

## CENNI SULLA DATAZIONE ASSOLUTA MEDIANTE IL METODO DEL $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$

V. Verrubbi<sup>(1)</sup> - M. Arcasenza<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>ENEA - Dipartimento Ambiente, <sup>(2)</sup>Via F. Salata 23, 00177 Roma

Abstract - The  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  method for the absolute dating of the sediments is widely used in the studies of Upper Pleistocene and Olocene geochronology since it permits to dating sediments deposited in the last 300 Kys. Several type of materials can be dated with The two main  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  datation techniques are: a particle counting and mass spectrometry (TIMS - thermal ionization mass spectrometry). The second technique permits to extend the datability limit beyond 500 Kys; moreover it needs less material and gives less error with respect to the first one, a particles counting.

Riassunto - Il metodo del  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ , per la datazione assoluta dei sedimenti, trova ampia applicazione nello studio della geocronologia del Pleistocene superiore e dell'Olocene, in quanto, permette di datare sedimenti che si sono depositi negli ultimi 300 Ka. Con il metodo del  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  può essere datata un'ampia varietà di materiali, ma, risulta particolarmente adatto per la datazione dei carbonati di calcio; specialmente quelli molto puri come i coralli e i speleotemi. Le tecniche utilizzate per la datazione con il metodo  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  sono sostanzialmente due: la prima basata sul conteggio delle particelle  $\alpha$ , mentre la seconda prevede l'impiego della spettrometria di massa (TIMS - thermal ionization mass spectrometry). Quest'ultima tecnica permette di estendere il limite di databilità dei sedimenti oltre i 500 Ka, inoltre, rispetto alla tecnica del conteggio delle  $\alpha$ , sono necessarie minori quantità di materiale e l'errore commesso nella datazione è molto minore.

Parole chiave: Datazione, Uranio, Torio, Depositi Quaternari  
Key words: Dating, Uranium, Thorium, Quaternary Deposits

### 1. Considerazioni generali

La stima dell'età assoluta, nella quale è avvenuta la deposizione dei sedimenti, contribuisce in modo significativo alla comprensione di molti fenomeni geologici che hanno interessato la crosta terrestre. La datazione dei sedimenti rende infatti possibile la correlazione tra depositi di differenti aree, la ricostruzione temporale dei processi geomorfologici, lo studio delle variazioni paleoclimatiche nonché delle fasi tettoniche, mediante, in quest'ultimo caso, la datazione dei carbonati che si sono depositi nelle fratture generate dagli eventi tettonici.

Per la datazione dei sedimenti quaternari, oltre al metodo del  $^{14}\text{C}$ , uno dei metodi più utilizzati è quello basato sul disequilibrio dei prodotti della serie radioattiva dell'uranio; quest'ultimo metodo, rispetto a quello del  $^{14}\text{C}$ , permette di aumentare notevolmente il range di età dei sedimenti che può essere misurato.

Tale metodo consente la datazione sia di depositi continentali sia di depositi marini, purchè essi contengano composti precipitati da una soluzione a bassa temperatura. Un'ampia varietà di materiali soddisfa queste condizioni; principalmente quelli costituiti da varie fasi del carbonato di calcio, ad esempio, calcite e aragonite. Il metodo è particolarmente adatto per i campioni costituiti da carbonati molto puri, come coralli e speleotemi, ma, con particolari accorgimenti analitici e interpretativi, è possibile applicarlo anche a carbonati meno puri, come i travertini o a sedimenti non carbonatici di origine vulcanica.

Affinchè la datazione con la serie radioattiva di

$^{238}\text{U}$  dia risultati affidabili, è necessario che il materiale in oggetto rispetti le seguenti condizioni: a) che la sua cristallizzazione sia avvenuta unitamente alla sua deposizione e che da quel momento esso costituisca un sistema chimicamente chiuso; b) inizialmente contenga uranio ma non  $^{230}\text{Th}$  e  $^{231}\text{Pa}$ , suoi prodotti di decadimento.

Il metodo  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  si basa sul presupposto che la quantità di  $^{230}\text{Th}$  presente nel campione provenga totalmente dal decadimento dell'uranio precipitato con il carbonato. Ciò è generalmente possibile in quanto nelle acque naturali normalmente sono presenti in soluzione piccole quantità di U (qualche ppm) che possono precipitare con il carbonato di calcio, mentre raramente è presente il  $^{230}\text{Th}$ , in quanto insolubile.

Se il sedimento al momento della sua deposizione non conteneva  $^{230}\text{Th}$ , il rapporto  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  è dato dalla relazione:

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

Nella fig. 1 è rappresentata la soluzione grafica dell'equazione 1, essa illustra la relazione tra i rapporti di attività  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  e  $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$  in un sistema chiuso. Le linee verticali sono isocrone, ottenute dall'eq. 1 con vari valori del rapporto  $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ .

Purtroppo è possibile che il  $^{230}\text{Th}$  presente nel campione non sia dovuto solo al decadimento dell'uranio precipitato al momento della sua cristallizzazione,

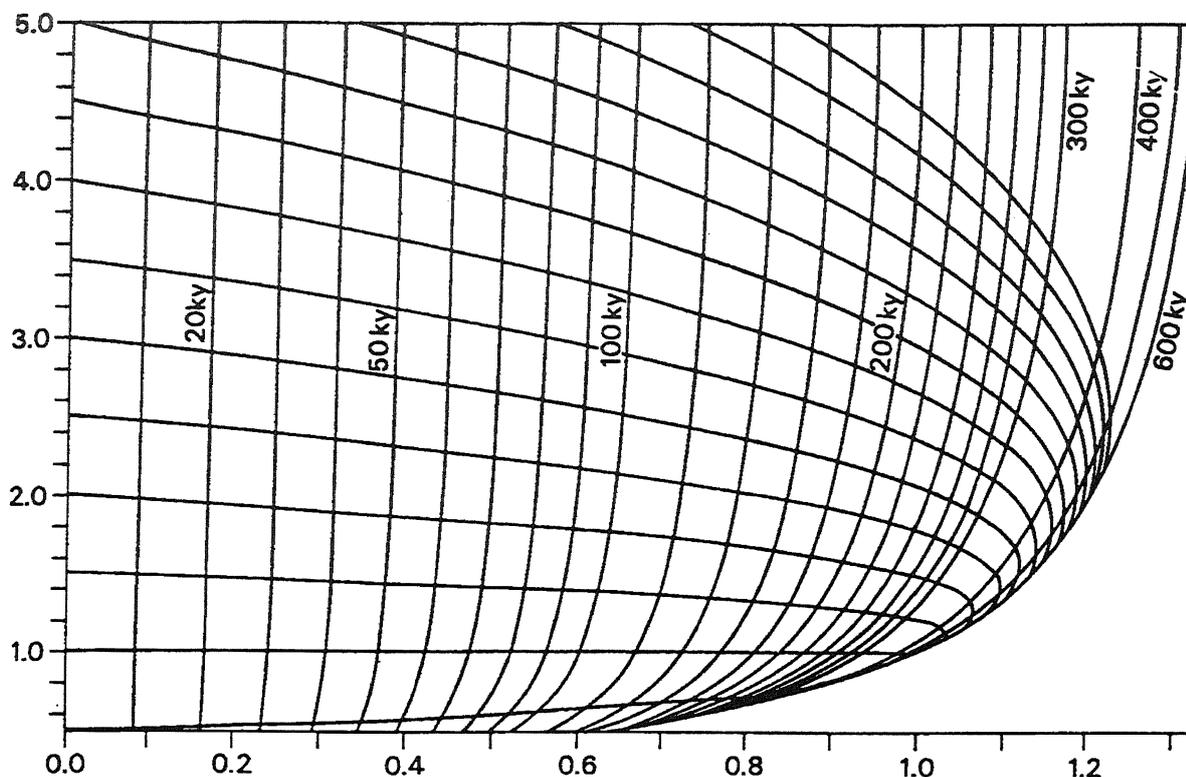


Fig. 1 - Relazione tra i rapporti  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  (Schwarcz, 1980)  
 Relationship between the  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  ratio and  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratio (Schwarcz, 1980)

ma che sia stato invece introdotto da detrito inglobato nel carbonato. In tal caso l'età misurata è maggiore di quanto non sia realmente. Un tale errore sistematico può essere evidenziato dal valore del rapporto  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ; se questo risulta essere minore di 10 il valore dell'età risulta inaffidabile ed è necessario apportare delle correzioni (Schwarcz, 1980). Nel caso invece che il campione abbia subito una ricristallizzazione allora altro uranio può essere stato inglobato nel materiale e l'età ottenuta risulterà minore di quella reale. Un altro caso in cui l'età ricavata risulta minore di quanto non sia realmente si ha quando si utilizzano di resti fossili dei molluschi; questi, infatti, costituiscono un sistema aperto per l'uranio che può quindi entrare a far parte delle parti mineralizzate dei molluschi anche dopo la loro morte (Kaufman *et al.*, 1971).

Sono principalmente due le tecniche utilizzate per la datazione con il metodo del  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ; la prima si basa sul conteggio di particelle a emesse dai radioisotopi, tecnica descritta in modo chiaro ed esaustivo in Gascoyne *et al.*, 1978, mentre la seconda tecnica, descritta in vari lavori (Edwards *et al.*, 1987 e Hamelin *et al.*, 1991), prevede l'impiego della spettrometria di massa (TIMS - thermal ionization mass spectrometry). La tecnica analitica, basata sul conteggio delle particelle a, presenta nei confronti della TIMS una serie di svantaggi: la quantità di materiale necessario deve essere dell'ordine delle decine di grammi, almeno 20, mentre nel caso della TIMS è sufficiente circa un grammo di materiale; l'incertezza nella data ottenuta con la tecnica radiometrica è circa 5-10 maggiore di quella ottenuta

con la tecnica spettrometrica (ad esempio nel caso di sedimenti depositi durante l'ultimo interglaciale, circa 125 Ka, l'errore commesso nella datazione con il conteggio delle  $\alpha$  è di circa 15 Ka, mentre, utilizzando lo spettrometro di massa, questo valore scende a circa 1.5 Ka). Un risultato notevole è quello contenuto nel lavoro di Bard *et al.*, 1996, nel quale sono esposti i risultati ottenuti applicando la tecnica spettrometrica alla sequenza sedimentaria campionata a Tahiti; si può osservare che l'errore commesso nella datazione di sedimenti di circa 13000 anni è in alcuni casi di soli 30 anni.

L'ultimo aspetto, ma non il meno importante, riguarda il range di databilità dei sedimenti il quale, come è noto, dipende principalmente dal periodo di dimezzamento dei radionuclidi utilizzati. Essendo il periodo di dimezzamento del  $^{234}\text{U}$   $2.49 \cdot 10^5$  anni, mentre quello del  $^{230}\text{Th}$   $7.52 \cdot 10^4$  anni; mediante il metodo del  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  si possono ottenere datazioni di sedimenti che si sono depositi negli ultimi 300 Ka. La maggiore precisione della tecnica TIMS permette di estendere questo intervallo di tempo ad oltre 500 Ka.

## 2. Metodologia analitica

Il campione viene pesato e poi disciolto con  $\text{HNO}_3$  1N. L'acido deve essere aggiunto pochi ml alla volta, inoltre, bisogna avere l'accortezza di non spingere la dissoluzione del carbonato troppo a fondo, onde evitare, per quanto possibile, la lisciviazione dei radionuclidi presenti nel detrito che influirebbero negativamente nel cal-

colo della datazione.

La soluzione ottenuta viene filtrata e addizionata con un tracciante radioattivo, il residuo deve essere seccato e pesato. Vengono poi aggiunti circa 40 mg di  $\text{FeCl}_3$ , per concentrare, mediante coprecipitazione, gli isotopi del torio dell'uranio. La precipitazione si ottiene aggiungendo  $\text{NH}_4\text{OH}$ , finché la soluzione raggiunge PH 10, e lasciando quindi riscaldare in incipiente ebollizione per circa mezz'ora. Il precipitato viene poi disciolto con HCl 9N e fatto percolare su colonna di resina anionica. La resina trattiene l'uranio, che viene poi eluito con HCl 0.1N, mentre il torio rimane in soluzione.

A questo punto abbiamo due soluzioni: una di HCl 9N che contiene torio, l'altra di HCl 0.1N che contiene l'uranio. Queste due soluzioni vengono prima concentrate a pasta di sali, poi addizionate 10 ml di  $\text{HNO}_3$ , per eliminare le sostanze organiche, e riportate a pasta di sali; dopo questa operazione si procede alla purificazione dell'uranio e del torio.

### 2.1. Purificazione dell'uranio

I sali contenenti uranio ottenuti dall'operazione precedente vengono sciolti in 5 ml di  $\text{HNO}_3$  saturo di  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , si procede quindi per successive estrazioni prima con 5 ml di acetato di etile poi con 5 ml di  $\text{H}_2\text{O}$ . I sali ottenuti portando a secco la soluzione con  $\text{H}_2\text{O}$  vengono disciolti in 5 ml di HCl 0.1N e infine si concentra l'uranio con 5 ml di soluzione di TTA (2-tenoiltrifluoroacetone) disciolto in benzene.

### 2.2. Purificazione del torio

I sali contenenti torio ottenuti alla fine del punto 2.0 vengono sciolti in 20 ml di HCl 4N e fatti percolare su colonna di resina cationica. Il torio, trattenuto dalla resina, viene eluito con 50 ml di una soluzione di acido ossalico 0.75N; gli ossalati vengono poi distrutti aggiungendo alla soluzione di acido ossalico, dopo averla ridotta ad un terzo mediante evaporazione, 30 ml di una soluzione 1/1 di  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HClO}_4$ .

Il residuo ottenuto portando a secco la soluzione precedente viene sciolto in 5 ml di  $\text{HNO}_3$  0.1N e infine si concentra il torio con 5 ml di soluzione di TTA.

### 2.3. Preparazione delle sorgenti

Depositando le due soluzioni di TTA contenenti torio e uranio su piattelli di acciaio inossidabile, precedentemente riscaldati a 100 -150 °C, si ottengono le sorgenti per le misure di spettrometria alfa. La misura di  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{212}\text{Bi}$ ,  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{216}\text{Po}$  viene effettuata con rivelatori al silicio a barriera superficiale con efficienza di conteggio di circa 25-30%. La resa di separazione di uranio e torio è compresa tra 20 e 60%.

## BIBLIOGRAFIA

Bard E., Hamelin B., Arnold M., Montaggioni L., Cabioch G., Faure G. & Rougerie F. - *Deglacial sea-level record from Tahiti corals and the timing of global meltwater discharge*. Nature, 382, 241-244.  
Edwards R.L., Chen J.H. & Wasserburg G.J.

(1986/1987) -  *$^{238}\text{U}$  -  $^{234}\text{U}$  -  $^{230}\text{Th}$  -  $^{232}\text{Th}$  systematics and the precise measurement of time over the past 500000 years*, Earth and Planetary Science Letters, 81, 175-192

Gascoyne M., Schwarcz H.P. & Ford D.C. (1978) - *Uranium series dating and stable isotope studies of speleothems, Part I: Theory and techniques*. Proc. British Cave Res. Assoc., 5, 91-111.

Hamelin B., Bard E., Zindler A. & Fairbanks R.G. (1991) -  *$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  mass spectrometry of corals: How accurate is the U-Th age of the last interglacial period?* Earth and Planetary Science Letters, 106, 169-180

Kaufman A., Broecker W.S., Ku T.-L. & Thurber D.L. (1971) - *The status of U-series methods of mollusk dating*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 35, 1155-1183.

Schwarcz H.P. (1980) - *Absolute age determination of archaeological sites by uranium-series dating of travertines*. Archaeometry, 22, 3-24.

Ms: ricevuto il: 16 maggio 1997

Inviato all'A. per la revisione il: 20 ottobre 1997

Testo definitivo ricevuto il: 23 novembre 1997

Ms received: May 16, 1997

Sent to the A. for a revision: October 20, 1997

Final text received: November 23, 1997