

Jerzy GŁAZEK
Helena HERCMAN

Instytut Geologii Podstawowej
Uniwersytetu Warszawskiego

METODA $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ DATOWANIA OSADÓW WĘGLANOWYCH I JEJ ROLA W GEOLOGII CZWARTORZĘDU

Streszczenie. Przedstawiono geochemiczne podstawy oznaczania wieku osadów metodą $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. Opisano procedurę laboratoryjną i podano przykłady zastosowania do rozwiązywania problemów geologicznych. Podkreślono ograniczenia i warunki stosowania tej metody, która pozwala datować nacieki jaskiniowe, rafy koralowe i mirtwice wapienne w zakresie od 2 do 350 ± 50 tysięcy lat wstecz i umożliwia korelację nieciągłych zapisów stratygraficznych w osadach lądowych z zapisami ciągłymi w osadach morskich.

1. WSTĘP

Korelacja fragmentarycznych zapisów geologicznych plejstoceniowej historii Ziemi i rozwoju ludzkości w różnych rejonach świata wymaga skali czasu. Nie istnieje uniwersalna metoda datowania dla całego plejstocenu. To jest dla około półtora miliona lat wstecz. Zasięg powszechnie stosowanej metody ^{14}C wynosi tylko 40-50 tysięcy lat, a nowoczesnej - około 75 tysięcy lat (por. Grootes, 1977), podczas gdy metody śladów spontanicznego rozszczepienia ciężkich jąder (trackow) i metoda potasowo-argonowa mają ograniczone zastosowanie ze względu na rzadkość odpowiednich do datowania substancji mineralnych i techniczne trudności ilościowego uchwycenia przemian w tak "krótkim" czasie jak 1,5 miliona lat. Istnieje szereg innych metod fizycznego datowania substancji mineralnych. Każda z proponowanych metod ma ograniczenia wynikające z założeń fizycznych, możliwości technicznych i z własności materiałów datowanych. Wielkie znaczenie ma wybór metody odpowiedniej dla danej substancji i jej przypuszczalnego wieku, a także prawidłowa interpretacja stratygraficzne otrzymanego wieku izotopowego.

Wśród stosowanych metod, metoda $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ została dopracowana teoretycznie i technicznie, a jej wyniki mają znaczną wiarygodność w przypadku datowania niektórych osadów węglanowych: nacieków jaskiniowych, raf koralowych i mirtwic wapiennych. Pozwala to porównywać zapisy geologiczne w

osadach morskich z nieciągłymi zapisami w osadach lądowych, często zawierających zabytki archeologiczne i szczątki organiczne (Harmon, 1980a, 1980b).

W niniejszym artykule zajmujemy się głównie geochemicznym uzasadnieniem metody i możliwościami zastosowania jej w geologii, podczas gdy teorię fizyczną zawiera praca Dulińskiego i Różańskiego (1985), a przykłady zastosowania z terenu Polski artykuł Głazka (1985).

Podstawowe dane z geochemii uranu i toru oraz ich izotopów wraz ze starszą literaturą źródłową zawarte są w specjalistycznych podręcznikach i monografiach (Czerdyncew 1969; Polański 1961, 1979; Smulikowski, Polański 1969), dlatego możemy ograniczyć się do cytowania prac nowszych i dotyczących bezpośrednio rozważanych szczegółów.

2. ZARYS GEOCHEMII URANU I TORU

Wśród aktywności tylko uran i tor posiadają długo żyjące nuklidy dzięki czemu występują w większej ilości w przyrodzie. Wagowe wskaźniki częstotliwości (klarki) dla zewnętrznych stref Ziemi są tego samego rzędu i wynoszą dla toru $7,3 \cdot 10^{-4}$ i $2 \cdot 10^{-4}$ dla uranu. Mają one zbliżone promienie jonowe i w skałach zwykle występują razem w formie rozproszonej w postaci (1) podstawniów diadochowych w rzadkich, akcesorycznych minerałach (monacyt, ortyt, ksenotym, cyrkon), (2) mikroskopowych wrostków wspomnianych minerałów akcesorycznych w głównych minerałach skałotwórczych lub (3) zaadsorbowanych jonów na powierzchni ziaren różnych minerałów.

Choć uran i tor występują w podobnych ilościach i wykazują podobne właściwości chemiczne, to istniejące między nimi różnice powodują rozdzielenie tych pierwiastków w pewnych etapach ich obiegu geochemicznego. Taką zasadniczą różnicę stanowi stopień utlenienia; uran wykazuje wiele możliwych stopni utlenienia (3+, 4+, 5+ i 6+), a tor praktycznie tylko jeden (4+).

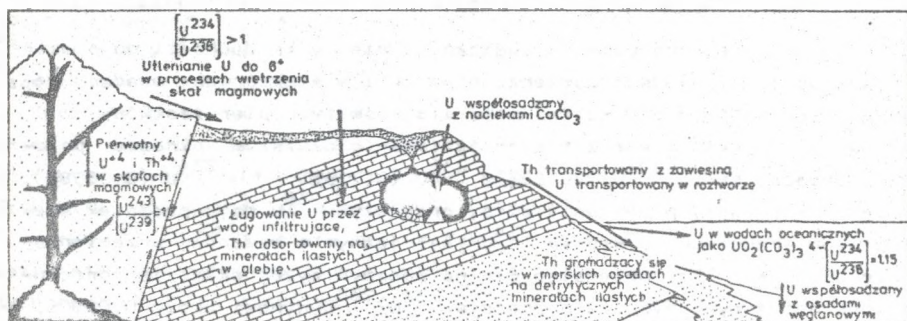
Oba te pierwiastki wykazują oksyfilny charakter i tendencję do gromadzenia się w skorupie ziemskiej. W etapie magmowym występują one w postaci jonów czterowartościowych i koncentrują się w skałach kwaśnych (granitoidach alkalicznych, ryolitach i dacytach), gdzie nie tworzą własnych minerałów, a występują w stanie rozproszonym. Stosunek zawartości Th/U w różnych typach skał magmowych waha się w granicach od 2 do 7.

Brak powinowactwa krystalochemicznego uranu i toru do głównych pierwiastków skałotwórczych skał magmowych powoduje, że oba one przechodzą do resztek pomagmowych i ulegają wzbogaceniu w utworach pegmatytowych i hydrotermalnych wysokich temperatur, gdzie tworzą własne minerały. Natomiast w utworach hydrotermalnych niższych temperatur nadal koncentruje się już tylko uran.

W warunkach hipergenicznych, w procesach wietrzenia następuje silne wzbogacenie wód w uran w stosunku do toru. Spowodowane jest to wysokim

potencjałem jonowym Th^{4+} , który jest szybko adsorbowany (głównie przez minerały ilaste) lub osadzany w postaci nierozpuszczalnych hydrolyzatów, jeżeli w toku wietrzenia chemicznego przejdzie do roztworu. Uran, chociaż pierwotnie w skałach magmowych występował też w postaci jonów U^{4+} , ulega łatwo utlenieniu i tworzy jony uranylowe (UO_2^{2+}), w których występuje na 6+ stopniu utlenienia i w tej postaci tworzy szereg łatwo rozpuszczalnych kompleksów niesionych w roztworze w strefie utlenienia. Wzbogacanie wód powierzchniowych w uran względem toru jest w środowiskach lądowych bardzo zmienne i zależne od lokalnych warunków, a ustabilizowane w wodach morskich, gdzie stosunek Th/U spada nieco poniżej 0,01.

Tor w warunkach hipergenicznych jest częściowo zatrzymywany na minerałach ilastych w glebie, a częściowo transportowany z zawiesiną ilastą, z którą osadza się w zbiornikach śródlądowych i morskich (rys. 1).



Rys. 1. Ideogram wędrowki uranu i toru w warunkach hipergenicznych według Harmona (1975)

Obecny w wodzie morskiej uran jest wytrącany chemicznie z węglanami, przy czym następuje pewne wzbogacenie osadów węglanowych w uran i tor względem wody morskiej. Wzbogacenie w tor pochodzi głównie z domieszki materiału detrytycznego, szczególnie z zawiesiny ilastej. W przeciętnych wapieniach morskich stosunek Th/U wynosi około 0,05.

Po diagenезie i wypiętrzeniu skały węglanowe podlegają erozji i rozpuszczaniu przez wody infiltrujące (krasowieniu). Uran i tor zawarte w tych skałach są ponownie uruchamiane. Jak poprzednio, uran tworzy rozpuszczalne kompleksy i jest transportowany w roztworze, a tor jest zatrzymywany w residuum ilastym lub odprowadzany w zawiesinie i usuwany z roztworu (Harmon, 1975; Harmon et al., 1975).

Transportowany w roztworach wodnych uran w formie kompleksów uranylowych, szczególnie w postaci anionu $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, w czasie ucieczki z roztworu CO_2 powodującej wytrącanie węglanów, ulega dysocjacji i jest współosadzany w postaci jonu uranylowego z węglanami jako domieszka śladowa w kalcycie i aragonicie (Harmon, 1975; Harmon et al., 1975).

Widzimy więc, że w cyklicznym obiegu pierwiastków w skorupie ziemskiej dochodzi do najsilniejszego rozdzielania uranu od toru w osadach węglanowych wytrąconych z roztworów wodnych pozbawionych domieszek detrytycznych (rys. 1). W osadach tych proporcja Th/U zdążyła do zera i najbardziej odbiega od średniej dla zewnętrznych warstw skorupy ziemskiej, wynoszącej około 4 (Harmon, 1975). Osadami takimi bywają na lądzie nacieki jaskiniowe i martwice, a w morzu rafy koralowe.

Dane analityczne wykazują, że śladowe domieszki uranu w naciekach wahają się pomiędzy 10 ppb a 100 ppm (Harmon et al., 1975), w martwicach wapiennych stwierdzono zawartości rzędu 4-5 ppm (Harmon et al., 1980), a w koralach 2-3 ppm (Harmon et al., 1978).

3. FRAKCYJONOWANIE IZOTOPIÓW URANU I TORU

Podczas omówionych procesów geologicznych nie tylko dochodzi do oddzielenia uranu od toru w wodach powierzchniowych i w niektórych osadach węglanowych, lecz także do frakcjonowania izotopów tych pierwiastków.

Uran naturalny składa się z trzech izotopów o dłuższym okresie połowicznego rozpadu; są to ^{238}U (99,28%), ^{235}U (0,715%) i ^{234}U (0,0058%). Wszystkie trzy ulegają przemianom alfa, przy czym ^{238}U daje początek szeregowi uranowo-radowemu, w którym ^{234}U jest jednym z członów przemieniającym się dalej w ^{230}Th . Opierając się na podanym wyżej składzie procentowym uranu można wyliczyć, że proporcja $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ wynosi około 0,00006.

W środowisku hipergenicznym następuje znaczne wzbogacenie w ^{234}U względem ^{238}U , ponieważ jony ^{234}U zajmują w kryształach minerałów miejsca uszkodzone przez uprzednią emisję cząstek alfa podczas przemiany wyjściowego izotopu ^{238}U i są podatniejsze na utlenienie, gdyż mają mniejszą masę niż ^{238}U przy tym samym ładunku elektrycznym. Wzbogacenie to wyraża się następującymi współczynnikami: jeżeli przy wyżej podanej proporcji stosunek aktywności tych izotopów w skorupie ziemskiej przyjąć za 1, to w wodach powierzchniowych jest on bardzo zmienny, zależny od warunków lokalnych oraz sezonowych i sięga 12,2; najczęściej waha się pomiędzy 1,1 a 3,0 (Czerdyncew, 1969; Thompson et al., 1975; Harmon et al., 1975). Natomiast w wodach morskich stosunek ten jest stały i wynosi $1,15 \pm 0,02$ (rys. 1).

Ogólnie można stwierdzić, że nacieki wytrącają się z wód wzbogaconych w ^{234}U i same są znacznie wzbogacone w ten izotop (Harmon, 1975; Harmon et al., 1975; Thompson et al., 1975), co ułatwia oznaczanie wieku metodą $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

Skład izotopowy naturalnego toru jest znacznie prostszy, gdyż praktycznie składa się on w 100% z izotopu ^{232}Th o bardzo długim okresie połowicznego rozpadu. Poza tym izotopem znany jeszcze 5 izotopów toru występujących w naturalnych szeregach promieniotwórczych. Izotopy te mają liczby masowe 234, 231, 230, 228 i 227, lecz ich półokresy rozpadu, są tak

krótkie, a częstość ich występowania w skorupie ziemskiej tak mała w porównaniu z ^{232}Th , że nie mają one praktycznego znaczenia. Jedynie najtrwalszy z nich ^{230}Th o czasie połowicznego rozpadu 72.500 lat w szczególnych warunkach może się usamodzielnąć. Właśnie taki przypadek zachodzi w niektórych osadach węglanowych, które pierwotnie były pozbawione toru, a wzbogacone w ^{234}U (Harmon et al., 1975). Dla osadów, które wykazują stosunek aktywności izotopów $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} \geq 1$ można przyjąć, że stosunek aktywności $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ jest miarą ich wieku.

4. ZAŁOŻENIA METODY $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$

Powstałe w niektórych osadach, w wyniku omówionych procesów geochemicznych, odchylenia od równowagi promieniotwórczej w szeregu uranowo-radowym - nadwyżka ^{234}U w stosunku do ^{238}U i niedobór ^{230}Th w stosunku do ^{234}U - maleją z czasem, a osiągnięcie równowagi promieniotwórczej w szeregu stanowi teoretyczną granicę stosowalności metody $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

Korzystając z faktu, że wszystkie interesujące w tej metodzie izotopy uranu i toru ulegają rozpadowi emitując cząstkę alfa ze stałą energią, charakterystyczną dla danego izotopu, możemy zastosować spektrometrię cząstek alfa, aby wyznaczyć stosunki aktywności interesujących izotopów.

Metoda $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ opiera się na fakcie, że niektóre osady węglanowe zawierają uran współosadzony z CaCO_3 i są pozbawione toru. Powstający w tych osadach ^{230}Th w wyniku rozpadu ^{234}U in situ jest miarą wieku osadu zgodnie z równaniem

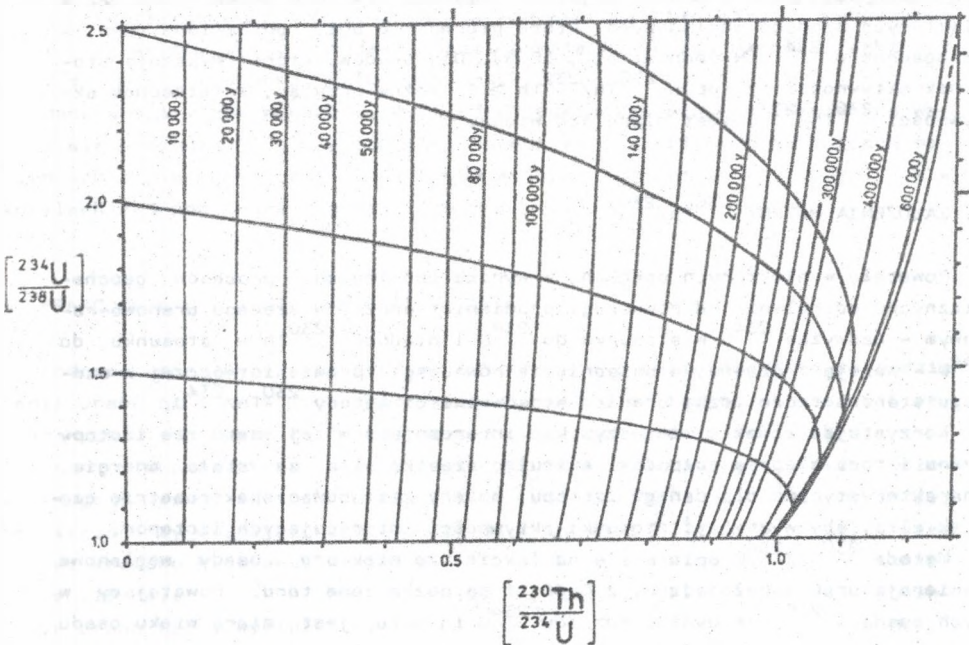
$$\left[\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} \right]_t = \frac{1 - \exp(-\lambda_{230} \cdot t)}{\left[\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right]_t} + \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \left(1 - \frac{1}{\left[\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right]_t} \right) \left\{ 1 - \exp[-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t] \right\} \quad (1)$$

gdzie:

$\left[\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} \right]_t$ i $\left[\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right]_t$ - są to mierzone stosunki aktywności tych izotopów po czasie t , zaś λ_{230} i λ_{234} są to stałe rozpadu izotopów ^{230}Th i ^{234}U .

Stosunek aktywności $\left[\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right]_t$ bierze się pod uwagę, ponieważ ^{230}Th pochodzi tylko częściowo z nadwyżki ^{234}U w chwili osadzenia, a częściowo z rozpadu ^{238}U w osadzie.

Podstawowym założeniem tej metody jest istnienie układu zamkniętego od chwili osadzenia, co może być częściowo zweryfikowane metodami geologicznymi.



Rys. 2. Diagram wzrostu zawartości ^{230}Th do stanu równowagi izotopowej z ^{234}U w układzie zamkniętym nie zawierającym początkowo ^{230}Th . Linie zbliżone do pionu przedstawiają izochrony czasu t , jaki upłynął od nagromadzenia ^{234}U w osadzie (według Harmona, 1975)

Przyjmując półokres rozpadu ^{230}Th za równy 72.500 lat (Atree et al., 1962) otrzymujemy graficzne rozwiązanie równania (1) przedstawione na diagramie (rys. 2). Wykres ten dobrze ilustruje pewne zwiększenie zasięgu i dokładności metody wraz ze wzrostem pierwotnego wzbogacenia próbki w ^{234}U względem ^{238}U . Przy obecnej technice analitycznej metoda $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ daje dobre rezultaty do $350\text{--}50$ tysięcy lat, a jej teoretyczna granica stosowalności sięga 600 tysięcy lat.

Trzeba tu dodać, że w ZSRR stosowany jest półokres rozpadu ^{230}Th wyznaczony jeszcze w roku 1949 i równy $80\text{--}3$ tysiące lat, co daje zwiększenie wieku izotopowego próbki o około 6,3% (Czerdyncew, 1969).

Zanieczyszczenie próbki nieautogenicznym torem pochodzącym z domieszek detrytycznych w czasie osadzenia albo późniejsze wypłukanie uranu powoduje podwyższenie stosunku $\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}}$ i pozorne postarzenie próbki.

W przypadku stwierdzenia pewnej domieszki toru detrytycznego, czego wskaźnikiem jest obecność ^{232}Th w próbce, wyznaczenie wieku jest wątpliwe. Jednak mając kilka oznaczeń w profilu geologicznym lub w warstwie, można wprowadzić poprawki do wzoru (1) opierając się na pewnych założeniach; np. (1) domieszka toru detrytycznego jest stała w całym profilu lub warstwie, dla których wykonano oznaczenia, (2) tylko tor został doprowadzony w formie detrytycznej, a nie łącznie z uranem, (3) aktywność dodanego detrytycznego ^{230}Th jest proporcjonalna do stwierdzonego w próbce ^{232}Th , (4) wiek wszystkich próbek jest zbliżony, a domieszka detrytycznego toru - różna. Zaproponowano kilka takich poprawek, które dają zbliżone, lecz nie identyczne rezultaty. Przykładem tego może być wyznaczenie wieku trawertynów z jaskini Caune de l'Arago we Francji. Turekian i Nelson (1976) wykonali 8 analiz i zakładając poprawkę opartą na założeniu, że wszystkie próbki są podobnego wieku i miały stałą domieszkę ^{230}Th pochodzenia detrytycznego, otrzymali 96.000 lat. Natomiast Harmon (1980b) zakładając zbliżony wiek i stały stosunek $\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}}$ w domieszce detrytycznej, na podstawie tych samych danych otrzymał 113.000 lat.

Ostatnio zaproponowano szereg matematycznych modeli (Ku et al., 1979; Schwarcz, 1980), które znacznie zwiększają potencjalne możliwości datowania osadów zanieczyszczonych detrytycznym torem.

Przyjęcie pewnych założeń przy korygowaniu wyników dla próbek zanieczyszczonych powinno być uzasadnione obserwacjami geologicznymi, a wyniki obliczeń muszą wykazywać zadowalającą zgodność z niebudzącymi wątpliwości danymi geologicznymi i oznaczeniami wieku uzyskanymi metodami niezależnymi.

5. PROCEDURA CHEMICZNA

Precyzyjne oznaczenie stosunków aktywności $\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}$, $\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}}$ i $\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}}$ w próbce wymaga wydzielenia wystarczającej ilości radiochemicznie czystego toru i uranu z osadu węglanowego. Procedurę zastosowaną do badań nacieków z Polski (Głazek, Harmon, 1981; Głazek, 1985) opracował P. Thompson, a zmodyfikował R. Harmon (Harmon, 1975, 1980b; Harmon et al., 1975).

Próbkę osadu węglanowego, czystego i jednorodnego geologicznie, oczyszczoną powierzchniowo z zanieczyszczeń mechanicznych rozpuszcza się w 2N HNO_3 i do roztworu dodaje się znaną ilość znacznika (spike) izotopowego $\frac{^{232}\text{U}}{^{228}\text{Th}}$ w roztworze nośnika (carrier) FeCl_3 . Otrzymany roztwór odfiltrowuje się z nierozpuszczalnych domieszek, których większa ilość dyskwalifikuje próbkę. Następnie wytrąca się amoniakiem jony metali ciężkich w formie wodorotlenków, które odfiltrowuje się i rozpuszcza. Dalej rozdziela się uran z żelazem od toru z innymi kationami na wymienniaczu jonowym (silny anionit typu Dowex 1-XB). Otrzymane roztwory oczyszcza się kilkustop-

niowo z użyciem wymienniacza jonowego i w końcu ekstrahuje uran z roztworu wodnego w 0,2 M TTA (thenoyltrifluoroacetone) rozpuszczonym w benzynie przy pH 3,5, a koncentrat toru w takim samym roztworze przy pH 1,2. Koncentraty te odparowuje się na nierdzewnych stalowych dyskach do zliczeń radioaktywności.

6. PROCEDURA FIZYCZNA

Otrzymane na dyskach koncentraty U i Th umieszcza się w wysokopróżniowej komorze licznika z detektorem krzemowym z barierą powierzchniową. Sygnał z detektora jest przez układ wzmacniaczy i filtrów przekazywany do wielokanałowego analizatora rejestrującego widma energii cząstek alfa. Rejestrowane widmo na wyjściu oscyloskopowym daje bieżącą kontrolę przebiegu rejestracji, na drukarce gotowy wydruk, a na wyjściu do minikomputera dane używane do obliczeń wieku zgodnie z równaniem (1) i koniecznymi poprawkami.

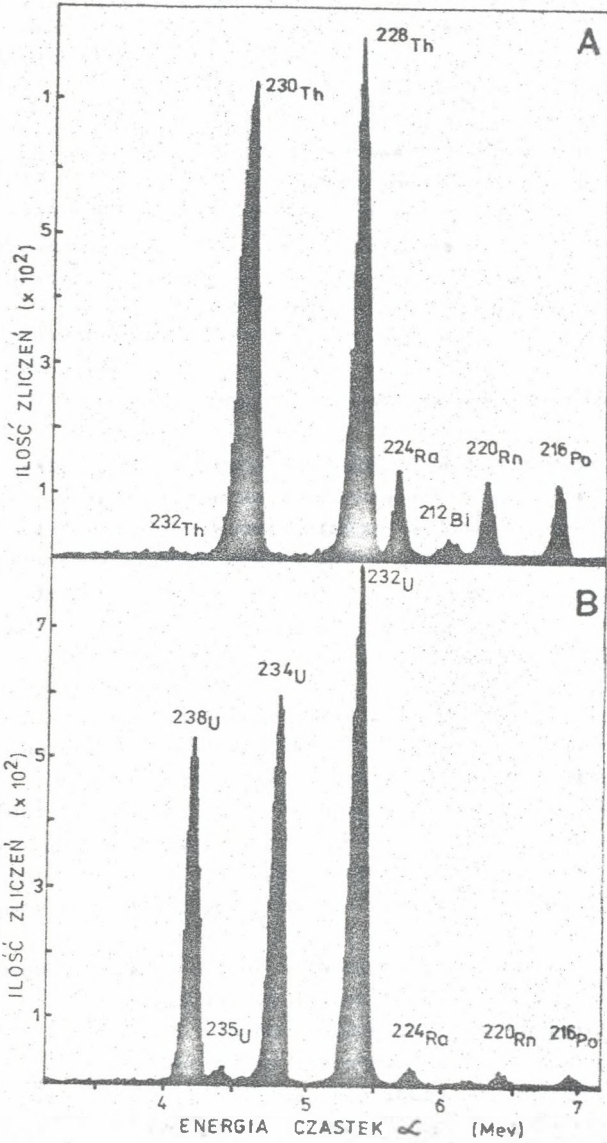
Typowe widmo toru (rys. 3A) wykazuje piki pochodzące od badanych izotopów o liczbach masowych 230 i 232, sztucznego znacznika 228 oraz produktów rozpadu tworzących się w trakcie procedury laboratoryjnej: ^{224}Ra , ^{212}Bi , ^{220}Rn i ^{216}Po ; podobnie widmo uranu (rys. 3B) wykazuje piki pochodzące od badanych ^{238}U , ^{234}U , sztucznego znacznika ^{232}U oraz ich produktów rozpadu.

Stosunki pól pików są bezpośrednimi miarami stosunków aktywności interesujących nas w próbce izotopów. Porównując stosunki aktywności badanych izotopów ze stosunkami aktywności znanych ilości dodanych znaczników ^{228}Th i ^{232}U można kontrolować przebieg separacji chemicznej, wydajność której wynosi 30-70% i obliczyć pierwotną zawartość uranu w próbce.

7. OGRANICZENIA I WARUNKI STOSOWALNOŚCI METODY

Materiał do datowania metodą $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ musi spełniać następujące warunki: (1) zawierać dostateczną ilość uranu i toru, (2) mieć znany pierwotny skład izotopowy i (3) stanowić układ zamknięty od czasu osadzenia. Przy obecnej technice minimalna zawartość uranu musi być większa od 0,03 ppm. Domieszka toru detrytycznego musi być bardzo mała, to znaczy stosunek aktywności $\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}}$ musi być znacznie większy od jedności. Osad datowany nie może wykazywać wtórnych przeobrażeń: rekrytalizacji korozji wtórnej cementacji.

Procedura laboratoryjna wymaga, aby oczyszczona wstępnie próbka ważyła 20-100 g. Separacja chemiczna trwa około 5 dni. Czas zliczania zmienia się w zależności od zawartości radioizotopów w próbce i trwa od 1 do 6 dni w celu osiągnięcia statycznie istotnych wyników, to jest około 8 000



Rys. 3. Typowe widma cząstek alfa dla koncentratów toru (A) i uranu (B) według Harmona (1975)

zliczeń rozpadów interesujących izotopów U i Th. Błędy wynikające z całej procedury były analizowane przez Harmona (1975), który wykazał, że błędy wynikające ze statystyki zliczeń w granicach 16 powodują przedział niepewności rzędu 0,5 - 2,0%, lecz wpływ innych czynników: wydajności procesu separacji chemicznej, wydajności licznika, skażenia laboratorium i odczynników powoduje zwiększenie przedziału niepewności dla pojedynczego oznaczenia wieku do 5-10% dla próbek zawierających 0,1 - 3,0 ppm U. Przedział ten maleje przy większej zawartości uranu, a wzrasta przy mniejszych zawartościach uranu (Harmon, 1980a).

W celu ciągłej kontroli precyzji oznaczeń zazwyczaj wykonuje się ślepe próby całego procesu raz na miesiąc, a dla sprawdzenia sprawności i skażenia detektora zlicza się ślepe dyski co dwa tygodnie. Zagadnienie to jest przedmiotem stałej międzylaboratoryjnej kontroli.

B. ZASTOSOWANIE DO ROZWIĄZYWANIA PROBLEMÓW GEOLOGICZNYCH

Przedstawione wcześniej rozważania oraz obszerna literatura dowodzą, że metoda $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ może być z powodzeniem stosowana do datowania raf koralowych, nacieków jaskiniowych, a rzadziej martwic. Te ostatnie wytrącane w warunkach gwałtownego wydzielania CO_2 zwykle są mikrokryształiczne i bardzo porowate, więc rzadko spełniają kryterium układu zamkniętego.

Podejmowano też próby datowania innych substancji tą metodą - wapieni morskich i słodkowodnych, kości, skorup mięczaków, kongrecji fosforytowych (Czerdyncew, 1969; Szabo, Collins, 1975; Veeh, Burnett, 1978). Jednak osady te zwykle nie spełniają kryteriów stosowalności metody. Szczególnie wiele wysiłku włożono w próby datowania kości i skorup mięczaków, jednak obie te substancje są osadzane bez wzbogacenia w uran, który jest adsorbowany dopiero podczas zagrzebywania w osadzie, a zawartość jego ulega zmianom (wypłukiwaniu bądź doprowadzaniu) pod wpływem wód gruntowych. Próby wprowadzenia korekt do oznaczeń wieku takich materiałów były wielokrotnie podejmowane, lecz zwykle trudno zweryfikować niezbędne założenia dla takich korekt.

Ponadto podejmowano próby oznaczeń wieku jezior bezodpływowych, gleb i torfów (Czerdyncew, 1969), lecz otrzymane wyniki często były sprzeczne między sobą i niezgodne z danymi geologicznymi i datowaniami innymi metodami (^{14}C), przeto nie znalazły szerszego zastosowania.

Liczne prace dowiodły, że osadzanie nacieków w głębi jaskiń na lądach współczesnej strefy klimatu umiarkowanego w plejstocenie było przerywane, a co najmniej silnie zredukowane w okresach panowania klimatu glacialnego i peryglacialnego, co tłumaczy się niską aktywnością biologiczną, małą produkcją CO_2 w glebie podczas panowania wiecznej zmarzliny i klimatu peryglacialnego (Thompson et al., 1974; Harmon et al., 1975, 1977; Harmon, 1975, 1980e; Głazek, Harmon, 1981; Głazek, 1985; Atkinson et al., 1978).

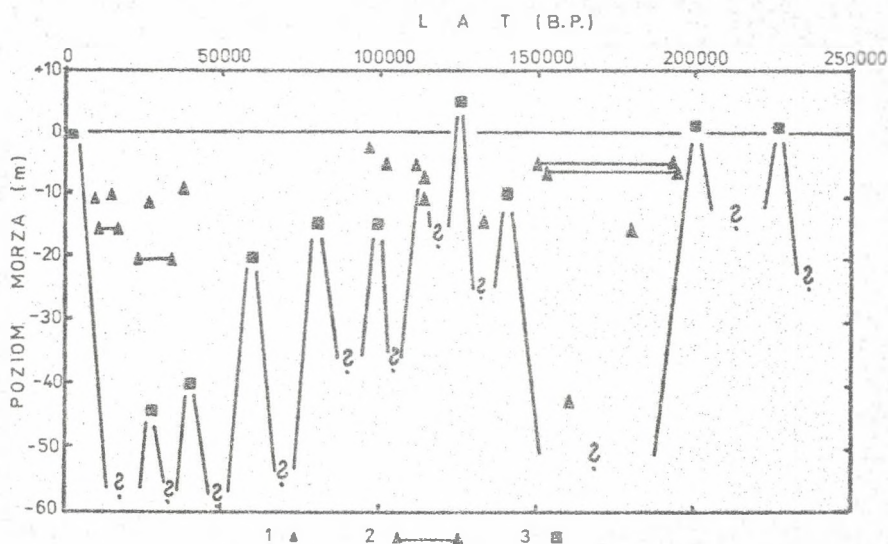
Wyniki te dowodzą, że sprzyjający osadzeniu nacieków klimat interglacjalny panował w Europie i Ameryce Północnej w okresach 0-15, około 60, 90-140, 180-230 tysięcy lat temu, nadto w przedziale 270-400 tysięcy lat temu istniały prawdopodobnie jeszcze dwa okresy wzmożonego osadzania nacieków, lecz słabsza rozdzielczość metody nie pozwala na dokładniejsze ich sprecyzowanie (Harmon, 1980a; Głazek, 1985).

Natomiast datowanie nacieków z zalanych przez morze jaskiń na wyspach w strefie subtropikalnej daje dobrą rejestrację okresów eustatycznego obniżenia poziomu morza podczas zlodowaceń na skutek uwięzienia dużej ilości wód w lądolodach. Okresy takie stwierdzono 10-40, 95-110, 140-195 tysięcy lat temu (Gascoyne et al., 1979; Harmon, 1980a; Harmon et al., 1978, 1981).

Datowania te oraz datowania z Nowego Meksyku (Harmon, Curl, 1979) wskazują, że intensywne wytrącanie nacieków we współczesnych strefach subtropikalnych (suchych i półsuchych) miało miejsce w okresach glacialnych.

Datowania wynurzonych raf koralowych dowodzą wyższego od obecnego poziomu morza w okresach około 6, 120-130 i 200-230 tysięcy lat temu, co stanowi dowód interglacjalnego zaniku lodowców (Harmon et al., 1978; Harmon, 1980a).

Zestawienie danych ilustrujących glacialno-interglacjalne (eustatyczne) wahania poziomu morza przedstawia diagram (rys. 4).



Rys. 4. Diagram zmian poziomu morza w ciągu ostatnich 250.000 lat na podstawie datowań koralu i zalanych przez morze nacieków wg Harmona (1980a) 1 - pojedyncze datowanie nacieku, 2 - odcinki czasu osadzania stałagaitów datowanych co najmniej w dwu miejscach, 3 - datowane rafy koralowe

Datowanie martwic zawierających zabytki archeologiczne pozwoliło w wielu przypadkach na określenie wieku stanowisk archeologicznych, co daje chronologię rozwoju ludzkości (Schwarcz et al., 1979; Schwarcz, 1980; Harmon et al., 1980; Głazek et al., 1980; Harmon, 1980b).

Obok określania wieku poszczególnych zdarzeń klimatycznych i prahisterycznych w przeszłości datowanie nacieków i raf koralowych pozwoliło też obliczyć prędkość niektórych procesów geologicznych. Tempo narastania nacieków w głębi jaskiń jest zmienne, zależne od warunków lokalnych, lecz znacznie wolniejsze niż to dawniej przypuszczano i wynosi 0,2 - 6 cm/1000 lat (Harmon, Curl, 1978; Harmon et al., 1975). Należy tu podkreślić, że są to wyniki otrzymane dla zbitych, krystalicznych nacieków powstających w wyniku powolnego ulatniania się CO₂ z wód infiltrujących do jaskiń o statycznym mikroklimacie. Natomiast często mylone, mikrokystaliczne porowate nacieki osadzające się w wyniku parowania roztworu w warunkach dynamicznego mikroklimatu w piwnicach, pod mostami, w przyotworowych partiach jaskiń, nie nadają się do datowania izotopowego i bez wątpienia narastają bardzo szybko.

Datowanie nacieków z zalanych przez morze jaskiń i wynurzonych raf koralowych (por. rys. 4) na wyspach oceanicznych pozwoliło obliczyć prędkość glacialnego obniżania poziomu morza podczas narastania lądolodów na 2-6 m/1000 lat i interglacialnego podnoszenia poziomu oceanu światowego na 5-8 m/1000 lat, co dowodzi, że zarówno narastanie lodowców, jak i ich topnienie zachodziło stosunkowo szybko, przy czym deglacjacja zachodziła nieco szybciej. Wynik taki jest zgodny z obserwacjami geomorfologicznymi na niszach europejskim i północnoamerykańskim, gdzie są liczne obserwacje świadczące o szybkiej aeralnej deglacjacji podczas młodszych glacjałów. Co więcej, można było stwierdzić, że eustatyczne podnoszenie poziomu morza zachodziło początkowo szybko, a pod koniec deglacjacji coraz wolniej (Harmon, 1980a; Harmon et al., 1978).

Wartość metody $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dla odtwarzania paleoklimatu polega jeszcze na tym, że pozwala ona umieścić w czasie geologicznym wyniki studiów paleotemperatur na podstawie izotopów trwałych tlenu, wodoru i węgla zawartych w naciekach (Harmon, 1975, 1980a; Różanski, Duliński, 1985).

Ostatnią, choć nie mniej ważną cechą metody $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ jest to, że niezbędna aparatura nie jest zbyt droga i praktycznie wszystkie jej elementy istnieją w Polsce w kilku ośrodkach naukowych, a jej zmontowanie jest możliwe nawet w obecnych warunkach, co najwyżej wymaga pokonania barier formalnych pomiędzy instytucjami. Problem ten jest interesujący szczególnie z tego powodu, że obszar Polski dostarcza możliwości korelacji zdarzeń glacialnych z osadami jaskiniowymi w całym zasięgu metody i może być obszarem reperowym dla datowania kontynentalnych zlodowceń Europy (Głazek, Harmon, 1981; Głazek, 1985).

LITERATURA

- Atkinson T.C., Harmon R.S., Smart P.L., Waltham A.C., 1978, Paleoclimatic and geomorphic implications of $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dates on speleothems from Britain; *Nature* **272**, 24-28.
- Atree R.W., Cabell M.J., Cushing R.L., Pieron J.J., 1962, A calorimetric determination of the half-life of ^{230}Th and consequent revision of its neutron capture cross-section; *Can. J. Phys.* **40**, 194.
- Czerdyńcew W.W., 1969, Uran-234; *Atomizdat*, Moskwa.
- Duliński M., Różański K., 1985, Datowanie kontynentalnych osadów węglanowych metodą stosunków $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ - uwagi metodyczne; *Zesz. Nauk. Pol. Śl., Ser. Mat.-Fiz.* **47**.
- Gascogne M., Benjamin G.J., Schwarcz H.P., Ford D.C., 1979, Sea-level lowering during the Illinoian Glaciation: Evidence from a Bahama "Blue Hole"; *Science* **205**, 806-808.
- Głazek J., 1985, Wyniki datowań nacieków jaskiniowych z terenu Polski metodą $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$; *Zesz. Nauk. Pol. Śl., Ser. Mat.-Fiz.* **47**.
- Głazek J., Harmon R.S., 1981, Radiometric dating of Polish cave speleothems; current results; *Proc. 8 Intern. Congr. Speleology*, Bowling Green **2**, 424-427.
- Głazek J., Harmon R.S., Nowak K., 1980, Uranium-series dating of the hominid-bearing travertine deposit at Bilzingsleben, G.D.R. and its stratigraphic significance; *Acta Geol. Polon.* **30**, 1-14.
- Groote P.M., 1977, Radiocarbon time scale for the early part of the last glacial in north-west Europe; *IGCP Project 73/1/24, Report 4*, Prague, 37-46.
- Harmon R.S., 1975, Late Pleistocene paleoclimates in North America as inferred from isotopic variations in speleothems; Ph. D. thesis, Geology, McMaster Univ. Hamilton, Ontario, 1-279.
- Harmon R.S., 1980a, Paleoclimatic information from isotopic studies of speleothems: A review; [w:] Mahaney W.C. (red.), *Quaternary paleoclimate*; Geo Books, Norwich, 299-318.
- Harmon R.S., 1980b, Uranium-series geochronology: a review of its application to absolute age dating of archaeological deposits; [w:] Burchell R. (red.), *Progress in scientific dating methods*; British Mus. Occ. Paper, 21, British Museum, London, 53-71.
- Harmon R.S., Curl R.L., 1978, Preliminary results on growth rate and paleoclimate studies of a stalagmite from Ogle Cave, New Mexico; *Natl. Speleol. Soc. Bull.* **40**, 25-26.
- Harmon R.S., Ford D.C., Schwarcz H.P., 1977, Interglacial chronology of the Rocky and Mackenzie Mountains based upon $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dating of calcite speleothems; *Can. J. Earth Sci.* **14**, 2543-2552.
- Harmon R.S., Głazek J., Nowak K., 1980, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dating of travertine from the Bilzingsleben archaeological site; *Nature* **284**, 132-135.
- Harmon R.S., Land L.S., Mitterer R.M., Carrett P., Schwarcz H.P., Larson G.J., 1981, Bermuda sea level during the last interglacial; *Nature* **289** 481-483.
- Harmon R.S., Schwarcz H.P., Ford D.C., 1978, Late Pleistocene sea level history of Bermuda; *Quat. Res.* **9**, 205-218.
- Harmon R.S., Thompson P., Schwarcz H.P., Ford D.C., 1975, Uranium-Series dating of speleothems; *Natl. Speleol. Soc. Bull.* **37**, 21-33.
- Ku T.L., Bull W.G., Freeman S., Thomas S., Knauss K.G., 1979, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dating of pedogenic carbonates in gravelly desert soils of Vidal Valley, south-eastern California; *Bull. Geol. Soc. America* **90**, 1063-1073.
- Polański A., 1961, *Geochemia izotopów*; Wyd. Geol., Warszawa.

- Polański A., 1979, *Izotopy w geologii*; Wyd. Geol., Warszawa.
- Polański A., Smulikowski K., 1969, *Geochemia*; Wyd. Geol., Warszawa.
- Różański K., Kuliński M., 1985, *Badania izotopowe form naciekowych w jaskiniach krasowych dla celów paleoklimatologii*; Zesz. Nauk. Pol. Śl., Ser. Mat.-Fiz. 47.
- Szwarcz H.P., 1980, Absolute age determination of archaeological sites by uranium series dating of travertines; *Archaeometry* **22**, 3-24.
- Szwarcz H.P., Blackwell B., Goldberg P., Marks A.E., 1979, Uranium series dating of travertine from archaeological sites, Nahal Zin, Israel; *Nature* **277**, 558-560.
- Szabo B.J., Collins D., 1975, Ages of fossil bones from British interglacial sites; *Nature* **245**, 680-682.
- Thompson P., Ford D.C., Szwarcz H.P., 1975, U^{234}/U^{238} ratios in limestone cave seepage waters and speleothem from West Virginia; *Geoch. Cosmoch. Acta* **39**, 661-669.
- Thompson P., Szwarcz H.P., Ford D.C., 1974, Continental Pleistocene climatic variations from speleothem age and isotopic data; *Science* **184**, 893-895.
- Turekian K.K., Nelson E., 1976, Uranium decay series dating of the travertines of Caune de l'Argo (France); [w:] *Colloque I. Datations absolues et analyses isotopiques en Préhistoire, Méthodes et limites*; IX^e Congr. Union Intern. Sci. Préhistoriques et Protohistoriques, Nice 172-179.
- Veeh H.H., Burnett W.C., 1978, Uranium-series dating of ineular phosphate from Ebon atoll, Micronesia; *Nature* **274**, 460-462.

МЕТОД $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА КАРБОНАТНЫХ ПОРОД
И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ГЕОЛОГИИ ЧЕТВЕРТИЧНОГО ПЕРИОДА

Р е з ю м е

Представлены геохимические основания метода $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ определения возраста пород (рис. 1). Описан метод анализа (рис. 2 и 3) и даны примеры использования в геологии. Обсуждены критерии и границы применения метода, который успешно применяется при определении возраста пещерных натёков, коралловых рифов и травертинов в пределах от 2 до 350 ± 50 тысяч лет назад, благодаря чему имеет он большие возможности при стратиграфической корреляции прерывных материковых записей с непрерывными морскими записями среднего и верхнего плейстоцена (рис. 4).

$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ DATING METHOD OF CARBONATE SEDIMENTS AND ITS ROLE
IN QUATERNARY GEOLOGY

S u m m a r y

Geochemical background of the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dating method is presented (Fig. 1). The laboratory procedure is described (Figs. 2 and 3) and examples of application to problems in geology are given. The criteria of ap-

plication and limitations of use are discussed. The method, with the time range from 2 to 350 ± 50 kyr B.P. can be used to determine the age of speleothems, coral reefs and travertines, and has tremendous potential for stratigraphic correlation of discontinuous continental records with continuous marine records of the Upper and Middle Pleistocene (Fig. 4).