

Merak DULIŃSKI
Kazimierz RÓZANSKI

Międzyresortowy Instytut Fizyki
i Techniki Jądrowej, AGH, Kraków

DATOWANIE KONTYNETALNYCH OSADÓW WĘGLANOWYCH
METODĄ STOSUNKÓW $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

- UWAGI METODYCZNE

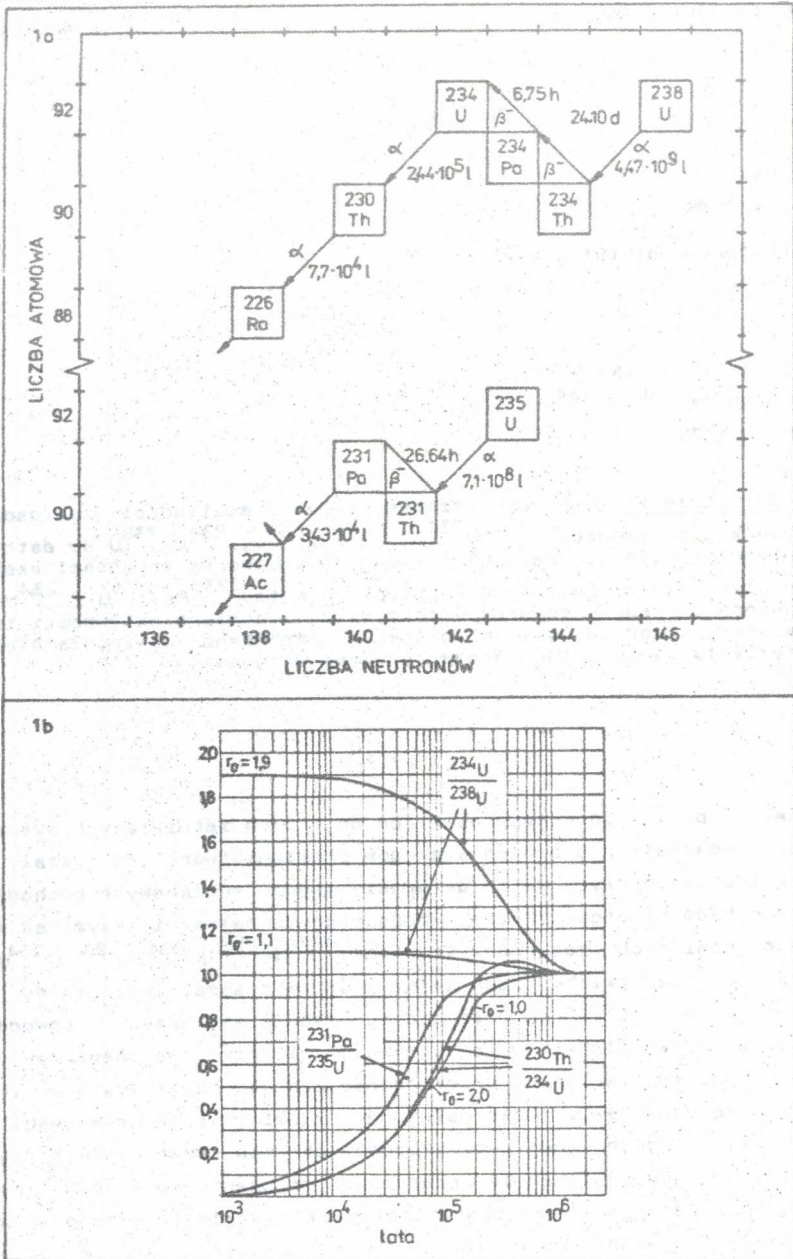
Streszczenie. W pracy przedyskutowano możliwości zastosowania stosunków aktywności $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ do datowania kontynentalnych osadów węglanowych. Wskazano na trudności eksperymentalne i interpretacyjne w przypadku metod $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ i $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Omówiono procedurę separacji chemicznej i pomiaru aktywności izotopów uranu i toru w badanych próbkach. Wskazano na źródła błędów w określeniu wieku osadów prezentowanymi metodami.

1. WSTĘP

Pierwiastki promieniotwórcze należące do trzech istniejących aktualnie w skorupie ziemskiej naturalnych szeregów promieniotwórczych stały się podstawą kilku izotopowych metod datowania osadów węglanowych pochodzenia organicznego bądź nieorganicznego, wśród których najważniejszymi są metody oparte na pomiarach stosunków aktywności $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Zasadnicza idea wszystkich trzech metod jest taka sama: początkowy brak równowagi promieniotwórczej w momencie formowania się osadu, powodowany przez dyskutowane w dalszej części artykułu czynniki geochemiczne, jest następnie stopniowo niwelowany przez rozpad izotopu macierzystego (patrz np. York i Farquhar, 1972). Czas potrzebny na osiągnięcie równowagi promieniotwórczej w ramach danej pary izotopów określa równocześnie zasięg czasowy danej metody. Rysunek 1a przedstawia fragmenty szeregów promieniotwórczych zawierające dyskutowane izotopy. Wszystkie trzy metody zastosowane zostały pierwotnie do datowania osadów morskich. Krótki przegląd możliwości ich zastosowania do datowania osadów kontynentalnych przedstawiony jest poniżej.

Metoda stosunku $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$

Źródłem braku równowagi ^{231}Pa z jego macierzystym izotopem - ^{235}U jest adsorpcja protaktynu na minerałach ilastych w procesie infiltracji wody



Rys. 1

a) Fragmenty szeregów uranowych ilustrujące metody $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$; $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$; $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ (York i Farquhar, 1972), b) Stosunki aktywności $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$; $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$; $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ w funkcji wieku próbki ilustrujące zasięgi czasowe poszczególnych metod

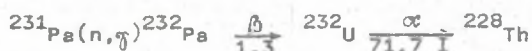
r_0 - początkowy stosunek aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (wg Henniga, Hennig 1979, Hennig et al., 1980)

opadowej. Uran, tworząc dobrze rozpuszczalne związki kompleksowe z węglanami w glebie, przechodzi do infiltrującej wody i jest z niej wytrącany wspólnie z osadem węglanowym. Odkładające się węglany (np. w postaci form naciekowych w jaskiniach) charakteryzują się zatem w momencie powstania stosunkiem $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ bliskim zera. Z upływem czasu w wyniku rozpadu ^{235}U stosunek ten dąży do jedności. Zasięg czasowy metody wynosi ok. 100-150 tys. lat (rys. 1b).

Istnieją jednakże duże trudności praktyczne w zastosowaniu tej metody do datowania osadów kontynentalnych. Wpływają one z następujących przyczyn:

- niskiej zawartości uranu w osadach,
- trudności w separacji chemicznej protaktynu (brak odpowiedniego izotopu α -promieniotwórczego Pa, który mógłby służyć jako wskaźnik wydajności odzysku ^{231}Pa z próbki).

Trudności te próbuje się ominąć przez zastosowanie neutronowej analizy aktywacyjnej (Szabo i Rosholt, 1969). Badana próbka razem ze standardem o znanym stosunku $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ zostaje naświetlona strumieniem neutronów termicznych. Pod wpływem neutronów zachodzi następująca reakcja:



Stosunek $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ można wyznaczyć mierząc aktywności ^{232}U i ^{238}U w naświetlonej próbce i standardzie. Niska zawartość ^{231}Pa w osadach zmusza jednakże do stosowania długich czasów naświetlania bądź dużych gęstości strumieni neutronów, co z kolei prowadzi do powstania przeszkadzających w pomiarze aktywności izotopów α , β , γ - promieniotwórczych (m.in. ^{239}Pu). Wspomniane kłopoty uniemożliwiają, jak dotychczas, szersze zastosowanie tej metody do datowania kontynentalnych osadów węglanowych.

Metoda stosunku $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

Możliwości praktycznego wykorzystania stosunku $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ do badań geochronologicznych zarysowały się w związku z odkryciem i udokumentowaniem braku równowagi promieniotwórczej między tymi izotopami w środowisku naturalnym. Stosunek aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ jest generalnie większy od jedności (Thurber 1962, Kaufman i Broecker 1965, Czerdyncew 1969, Szabo i Rosholt 1969, Kaufman 1971, Thompson et al. 1975, Hille 1979, Osmond 1980). Znając początkowy i końcowy stosunek $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ w próbce można określić wiek badanego osadu przy założeniu braku wymiany izotopowej z otoczeniem (rys. 1b). W praktyce określenie początkowego stosunku $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ jest bardzo trudne. Jak wykazują prace licznych autorów, aktualne stosunki aktywności izotopów uranu charakteryzuje duża zmienność w czasie i przestrzeni (Nguyen i Lalou 1969, Kronfeld 1971, Thompson et al. 1975). Wyjątek

stanowi tutaj ocean światowy, gdzie stosunek $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ jest stały i wynosi 1.15 (Osmond 1980). Dobrze zdefiniowana wartość tego stosunku dla oceanu umożliwiła efektywne datowanie węglonów morskich (Ku 1965, Thurber 1962). Zastosowanie tej metody do osadów kontynentalnych napotyka jednakże na spore trudności, przede wszystkim ze względu na duży margines niepewności co do początkowego stosunku $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ w wytrącających się warstwach osadów (Czerdyncew 1969, Thompson et al. 1975).

Metoda stosunku $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$

Tor pod względem geochemicznym zachowuje się podobnie jak protaktyn, tzn. jest efektywnie adsorbowany na minerałach ilastych w procesie infiltracji wody. W rezultacie formujące się osady węglanowe praktycznie nie zawierają toru (Thompson et al. 1975, Hennig et al. 1980). Jest on odtworzany w osadzie poprzez rozpad ^{234}U . Stosunek $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ może zatem być miarą czasu, jaki upłynął od momentu powstania osadu (rys. 1b). Wiek badanej próbki można wyznaczyć z równania (Szabo i Rosholt 1969):

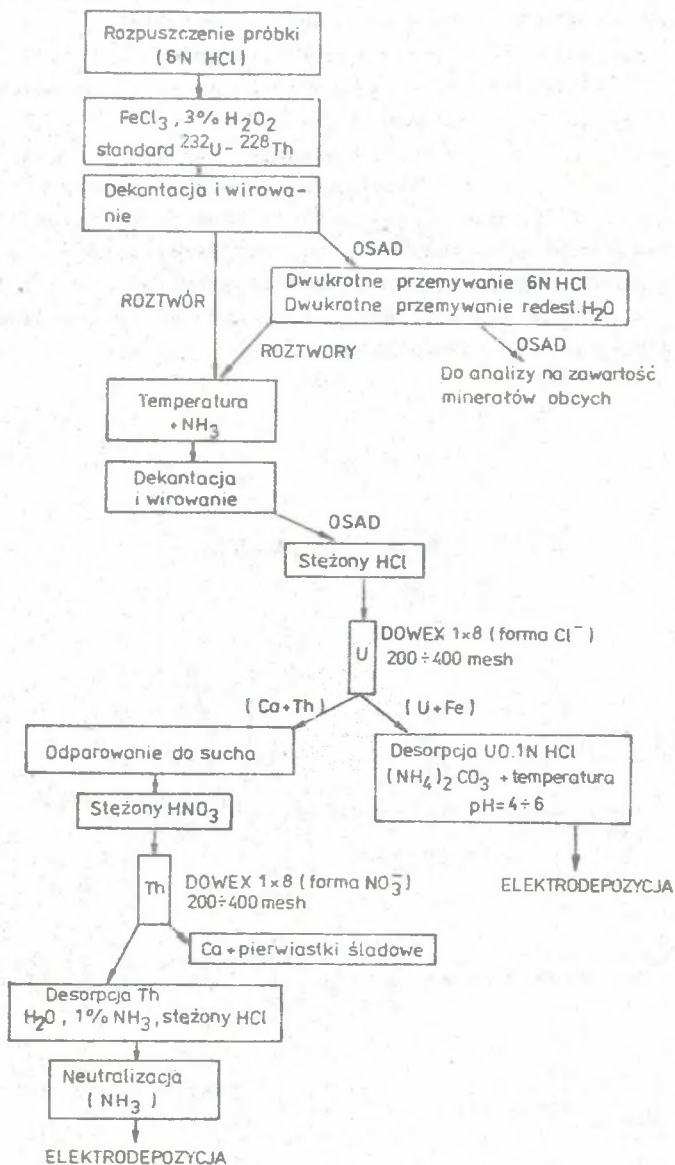
$$\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} = \frac{^{238}\text{U}}{^{234}\text{U}} (1 - e^{-\lambda_{230} \cdot t}) + 1.4352 \cdot (1 - \frac{^{238}\text{U}}{^{234}\text{U}}) \cdot (1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234}) \cdot t}) \quad (1)$$

- gdzie $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$; $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ - aktualnie mierzone stosunki aktywności w próbce, λ_{230} , λ_{234} - stałe rozpadu ^{230}Th i ^{234}U . Równanie (1) uwzględnia nadmiar ^{234}U w stosunku do macierzystego ^{238}U w chwili odkładania węglanu. Zasięg czasowy metody wynosi ok. 350 tys. lat. Przeprowadzone przez Kaufmana i Broeckera (1965) oraz Penge i współpracowników (1978) testy porównawcze metod $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ i ^{14}C wykonane na materiale osadów jeziornych wykazały zadowalającą zgodność oznaczeń wiekowych w ramach zasięgu czasowego metody radiowęglowej. Z uwagi na nieskomplikowaną procedurę pomiarową i względnie prostą interpretację wyników metoda $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ znalazła szerokie zastosowanie przy datowaniu kontynentalnych osadów węglanowych (Atkinson et al. 1978, Hennig 1979, Schwarcz et al. 1979, Harmon et al. 1980, Głazek et al. 1980, Schwarcz 1980, Hennig et al. 1980).

II PROCEDURA POMIAROWA

Można wyróżnić dwa podstawowe etapy procesu pomiarowego wspólne dla wszystkich trzech omawianych metod:

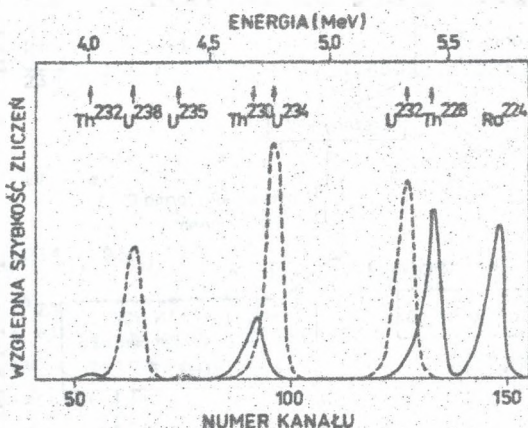
1. Separacja chemiczna uranu i toru z próbki.
2. Spektrometryczny pomiar aktywności wyseparowanych izotopów promieniotwórczych.



Rys. 2. Schemat metody separacji uranu i toru (Hennig 1979)

Przykład procedury separacji chemicznej U i Th z materiału próbki przedstawiony jest schematycznie na rys. 2 (Hennig 1979). Z uwagi na śladowe koncentracje interesujących nas pierwiastków zachodzi konieczność stosowania nośnika, który równocześnie służy do wyznaczenia wydajności procesu separacji (standard $^{232}\text{U}/^{228}\text{Th}$ o znanej aktywności). Ostatnim etapem procesu separacji jest elektrodpozycja rozdzielonego uranu i toru na specjalnych krążkach ze stali nierdzewnej odpowiednio przystosowanych do pomiaru promieniotwórczości α osadzanych nuklidów.

Pomiar promieniotwórczości α wyseparowanych nuklidów uranu i toru prowadzony jest za pomocą detektora półprzewodnikowego z barierą powierzchniową. Z detektorem współpracuje analizator wielokanałowy umożliwiający rejestrację widma mierzonych nuklidów (rys. 3). Zarejestrowane widmo jest podstawą do wyznaczenia odpowiednich stosunków aktywności izotopów Th i U potrzebnych do określenia wieku badanej próbki. W tabeli 1 podane zostały podstawowe parametry procesu pomiarowego.



Rys. 3. Położenie pików izotopów uranu i toru uzyskanych z detektora półprzewodnikowego dla próbki węglanu pochodzenia organicznego (Kaufman i Broecker, 1965)

III ŹRÓDŁA BŁĘDÓW W DATOWANIU KONTYNTENTALNYCH OSADÓW WĘGLANOWYCH METODĄ STOSUNKÓW $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$

Efektywne datowanie osadów węglanowych jest możliwe przy spełnieniu dwóch podstawowych założeń:

1. Początkowa nierównowaga izotopowa w badanym materiale powinna być ściśle określona. W przypadku metod $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ i $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ zakłada się

Tabela 1

Podstawowe parametry procedury pomiarowej wyznaczania stosunków aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ w osadach węglanowych do celów datowania

1. Wielkość próbki	$(20 \pm 200) \text{ g}^1)$ $(20-200) \text{ g}^1)$
2. Proces separacji uranu i toru:	
- czas	ok. 20 h
- nośnik ^{x)}	standard $\text{U}-232/\text{Th}-228$ o znanej aktywności
- wydajność procesu	$(50-80)\%$ dla U i $(30-60)\%$ dla Th ²⁾
3. Elektrodepozycja:	
- charakterystyka dysków	stal nierdzewna, \varnothing $(12 \pm 20) \text{ mm}$, grubość $1 \text{ mm}^{2,3,5)}$
- napięcie i natężenie prądu	uran: $4.5-5.0 \text{ V} / 300-400 \text{ mA}^2)$, $12 \text{ V} / 1 \text{ A}^{5,6)}$
- czas osadzania	tor: $4.2-5.0 \text{ V} / 700-850 \text{ mA}^2)$ $0.5-1.5 \text{ h}^{2,5,6)}$
4. Pomiar aktywności	
- tło detektora	$(0.02 \pm 0.03 \text{ m.}/\text{min}^{2,4)}$
- czas pomiaru	ok. $24 \text{ h}^{2,4)}$
- wydajność rejestracji	$(22 \pm 25)\%^{2,3)}$
5. Średni błąd wyznaczenia wieku	$(5 \pm 10)\%$

^{x)} W przypadku metody Pa-231/U-235 z uwagi na brak odpowiedniego nośnika α -promieniotwórczego stosuje się naświetlanie próbki neutronami (patrz tekst):

1) w zależności od dostępności próbki i zawartości uranu;

2) Hennig, 1979;

3) Mangini i Sonntag, 1977;

4) tło dla całego zakresu widma (Gellermann et al. 1980);

5) Kronfeld 1971;

6) Osmond et al. 1971.

zwykle początkowe wartości tych stosunków równe zero. Oznacza to stuprocentowe usuwanie toru (protaktynu) z infiltrującej wody. Pośrednią metodą sprawdzenia tego założenia jest pomiar stosunku $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ($^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$) dla współcześnie wytrąconych osadów (np. aktywnie rosnących stalagmitów). Jeśli jest on bliski zero, to z dużym prawdopodobieństwem uznać możemy badany obiekt za nadający się do datowania. Określenie początkowego stosunku $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ w próbce dla celów datowania metodą $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ jest, jak wspomniano we wstępie, dużo trudniejsze. Przyjmowanie aktualnie obserwowanego stosunku $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ w otoczeniu badanego osadu jest tylko połowicznym rozwiązaniem i nie znajduje głębszego uzasadnienia w świetle dużej zmienności tego stosunku w środowisku kontynentalnym. Uznać zatem należy, że metoda $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ dać może tylko orientacyjną informację o wieku badanej próbki.

2. Osad po uformowaniu powinien stanowić układ zamknięty, tzn. charakteryzować się brakiem przepływu masy pomiędzy osadem a otoczeniem. Materiał budulcowy naciekowych form jaskiniowych na ogół dobrze spełnia ten warunek. Przykładem "otwarcia się" systemu jest zjawisko rekrytalizacji kalcytu stalagmitów bądź przejście od aragonitu do kalcytu mogące spowodować uwalnianie się ^{230}Th bądź ^{234}U i usuwanie ich z układu, co w konsekwencji prowadzi do zafałszowania wieku próbki wyznaczonego metodą $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ lub $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (Hennig et al. 1980). Stąd też do datowania powinien być wybierany materiał nie wykazujący śladów rekrytalizacji czy rozpuszczania. Innym źródłem błędów w metodzie $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ jest obecność nieradiogenicznego ^{230}Th w próbce (tzw. tor detrytyczny). Jest on związany z obecnością minerałów ilastych w stalagmicie i nie pochodzi z rozpadu ^{234}U zawartego w kalcytcie. Jego obecność powoduje konieczność wprowadzenia odpowiedniej poprawki do wzoru (1), którą wyznacza się w oparciu o pomiar ^{232}Th (Kaufman i Broecker 1965).

PODSUMOWANIE

Spośród wymienionych metod określenia wieku kontynentalnych osadów węglanowych metoda stosunku $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ wydaje się najbardziej perspektywiczną. Przy względnie nieskomplikowanej procedurze pomiarowej daje ona możliwość datowania osadów do ok. 350 tys. lat wstecz ze średnim błędem (5±10)%. Wymagany jest jednak staranny dobór materiału do datowania (możliwie czysty kalcyt bez śladów rekrytalizacji i wtęceń mineralnych).

Metoda $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, choć potencjalnie obejmująca większy zakres czasowy niż metoda $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, wymaga jednak dokładnego określenia początkowego stosunku $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, co w praktyce jest warunkiem trudniejszym do zrealizowania. Nadaje się więc tylko do orientacyjnego określenia wieku osadu.

Możliwość datowania osadów węglanowych, w szczególności form naciekowych w jaskiniach, daje w połączeniu z badaniami składu izotopowego kalcytu i wrostków ciekłych w tych formach możliwość określenia zmian paleotemperatury obszarów kontynentalnych w okresie ostatnich kilkuset tysięcy lat.

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.
- Czerdynczew W.W., 1969, Uran-234. Atomizdat, Moskwa.
- Gellermann R., Fröhlich K., Deutscher M., 1980, Ein α -Spektrometer für Untersuchungen mit Umweltunkliden. *Isotopenpraxis*, 17: 206-210.

- Głazek J., Harmon R.S., and Nowak K., 1980, Uranium-series dating of the hominid-bearing travertine deposit at Bilzingsleben, G.D.R. and its stratigraphic significance. *Acta Geologica Polonica*, vol. 30, No 1.
- Harmon R.S., Głazek J. and Nowak K., 1980, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dating of travertine from the Bilzingsleben archaeological site. *Nature*, 284: 132-135.
- Hennig G.J., Bangert U., Herr W., 1980, Dating of speleothem by disequilibrium in the U-decay series. *British Museum Occasional Paper*, 21: 73-78.
- Hennig G.J., 1979, Beiträge zur Th-230/U-234 - Altersbestimmung von Höhlensintern sowie ein Vergleich der erzielten Ergebnisse mit denen anderer Absolutdatierungsmethoden. *Praca doktorska, Uniwersytet Köln*.
- Hille P., 1979, An open system model for uranium series dating. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 42: 138-142.
- Kaufman A., Broecker W., 1965, Comparison of ^{230}Th and ^{14}C ages for carbonate materials from Lakes Lahontan and Bonneville. *J. Geoph. Res.*, 70: 4039-4054.
- Kaufman A., 1971, U-series dating of Dead Sea Basin carbonates. *Geochim et Cosmochim. Acta*, 35: 1269-1281.
- Kronfeld J., 1971, Hydrologic investigations and the significance of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ disequilibrium in the ground waters of central Texas. *Praca doktorska, Uniwersytet Rice*.
- Ku T.L., 1965, An evaluation of the $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ method as a tool for dating pelagic sediments. *J. Geophys. Res.*, 70: 3457-3474.
- Mangini A., Sonntag C., 1977, Pa dating of deep-sea cores via ^{227}Th counting. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 37: 251-256.
- Nguyen Huu Van, Lalou C., 1969, Détermination simultanée du rapport isotopique $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et de la teneur en uranium 238 dans les eaux naturelles. *Radiochimica Acta*, vol. 12: 156-160.
- Osmond J.K., 1980, Uranium disequilibrium in hydrologic studies. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, (P. Fritz and J.Ch. Fontes Editors), Elsevier Sci. Publ. Comp., Amsterdam: 259-281.
- Osmond J.K., Buie B.F., Rydell H.S., Kaufman M.I. and Wallick E.I., 1971, Uranium and tritium as natural tracers in the Floridan aquifer. *Fla. Water Resources Research Center Pub.* no 14.
- Peng T.H., Goddard J.G., Broecker W.S., 1978, A direct comparison of ^{14}C and ^{230}Th ages at searles Lake, California. *Quat. Res.*, 9: 319-329.
- Schwarcz H.P., 1980, Absolute age determination of archaeological sites by uranium series dating of travertines. *Archaeometry*, 22: 3-24.
- Schwarcz 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., Rosholt J.N., 1969, Uranium-series dating of pleistocene molluscan shells from southern California - An open system model. *J. Geophys. Res.*, 74: 3253-3260.
- Thompson P., Ford D.C., Schwarcz H.P., 1975, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios in limestone cave seepage waters and speleothem from West Virginia. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 39: 661-669.
- Thurber D.L., 1962, Anomalous $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in nature. *J. Geophys. Res.*, 67: 4518-4520.
- York D. and Farquhar R.M., 1972, *The Earth's age and geochronology*. Pergamon Press, Oxford: 66-68.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ КАРБОНАТНЫХ ОСАДКОВ
МЕТОДОМ ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$

- МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

В работе дискутированы возможности применения отношений активности $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ к определению возраста континентальных, карбонатных отложений. Указано экспериментальные и интерпретационные трудности методов $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ и $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Обсуждено процедуру химического отделения и измерения активности изотопов урана и тория в исследованных образцах. Указано на источники погрешности определения возраста отложений представленными методами.

DATING OF TERRESTRIAL CARBONATE SEDIMENTS BY MEANS
OF $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{Th}$, $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ ISOTOPE RATIOS

- SOME METHODOICAL REMARKS

S u m m a r y

Dating possibilities of terrestrial carbonates using $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ methods are discussed. Brief summary of experimental procedure is given together with discussion of possible sources of errors.