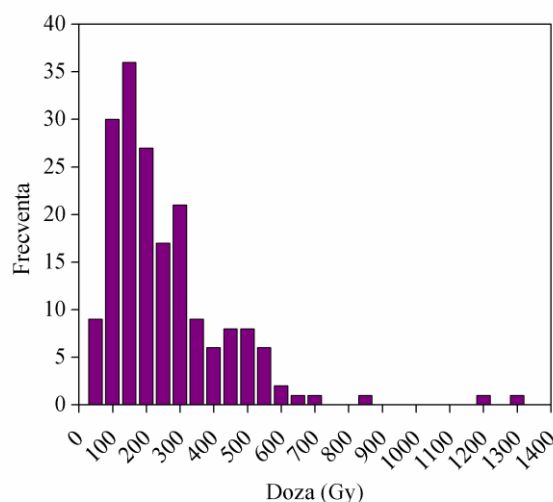
##### 4.3.2.3.1. Determinarea dozei anuale

Dozele anuale au fost calculate folosind concentrațiile radionuclizilor  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  și  $^{40}\text{K}$  determinate pe baza măsurătorilor de spectrometrie gama de înaltă rezoluție și folosind factorii de conversie publicați de Adamiec și Aitken (1998).

##### 4.3.2.3.2. Dozele echivalente și vârstele OSL

Dozele echivalente au fost determinate folosind protocolul SAR. În cazul alicotelor formate din granule multiple de cuarț, au fost acceptate pentru determinare de doză echivalentă și calcul de vârstă doar acele alicote pentru care s-au obținut valori egale cu  $1 \pm 10\%$  la testul de recuperare a dozei și la testul de stimulare a semnalului în infraroșu (IR) și pentru care testul de recuperare a semnalului a rezultat în valori mai mici de 5% din semnalul natural.

Un număr de 3800 de granule de cuarț au fost investigate din proba ROX 1.14 (180-250  $\mu\text{m}$ ). Doze echivalente au fost determinate doar pentru acele granule care au îndeplinit criteriile de selecție utilizate de Thomsen et al. (2016), și anume o eroare relativă mai mică de 20% pentru semnalul măsurat pentru prima doză test (care corespunde semnalului natural), rapoarte egale cu 1 în limitele a două deviații standard pentru testul de recuperare a dozei și testul de stimulare a semnalului în IR și valori mai mici de 5% din natural pentru testul de recuperare a semnalului. Un număr de 184 de granule au îndeplinit criteriile de selecție descrise mai sus iar dozele echivalente obținute sunt redată sub formă de histogramă în **Fig. 4.3**.



**Fig. 4.3.** Reprezentarea frecvenței de apariție a dozelor echivalente situate în anumite intervale de valori obținute pentru granule individuale de cuarț (180-250  $\mu\text{m}$ ) din proba ROX 1.14; toate granulele folosite pentru investigații au îndeplinit criteriile de selecție.

#### 4.3.2.4. Variabilitatea intensității semnalului OSL la nivel de granule individuale

Intensitatea semnalului OSL la nivel de granule individuale pentru proba ROX 1.14 este caracterizată de un grad ridicat de variabilitate, magnitudinea semnalului OSL net variind între zeci de impulsuri și sute de mii de impulsuri înregistrate în primele 0.06 s de stimulare. Cea mai mare parte a semnalului OSL total rezultă de la mai puțin de 10% din totalul granulelor măsurate, ceea ce corespunde cu alte rezultate publicate anterior pentru granule individuale de cuarț extras din probe sedimentare (vezi **Tabelul 4.1**; vezi, de exemplu Duller, 2006).

Granulele de cuarț cu un semnal OSL natural de peste 50 de impulsuri înregistrate în primele 0.06 s de stimulare (353 de granule din 3,800 granule măsurate) au fost clasificate în cinci grupuri atât pe baza intensității semnalului natural net cât și pe baza intensității semnalului net măsurat pentru prima doză test. Contribuțiile absolută și relativă ale granulelor din fiecare grup la semnalul OSL însumat de la numărul total de granule măsurate (3,800) în cazul semnalului natural și al celui pentru prima doză test, cât și numărul de granule în fiecare grup sunt redată în **Tabelul 4.1**. Mai mult de 70% din semnalul natural și cel pentru prima doză test reprezintă contribuția celor mai luminoase 44 de granule, care constituie ~1.2% din totalul granulelor măsurate.

**Table 4.1.** Clasificarea granulelor individuale în cinci grupuri pe baza intensității semnalului natural net (impulsuri în primele 0.06 s de stimulare); sunt redată contribuțiile în valori absolute și relative ale granulelor din fiecare grup la semnalul OSL însumat de la numărul total de granule măsurate. Nici o granulă nu s-a încadrat în grupul cu 9,000 - 18,000 de impulsuri.

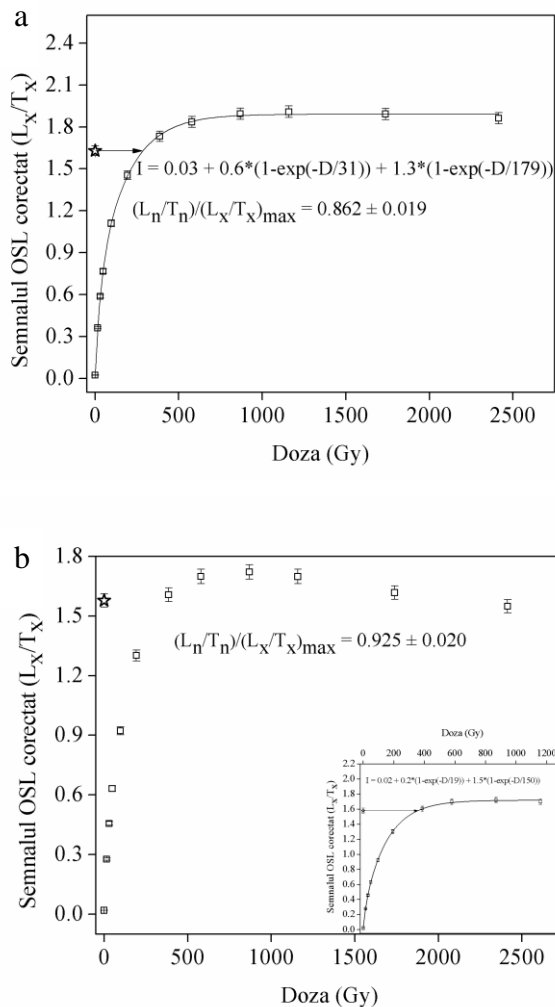


-	Suma semnalelor de la toate granulele	Suma semnalelor emise de granule cu:					
		130,000- 18,000 impulsuri (granule super luminoase)	9,000-2,000 impulsuri	2,000-500 impulsuri	500-200 impulsuri	200-50 impulsuri	130,000-50 impulsuri
Nr. de granule	3,800	4	40	59	73	177	353
$L_n$ net (impulsuri)	523,408	252,736	166,851	51,056	23,207	17,995	511,844
$T_n$ net ( impulsuri )	331,871	136,403	108,803	38,964	15,676	14,710	314,556
% din semnalul total $L_n$	100%	48.3%	31.9%	9.8%	4.4%	3.5%	98%
% din semnalul total $T_n$	100%	41.1%	32.8%	11.7%	4.7%	4.5%	95%

### 4.3.3. Curbe sintetice de creștere a semnalului OSL

O curbă sintetică de creștere a semnalului OSL a fost obținută prin însumarea semnalelor OSL (suma semnalelor  $L_x$  împărțită la suma semnalelor  $T_x$ ) provenind de la cele 6 alicote de cuarț pentru care au fost construite curbe de creștere SAR. Semnalele OSL și curba de creștere care rezultă din această însumare sunt echivalente celor provenind din măsurarea unei alicote mari care să conțină un număr de granule egal cu numărul total de granule de pe cele 6 alicote. Curba sintetică de creștere a semnalului OSL este redată în **Fig. 4.4a** și poate fi observat că semnalul natural se află la 86% din nivelul de saturație a semnalului OSL generat în laborator.

Folosind datele obținute pentru granulele individuale de cuarț, semnalele OSL emise de fiecare granulă măsurată (3800 în total) au fost însumate cu scopul de a reproduce rezultatele care s-ar obține prin măsurarea unei alicote de cuarț (formată din cele 3800 de granule). O curbă sintetică de creștere a semnalului OSL a fost construită prin însumarea semnalelor OSL emise de cele 3800 de granule măsurate. Semnalul natural pentru această curbă sintetică se află la 92% din nivelul de saturație a semnalului luminescent generat în laborator (**Fig. 4.4b**).



**Fig. 4.4.** Curbe SAR sintetice de creștere a semnalului OSL construite folosind (a) suma semnalelor OSL provenite de la 6 alicote de cuarț și (b) suma semnalelor OSL provenite de la 3800 de granule individuale de cuarț. Curbele sunt reprezentate matematic de suma a două funcții exponențiale de saturație. Pentru a obține o reprezentare matematică corectă a setului de date de la punctul (b), ultimele două valori  $L_x/T_x$  au fost înlăturate.

#### 4.3.4. Stimulare cu lumină albastră versus lumină verde

O posibilă explicație pentru diferența în gradul de corespondență dintre semnalul natural și nivelul de saturație a semnalului generat în laborator observată între curbele SAR sintetice construite folosind alicote și cele folosind granule individuale de cuarț poate fi rezultatul stimulării cu lumină cu lungime de undă diferită, mai exact 470 nm (albastru) și 532 nm (verde) pentru măsurătorile folosind alicote, respectiv granule individuale de cuarț. Singarayer și Bailey (2004) au arătat că rata de descreștere a diferitelor componente ale semnalului OSL (de ex., componenta rapidă și componentele medii) este dependentă de lungimea de undă a luminii de stimulare.

Pentru a testa dacă stimularea cu lumină verde rezultă într-un raport  $(L_n/T_n)/(L_x/T_x)_{max}$  mai mare decât cel obținut folosind stimularea cu lumină albastră, curbe SAR de creștere a semnalului OSL au fost construite pentru 3 alicote de cuarț folosind stimulare cu lumină verde (532 nm, 40 mW/cm<sup>2</sup>). Din nou, semnalul natural este la 83% din nivelul de saturație a semnalului luminescent generat în laborator. Această valoare este similară celei obținute când alicotele de cuarț au fost stimulate folosind lumină albastră. Astfel, poate fi concluzionat că stimularea cu lumină cu lungimi

de undă diferite nu reprezintă cauza diferenței observate în ceea ce privește apropierea semnalului natural de nivelul de saturație a semnalului OSL generat în laborator pentru cele două tipuri de alicote sintetice.

#### **4.3.5. Nivelul de saturație a semnalului natural în funcție de luminozitatea cuarțului**

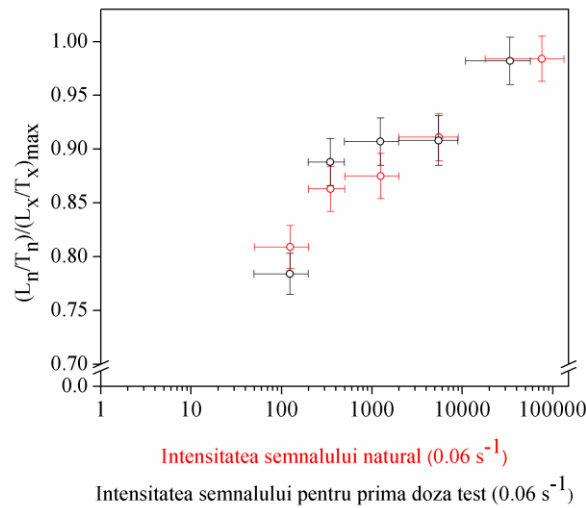
##### 4.3.5.1. Date obținute pentru granule individuale de cuarț

###### 4.3.5.1.1. Proba ROX 1.14 (180-250 $\mu\text{m}$ )

Semnalul OSL măsurat pentru o alicotă de cuarț este suma semnalelor emise de toate granulele individuale care formează alicota respective; astfel, diferența observată anterior cu privire la apropierea semnalului natural de nivelul de saturație al semnalului OSL generat în laborator când sunt comparate curbe SAR sintetice construite folosind alicote, respectiv granule individuale de cuarț poate fi rezultatul unei contribuții relative diferite a unor populații de granule cu caracteristici luminescente diferite. Variabilitatea intensității semnalului luminescent la nivelul granulelor de cuarț joacă un rol important atunci când sunt însumate semnale emise de granule individuale, întrucât granulele mai luminoase vor domina suma totală.

Cu scopul de a evalua importanța unor astfel de contribuții diferențiate, pentru fiecare grup de granule (descrise în **Secțiunea 3.2.1**) a fost construită o curbă sintetică de creștere a semnalului OSL prin însumarea semnalelor emise de granulele individuale din grupul respectiv. Semnalul luminescent corectat pentru sensibilitate asociat fiecărei curbe sintetice a fost apoi interpolat pe curba sintetică corespunzătoare. Aproximarea semnalului luminescent natural de nivelul de saturație a semnalului generat în laborator crește cu luminozitatea granulelor de cuarț.

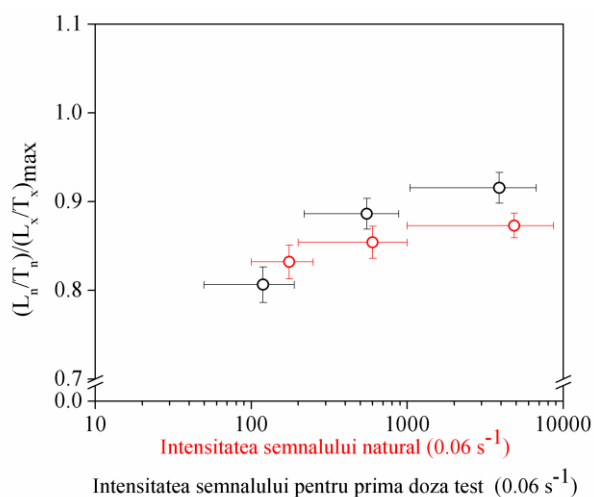
Prin reprezentarea grafică a rapoartelor  $(L_n/T_n)/(L_x/T_x)_{\text{max}}$  în funcție de numărul mediu de impulsuri înregistrat în primele 0.06 s de stimulare a semnalului natural emis de granulele de cuarț din fiecare grup (**Fig. 4.5**, cercuri roșii) se poate observa că acest raport crește de la 0.81 în cazul grupului format din granule cu un semnal natural net de 50-200 de impulsuri în primele 0.06 s de stimulare, la 0.98 pentru grupul format din granule foarte luminoase (>18,000 de impulsuri înregistrate în primele 0.06 s de stimulare). Deoarece semnalele luminescente naturale sunt mai susceptibile variațiilor intrinseci datorate, de exemplu, variațiilor microdozimetrice, granulele de cuarț au fost grupate și pe baza intensității semnalului corespunzător primei doze test ( $T_n$ ), care nu ar trebui să fie afectat de astfel de probleme; rapoartele  $(L_n/T_n)/(L_x/T_x)_{\text{max}}$  care au rezultat pentru fiecare grup de granule sunt reprezentate în **Fig 4.5** (cercuri negre) în funcție de numărul mediu de impulsuri colectate în primele 0.06 s de stimulare a semnalului (pentru prima doză test). Cele două seturi de date sunt foarte similare, indicând un impact nesemnificativ al semnalului folosit pentru gruparea granulelor asupra trendului observat.



**Fig. 4.5.** Rapoartele  $(L_n/T_n)/(L_x/T_x)_{max}$  obținute pentru ROX 1.14 (180-250  $\mu\text{m}$ ) reprezentate în funcție de numărul mediu de impulsuri înregistrate în primele 0.06 s de stimulare a semnalului natural al granulelor din fiecare grup – cercuri roșii. Aceleași date obținute pentru grupurile de granule formate pe baza intensității semnalului măsurat pentru prima doză test sunt reprezentate cu cercuri negre.

#### 4.3.5.1.2. Proba ROX 1.14 (90-125 $\mu\text{m}$ )

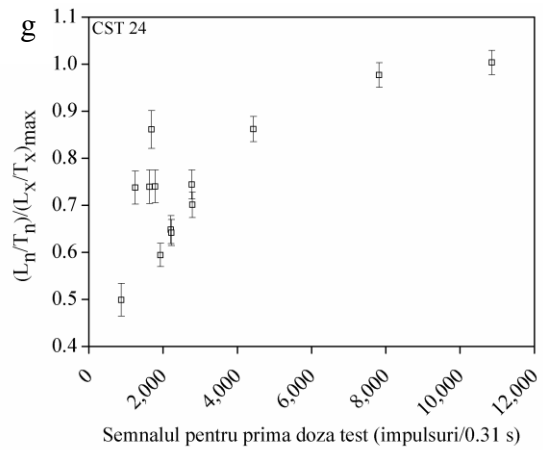
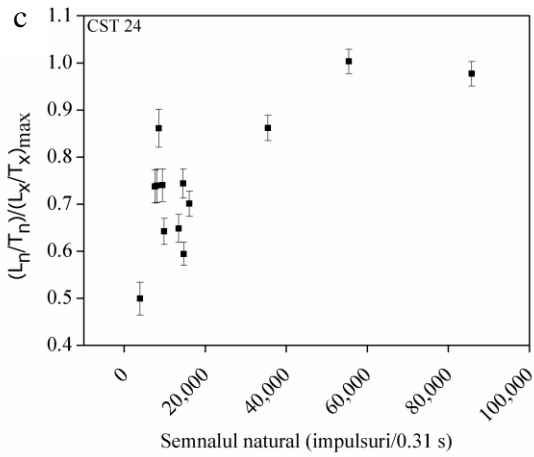
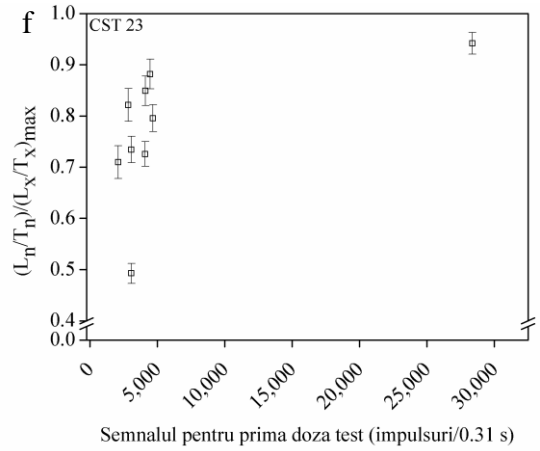
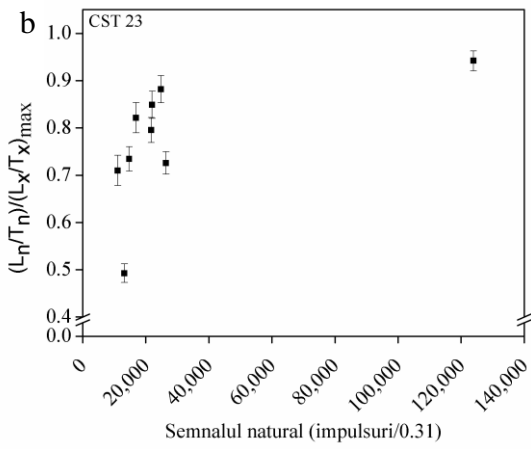
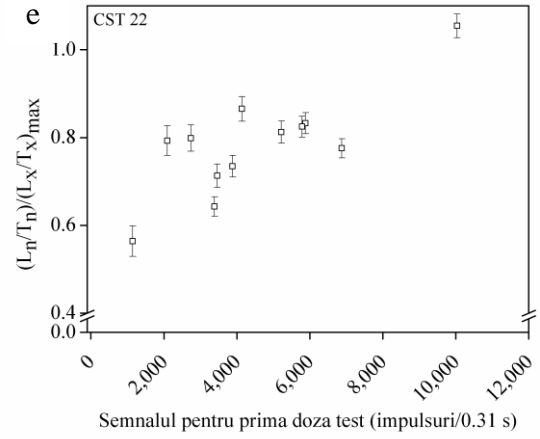
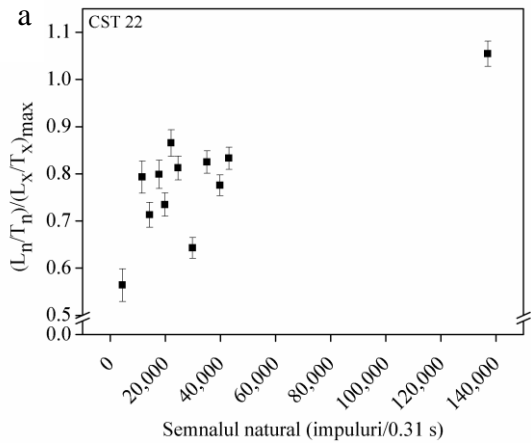
Un set de date similar celui prezentat în **Secțiunea 4.3.5.1.1** a fost obținut pentru fracțiunea de cuarț de 90-125  $\mu\text{m}$  din aceeași probă (ROX 1.14). Curbe SAR e creștere a semnalului OSL au fost construite până la 2500 Gy folosind 1500 de granule de cuarț. Un număr de 93 de granule de cuarț au un semnal OSL natural de peste 50 de impulsuri în primele 0.06 s de stimulare. Aceste granule au fost clasificate în 3 grupuri pe baza intensității semnalului natural net. De asemenea, granulele au fost grupate și pe baza intensității semnalului pentru prima doză test. Din nou, raportul  $(L_n/T_n)/(L_x/T_x)_{max}$  crește cu luminozitatea granulelor (**Fig. 4.6**). Această creștere este mai puțin pronunțată decât cea observată pentru fracțiunea de cuarț de 180-250  $\mu\text{m}$ , însă această diferență este justificată considerând numărul mai mic de granule măsurat pentru fracțiunea de cuarț de 90-125  $\mu\text{m}$  și faptul că pentru această fracțiune nu au fost identificate granule foarte luminoase ( $> \sim 15,000$  de impulsuri în primele 0.06 s de stimulare a semnalului).

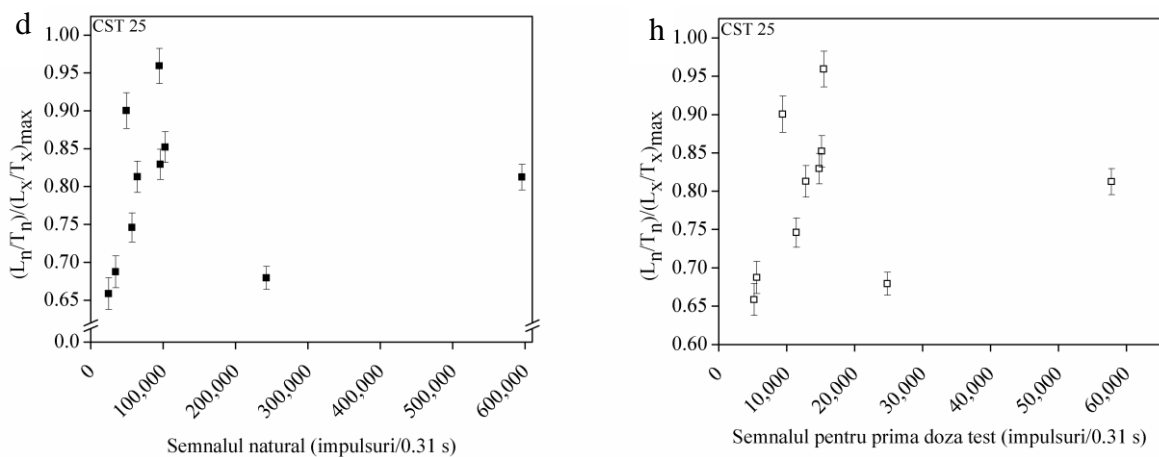


**Fig. 4.6.** Rapoartele  $(L_n/T_n)/(L_x/T_x)_{\max}$  obținute pentru ROX 1.14 (90-125  $\mu\text{m}$ ) reprezentate în funcție de numărul mediu de impulsuri înregistrate în primele 0.06 s de stimulare a semnalului natural al granulelor din fiecare grup – cercuri roșii. Aceleași date obținute pentru grupurile de granule formate pe baza intensității semnalului măsurat pentru prima doză test sunt reprezentate cu cercuri negre.

#### 4.3.5.2. Implicații la nivelul alicotelor (formate din granule multiple) de cuarț.

Am investigat dacă corelația dintre apropierea semnalului natural de nivelul de saturație a semnalului generat în laborator și luminozitatea granulelor de cuarț (așa cum s-a observat pe baza rezultatelor obținute pentru granulele individuale de cuarț) se reflectă și la nivelul datelor obținute folosind alicote de cuarț. Din cauza unei cantități reduse de cuarț grosier din proba ROX 1.14, investigațiile nu au putut fi realizate folosind această probă. Pentru a investiga existența unei astfel de dependențe la nivelul datelor obținute folosind alicote de cuarț, au fost reanalizate seturi de date obținute pentru cele mai bătrâne patru probe colectate din unitatea L2 (care corespunde Stadiului Izotopic Marin (MIS) 6) din secțiunea de loess-paleosol de la Costinești (România) (date obținute pentru fracțiunea de cuarț de 63-90  $\mu\text{m}$ ). Această secțiune a fost investigată anterior de Timar-Gabor și Wintle (2013) și de Constantin et al. (2014); pentru probele CST 22 – CST 25 s-a arătat că vârstele OSL obținute nu cresc cu adâncimea probelor, indicând că semnalul natural a atins nivelul de saturație. Rapoartele  $(L_n/T_n)/(L_x/T_x)_{\max}$  au fost calculate pentru aceste probe. Valoarea luată în considerare pentru  $(L_x/T_x)_{\max}$  este cea obținută pentru o doză regenerativă de 1000 Gy, care este o doză suficient de mare pentru ca semnalul OSL generat în laborator să fie în saturație (vezi Timar-Gabor et al., 2017). Valorile pentru  $(L_n/T_n)/(L_x/T_x)_{\max}$  cresc cu creșterea intensității semnalului natural (**Fig. 4.7a, b, c, d**) și a semnalului asociat primei doze test (**Fig. 4.7e, f, g, h**). Astfel, rezultatele obținute (**Fig. 4.8**) indică faptul că dependența descrisă anterior este detectabilă și la nivelul măsurătorilor efectuate folosind alicote de cuarț.





**Fig. 4.7.** Rapoartele  $(L_n/T_n)/(L_x/T_x)_{max}$  pentru fracțiunea de cuarț de 63-90  $\mu\text{m}$  din probe de loess din profilul de la Costinești, reprezentate în funcție de numărul de impulsuri înregistrate în primele 0.31 s de stimulare a (a), (b), (c), (d) semnalului natural și (e), (f), (g), (h) semnalului asociat primei doze test.

#### 4.4. Concluzii

Investigații luminescente folosind granule individuale și alicote (formate din granule multiple) de cuarț au fost efectuate prin aplicarea protocolului uni-alicotă regenerativ (SAR) pentru cuarț grosier (180-250  $\mu\text{m}$ ) extras dintr-o probă de loess prelevată din profilul de loess de la Roksolany (Ucraina), de sub nivelul unde tranziția Brunhes/Matuyama a fost identificată anterior. Scopul acestui studiu a fost de a investiga gradul de corespondență dintre semnalul OSL natural corectat pentru sensibilitate și nivelul de saturație a semnalului OSL generat în laborator. Datarea acestei probe prin rezonanță electronică de spin folosind semnalele centrilor paramagnetici de Al și Ti a rezultat în vârste de peste 1000 ka, confirmând că doza primită de această probă în natură (~2000 Gy) depășește limita tehnicilor standard de determinare a dozei echivalente în datarea OSL folosind cuarț.

În cazul curbei de creștere a semnalului OSL obținute prin însumarea semnalelor emise de granule individuale de cuarț, s-a observat că semnalul natural e mai aproape de nivelul de saturație a semnalului generat în laborator (92%) decât în cazul curbei construite prin însumarea semnalelor emise de alicote de cuarț (86%). Această diferență nu a putut fi atribuită lungimii de undă diferite a luminii de stimulare, și anume lumină verde și lumină albastră pentru stimularea granulelor individuale, respective a alicotelor de cuarț.

Când grupuri de granuleau fost constituite pe baza intensității fie a semnalului natural, fie a semnalului asociat primei doze test, s-a observat că raportul  $(L_n/T_n)/(L_x/T_x)_{max}$  crește cu creșterea intensității semnalului luminescent emis de numărul total de granule din fiecare grup. Acest trend a fost confirmat și pentru fracțiunea de cuarț de 90-125  $\mu\text{m}$  din aceeași probă. Deși mai puțin evident, un trend similar a fost observat și la nivelul rezultatelor obținute pentru alicote de cuarț grosier (63-90  $\mu\text{m}$ ) extras din probe de loess din secțiunea de la Costinești (România). Se poate concluziona că

variațiile în contribuția la semnalul luminescent a unor populații de granule cu diferite grade de luminozitate pot reprezenta un factor de control al gradului de corespondență dintre semnalul natural și nivelul de saturație a semnalului generat în laborator pentru această probă “infini” de veche.

Rezultatele obținute în acest studiu contribuie la o mai bună înțelegere a observațiilor raportate anterior, conform cărora semnalul natural pentru anumite probe “infini” de vechi se află sub nivelul de saturație a semnalului generat în laborator. Noi investigații OSL sunt necesare pentru a examina o posibilă legătură între aceste rezultate și subestimarea dozelor echivalente observată pentru probe de cuarț la doze  $> \sim 200$  Gy.

## Concluzii

Datarea prin luminescență stimulată optic (OSL) a probelor de cuarț a fost îmbunătățită ca urmare a dezvoltării protocolului uni-alicotă regenerativ (SAR) și reprezintă unul din cele mai importante instrumente în stabilirea de cronologii asociate perioadei cuaternare. Potențialul acestei metode este limitat de o serie de probleme; una dintre cele mai importante este reprezentată de subestimarea vârstelor OSL raportată în tot mai multe studii și care, în cele mai multe cazuri, nu poate fi asociată apropierea de saturație a semnalului OSL natural. Subestimarea vârstelor OSL mai mari de 40 ka (în general doze echivalente  $> 100-200$  Gy) a fost raportată atât pentru cuarț fin (4-11  $\mu\text{m}$ ) cât și pentru cuarț grosier (diferite fracțiuni granulometrice în intervalul 63-250  $\mu\text{m}$ ) din diferite contexte geologice la nivel global, în ciuda echivalenței dintre vârstele OSL obținute pentru probe mai tinere și datele obținute din metode independente de control cronologic.

Ca urmare a efectuării de investigații SAR-OSL folosind atât cuarț fin (4-11  $\mu\text{m}$ ) cât și cuarț grosier (63-90  $\mu\text{m}$ ) extras din probe de loess din România, Serbia și China, au fost raportate și alte limitări ale metodei. Curbele de creștere a semnalului OSL construite folosind cele două fracțiuni de cuarț sunt diferite, semnalul emis de cuarțul fin saturând la doze mult mai mari decât semnalul emis de cuarțul grosier. În cazul cuarțului grosier, semnalul OSL corectat pentru sensibilitate este în saturație la doze  $> \sim 500$  Gy, în timp ce pentru cuarțul fin, semnalul saturează la doze  $> \sim 2000$  Gy. Curbele de creștere a semnalului OSL pentru cele două fracțiuni este reprezentat matematic de suma a două funcții exponențiale de saturație

(de ex., Timar-Gabor et al., 2012; Constantin et al., 2014; Timar-Gabor et al., 2015b). O altă observație importantă privește diferența dintre curba de creștere a semnalului natural și curba de creștere a semnalului generat în laborator (Timar-Gabor și Wintle, 2013; Timar-Gabor et al., 2015b) în cazul ambelor fracțiuni de cuarț. Curba de creștere a semnalului natural poate fi descrisă



matematic de o singură funcție exponențială de saturație, în timp ce suma a două astfel de funcții este necesară pentru a descrie creșterea semnalului generat în laborator. Mai mult, curba de creștere a semnalului generat în laborator continuă să crească la doze peste 300 Gy, regiune în care curba de creștere a semnalului natural se apropie de saturație. În cazul fracțiunii fine de cuarț, această diferență este mai clară și mai pronunțată comparativ cu cuarțul grosier.

Atât devierea dintre curbele de creștere a semnalului OSL obținute pentru cuarț fin și grosier, cât și devierea dintre curba de creștere a semnalului natural și cea a semnalului generat în laborator are loc la doze  $> \sim 100-200$  Gy (Timar-Gabor și Wintle, 2013; Timar-Gabor et al., 2017). Se consideră că dozele echivalente obținute peste acest interval de doze și vârstele OSL care le corespund (în general  $> \sim 40$  ka) sunt mai mari pentru cuarț grosier decât cele pentru fracțiunea fină de cuarț, și că subestimarea dozelor echivalente și a vârstelor OSL are loc mai devreme și este mai pronunțată în cazul fracțiunii fine de cuarț ca urmare a acestor discrepante la nivelul curbelor de creștere a semnalului OSL (Timar-Gabor et al., 2011; Constantin et al., 2014; Constantin et al., 2015; Timar-Gabor et al., 2015b).

Investigațiile au fost extinse folosind cuarț fin (4-11  $\mu\text{m}$ ) și diverse fracțiuni de cuarț grosier ( $> 63$   $\mu\text{m}$ ) din probe de eolianite prelevate dintr-un sit de pe insula Eivissa (sud-vestul zonei mediterane) (del Valle et al., 2016, Anechitei-Deacu et al., 2018a). Au fost alese probe de eolianite deoarece acestea conțin cuarț dintr-un context geologic diferit și au doze anuale semnificativ mai mici decât în cazul loessului. Curbele de creștere a semnalului OSL pentru cuarț fin și grosier sunt similare celor obținute pentru cuarț din loess, răspunsul luminescent al cuarțului fin crescând la doze mai mari decât cel pentru fracțiunea grosieră. Creșterea semnalului OSL cu doza este reprezentată matematic de suma a două funcții exponențiale de saturație, la fel ca în cazul cuarțului din probe de loess. S-a arătat că valorile obținute pentru caracteristicile de saturație nu sunt reprezentative decât dacă curbele de creștere a semnalului sunt construite până la doze suficient de mari ( $> 1$  kGy) pentru ca semnalul OSL să fie în saturație. De asemenea, au fost comparate proprietățile luminescente ale cuarțului extras din probe de eolianite cu cele ale cuarțului extras dintr-o probă de loess din profilul de la Xifeng (China).

Pentru doze de până la  $\sim 200$  Gy, curbele de creșterea a semnalului OSL pentru cuarț fin și diverse fracțiuni grosiere din probele de eolianite pot fi suprapuse iar vârstele OSL obținute pentru aceste fracțiuni de cuarț sunt în concordanță până la  $\sim 250$  ka; acest rezultat consolidează idea acurateții vârstelor OSL obținute pentru probe cu astfel de doze echivalente (pană la  $\sim 200$  Gy), indiferent de mărimea dozei anuale a probelor. În cazul fracțiunii fine de cuarț în mod particular, devierea dintre curba SAR de creștere a semnalului OSL și curba obținută folosind valorile măsurate pentru diverse doze date în laborator peste doză naturală a probei, indică faptul că aplicarea protocolului SAR în regiunea dozelor mari este problematică. Această deviere este

dependentă de doză și este mult mai puțin pronunțată în cazul fracțiunii grosiere de cuarț. Astfel, se poate considera că, deși saturează la doze mai mici, curbele SAR de creștere a semnalului OSL construite pentru cuarț grosier ar putea fi mai adecvate pentru calcularea dozelor echivalente decât curbele obținute folosind cuarț fin (Anechitei-Deacu et al., 2018a).

Investigații anterioare folosind probe “infinite” de bătrâne (al căror semnal natural se așteaptă să fie la nivelul de saturație a semnalului generat în laborator) prelevate din depozite de loess din România, Serbia și China au arătat că semnalul OSL natural emis de cuarț din aceste probe nu se află în saturație relativ la nivelul de saturație a semnalului generat în laborator. Noi informații cu privire la aceste observații au fost obținute în urma investigării gradului de corespondență dintre semnalul OSL natural și nivelul de saturație a semnalului generat în laborator pentru o probă ‘infinite’ de veche. Investigațiile SAR-OSL au fost efectuate folosind granule individuale și alicote (formate din granule multiple) de cuarț grosier (180-250  $\mu\text{m}$ ) extras dintr-o probă de loess prelevată din situl de la Roksolany (Ucraina), de sub nivelul unde tranziția Brunhes/Matuyama (B/M) a fost identificată anterior. Prin aplicarea metodei de datare prin rezonanță electronică de spin folosind semnalele emise de centrii paramagnetici de Al și Ti, vârsta probei a fost stabilită la  $>1000$  ka, confirmând faptul că doza naturală primită de această probă depășește limita tehnicilor standard de determinare a dozei echivalente în datarea OSL folosind cuarț. Cu toate acestea, s-a observat că semnalul OSL natural măsurat folosind alicote de cuarț din această probă se află sub nivelul de saturație a semnalului OSL generat în laborator.

A fost comparată curba de creștere a semnalului OSL generată prin însumarea semnalelor emise de granule individuale de cuarț cu cea generată prin însumarea semnalelor emise de alicote de cuarț; s-a observat că semnalul natural este mai aproape de nivelul de saturație a semnalului generat în laborator în cazul curbei obținute prin însumarea semnalelor emise de granule individuale (92%) decât în cazul curbei obținute prin însumarea semnalelor emise de alicote de cuarț (86%). Această diferență nu a putut fi atribuită stimulării cu lumină cu lungime de undă diferită, și anume, lumină albastră și lumină verde pentru alicote, respectiv granule individuale de cuarț. Prin analizarea seturilor de date obținute pe baza grupării granulelor în funcție de luminozitatea acestora, s-a observat că granulele mai luminoase emit un semnal OSL natural care este mai aproape de nivelul de saturație a semnalului generat în laborator. Rezultate similare au fost obținute pentru o altă fracțiune de cuarț (90-125  $\mu\text{m}$ ) extrasă din aceeași probă. Acest trend a fost confirmat și pentru datele obținute folosind alicote de cuarț. Pe baza acestor rezultate se poate concluziona că variabilitatea contribuției de la populații de granule cu diferite intensități ale semnalului OSL emis poate influența gradul de corespondență dintre semnalul natural și nivelul de saturație a semnalului generat în laborator pentru probe “infinite” de vechi (Anechitei-Deacu et al., 2018b).

O abordare care să includă investigații prin luminescență stimulată optic, termoluminescență, rezonanță electronică de spin și alte metode fizice (de ex., spectroscopie IR, difracție de raze X) aplicate comparativ pe granule de cuarț cu diferite grade de luminozitate are potențialul de a duce la o mai bună înțelegere a proprietăților fizice care diferențiază între granulele de cuarț luminoase și cele mai puțin luminoase și ar putea rezulta în final într-o mai bună înțelegere a proceselor care contribuie la emisiile luminescente ale cuarțului.

## Referințe

- Adamiec, G. și Aitken, M., 1998. Dose-rate conversion factors: update. *Ancient TL* 16, 37–50.
- Aitken, M.J., 1985. *Thermoluminescence dating*. Academic press, London, 359 p.
- Aitken, M.J., 1998. *An introduction to optical dating*. Oxford University Press, Oxford, 280 p.
- Anechitei-Deacu, V., Timar-Gabor, A., Constantin, D., Trandafir-Antoși, O., del valle, L., Fornós, J.J., Gómez-Pujol, L., Wintle, A.G., 2018a. Assessing the maximum limit of SAR-OSL dating using quartz of different grain sizes. *Geochronometria*, accepted for publication.
- Anechitei-Deacu, V., Timar-Gabor, A., Thomsen, K., Buylaert, J.-P., Jain, M., Bailey, M., Murray, A.S., 2018b. Single and multi-grain OSL investigations in the high dose range using coarse quartz. *Radiation Measurements*, in press, corrected proof.
- Bøtter-Jensen, L., Thomsen, K.J., Jain, M., 2010. Review of optically stimulated luminescence (OSL) instrumental developments for retrospective dosimetry. *Radiation Measurements* 45, 253-257.
- Buylaert, J.P., Murray, A.S., Vandenberghe, D., Vriend, M., De Corte, F., Van den haute, P., 2008. Optical dating of Chinese loess using sand-sized quartz: Establishing a time frame for Late Pleistocene climate changes in the western part of the Chinese Loess Plateau. *Quaternary Geochronology* 3, 99-113.
- 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.
- Constantin, D., Begy, R., Vasiliniuc, S., Panaiotu, C., Necula, C., Codrea, V., Timar-Gabor, A., 2014. High-resolution OSL dating of the Costinești section (Dobrega, SE Romania) using fine and coarse quartz. *Quaternary International* 334-335, 20-29.
- Constantin, D., Camenita, 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.

- del Valle, L., Gomez-Pujol, L., Fornos, J.-J., Timar-Gabor, A., Anechitei-Deacu, V., Pomar, F., 2016. Middle to Late Pleistocene dunefields in rocky coast settings at Cala Xuclar (Eivissa, Western Mediterranean): Recognition, architecture and luminescence chronology. *Quaternary International* 407, 4-13.
- Dodonov, A.E., Zhou, L.P., Markova, A.K., Tchepalyga, A.L., Trubikhina, V.M., Aleksandrovski A.L., Simakova A.N., 2006. Middle–Upper Pleistocene bio-climatic and magnetic records of the Northern Black Sea Coastal Area. *Quaternary International* 149, 44-54.
- Duller, G.A.T., 2003. Distinguishing quartz and feldspar in single grain luminescence measurements. *Radiation Measurements* 37, 161-165.
- Duller, G.A.T., 2006. Single grain optical dating of glacial deposits. *Quaternary Geochronology* 1, 296–304.
- Duval, M. and Guilarte, V., 2015. ESR dosimetry of optically bleached quartz grains extracted from Plio-Quaternary sediment: Evaluating some key aspects of the ESR signals associated to the Ti-centers. *Radiation Measurements* 78, 28-41.
- Fornós, J.J., Clemmensen, L.B., Gómez-Pujol, L., Murray, A.S., 2009. Late Pleistocene carbonate aeolianites on Mallorca, Western Mediterranean: a luminescence chronology. *Quaternary Science Reviews* 28, 2697–2709.
- Frechen, M., Schweitzer, U., Zander, A., 1996. Improvements in sample preparation for the fine grain technique. *Ancient TL* 14, 15–17.
- Huntley, D.J., Godfrey-Smith, D.I., Thewalt, M.L.W., 1985. Optical dating of sediments. *Nature* 313, 105-107.
- Huntley, D.J. and Prescott, J.R., 2001. Improved methodology and new thermoluminescence ages for the dune sequence in south-east South Australia. *Quaternary Science Reviews* 20, 687-699.
- Lai, Z., 2010. Chronology and the upper dating limit for loess samples from Luochuan section in the Chinese Loess Plateau using quartz OSL SAR protocol. *Journal of Asian Earth Sciences* 37, 176-185.
- Lang, A., Lindauer, S., Kuhn, R., Wagner, G.A., 1996. Procedures used for optically and infrared stimulated luminescence dating of sediments in Heidelberg. *Ancient TL* 14, 7–11.
- Li, B., Roberts, R.G., Jacobs, Z., Li, S-H., 2015. Potential of establishing a global standardised growth curve (gSGC) for optical dating of quartz from sediments. *Quaternary Geochronology* 27, 94-104.
- Lisiecki, L. și Raymo, M.E., 2005. A Pliocene–Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic  $\delta^{18}\text{O}$  records. *Paleoceanography* 20, PA1003.
- Lowick, S.E. și Preusser, F., 2011. Investigating age underestimation in the high dose region of

- optically stimulated luminescence using fine grain quartz. *Quaternary Geochronology* 6, 33-41.
- Lowick, S.E., Preusser, F., Pini, R., Ravazzi, C., 2010a. Underestimation of fine grain quartz OSL dating towards the Eemian: Comparison with palynostratigraphy from Azzano Decimo, northeastern Italy. *Quaternary Geochronology* 5, 583-590.
- Lowick, S.E., Preusser, F., Wintle, A.G., 2010b. Investigating quartz optically stimulated luminescence dose–response curves at high doses. *Radiation Measurements* 45, 975-984.
- Karátson, D., Wulf, S., Veres, D., Magyar, E.K., Gertisser, R., Timar-Gabor, A., Novothny, Á., Telbisz, T., Szalai, Z., Anechitei-Deacu, V., Appelt, O., Bormann, M., Jánosi, Cs., Hubay, K., Schäbitz, F., 2016. The latest explosive eruptions of Ciomadul (Csomád) volcano, East Carpathians — A tephrostratigraphic approach for the 51–29 ka BP time interval. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 319, 29-51.
- Murray, A.S., Buylaert, J.-P., Henriksen, M., Svendsen, J.-I., Mangerud, J., 2008. Testing the reliability of quartz OSL ages beyond the Eemian. *Radiation Measurements* 43, 776-780.
- Murray, A.S. și Olley, J.M., 2002. Precision and accuracy in the optically stimulated luminescence dating of sedimentary quartz: a status review. *Geochronometria* 21, 1-16.
- Murray, A.S., Svendsen, J.I., Mangerud, J., Astakhov, V.I., 2007. Quartz OSL age of an Eemian site on the Sula River, Northern Russia. *Quaternary Geochronology* 2, 107-109.
- Murray, A.S. și Wintle, A.G., 2000. Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative-dose protocol. *Radiation Measurements* 32, 57–73.
- Murray, A.S. și Wintle, A.G., 2003. The single aliquot regenerative dose protocol: potential for improvements in reliability. *Radiation Measurements* 37, 377–381.
- Pawley, S.M., Bailey, R.M., Rose, J., Moorlock, B.S.P., Hamblin, R.J.O., Booth, S.J., Lee, J.R., 2008. Age limits on Middle Pleistocene glacial sediments from OSL dating, north Norfolk, UK. *Quaternary Science Reviews* 27, 1363-1377.
- Prescott, J.R., Huntley, D.J., Hutton, J.T., 1993. Estimation of equivalent dose in thermoluminescence dating - the Australian slide method. *Ancient TL* 11, 1-5.
- Prescott, J.R. și Hutton, J.T., 1994. Cosmic ray contributions to dose rates for luminescence and ESR dating: Large depths and long term variations. *Radiation Measurements* 23, 497–500.
- Roberts, H.M. și Duller, G.A.T., 2004. Standardised growth curves for optical dating of sediment using multiple-grain aliquots. *Radiation Measurements* 38, 241-252.
- Roberts, H. și 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.
- Shackleton, N.J., 2000. The 100,000-year ice age cycle identified and found to lag temperature,

carbon dioxide, and orbital eccentricity. *Science* 289, 1897–1902.

- Singarayer, J.S. și Bailey, R.M., 2004. Component-resolved bleaching spectra of quartz optically stimulated luminescence: preliminary results and implications for dating. *Radiation Measurements* 38, 111–118.
- Thomsen, K.J., Murray, A.S., Buylaert, J.P., Jain, M., Hansen, J.H., Aubry, T., 2016. Testing single-grain quartz OSL methods using sediment samples with independent age control from the Bordes-Fitte rockshelter (Roches d'Abilly site, Central France). *Quaternary Geochronology* 31, 77-96.
- 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., Buylaert, J.-P., Guralnik, B., Trandafir-Antoși, 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.
- Timar-Gabor, A., Constantin, D., Buylaert, J.P., Jain, M., Murray, A.S., Wintle, A.G., 2015b. Fundamental investigations of natural and laboratory generated SAR dose response curves for quartz OSL in the high dose range. *Radiation Measurements* 81, 150-156.
- Timar-Gabor, A., Constantin, D., Marković, S.B., Jain, M., 2015a. Extending the area of investigation of fine versus coarse quartz optical ages from the Lower Danube to the Carpathian Basin. *Quaternary International* 388, 168-176.
- 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 sand-sized and silt-sized quartz. *Quaternary International* 240, 62-70.
- Timar-Gabor, A., Vasiliniuc, S., Vandenberghe, D.A.G., Cosma, C., Wintle, A.G., 2012. Investigations on 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. și 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.
- Toyoda, S. și Falguères, C., 2003. The method to represent the ESR signal intensity of the aluminium hole center in quartz for the purpose of dating. *Advances in ESR applications* 20, 7-10.
- Tsatskin, A., Heller, F., Hailwood, E.A., Gendler, T.S., Hus, J., Montgomery, P., Sartori, M.,

Virina, E.I., 1998. Pedosedimentary division, rock magnetism and chronology of the loess/paleosol sequence at Roxolany (Ukraine). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 143, 111-133.

Vandenbergh, D., De Corte, F., Buylaert, J.-P., Kučera, J., Van den haute, P., 2008. On the internal radioactivity in quartz. *Radiation Measurements* 43, 771 – 775.

Wintle, A.G. și 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.