Datovanie pomocou kozmogénnych nuklidov: metódy, praktická aplikácia a perspektívy využitia v geomorfologickom a geologickom výskume Západných Karpát a panónskej oblasti

Michal ŠUJAN, Juraj HOLEC

Abstract: Cosmogenic nuclide dating methods were applied to a wide spectrum of geological and geomorphological issues with valuable results in the last few decades. The area of the Western Carpathians and the Slovakian part of the Pannonian Basin System is investigated poorly in terms of determining the age of the Pliocene and Quaternary accumulations, even though there are promising perspectives of its application. The purpose of this review, which is based on published material, is to inform the reader about existing cosmogenic nuclides dating methods. The text contains an explanation of the process of cosmogenic nuclide production, principles of interpretation of the nuclide concentration data obtained from rock material, limitations of the methods and a brief description of chemical procedures for sample preparation. The last part is focused on regional perspectives of application of each individual method.

Keywords: cosmogenic nuclides, dating, Miocene, Pliocene, Quaternary

1. Úvod

Vývoj nových metód datovania využiteľných pre obdobie neogénu až kvartéru umožňuje riešiť geomorfologické a geologické problémy, na riešenie ktorých v minulosti chýbali metodické nástroje. Pomerne nové rádiometrické datovacie metódy, ktoré však už získali svoj priestor a uznanie v odbornej sfére, sú založené na analyzovaní koncentrácií kozmogénnych nuklidov v horninách. Prezentovaný príspevok charakterizuje princíp jednotlivých metód a ich aplikáciu s príkladmi z relevantných publikácií. Uvedené sú základné informácie o chemickej extrakcii kozmogénnych nuklidov. Samostatná kapitola obsahuje náčrt možností využitia datovacích metód v karpatskopanónskej oblasti. Čiastočne je príspevok koncipovaný na základe práce Dunai (2010), poskytujúcej komplexnú informáciu o problematike.

Na potrebu informovať o existujúcich metódach datovania pomocou kozmogénnych nuklidov možno poukázať aj rozsahom doterajšej aplikácie v Karpatsko-panónskom regióne. Medzi prvé patrí práca Ruszkiczay-Rüdiger et al. (2005), kde boli datované erózne riečne terasy v Dunajskom ohybe pomocou izotopu ³He. Datované boli taktiež eolické formy vo Veľkej uhorskej nížine a v okrajových častiach pohorí severného Maďarska (Ruszkiczay-Rüdiger et al., 2011, Sebe et al., 2011). V poľskej časti Tatier bola študovaná deglaciačná chronológia pomocou metódy ³⁶Cl (Makos et al., 2013). Doposiaľ časopisecky nepublikované, ale prezentované na konferenciách boli práce z datovania riečnych terás v Dunajskom ohybe pomocou metódy ¹⁰Be a OSL (Ruszkiczay-Rüdiger et al., 2013) a z datovania posledného zaľadnenia Vysokých Tatier (Vích et al., 2011).

2. Kozmické žiarenie a vznik kozmogénnych nuklidov

Kozmogénne nuklidy sa tvoria v dôsledku interakcie kozmického žiarenia s atómami v atmosfére alebo v horninách vystavených žiareniu. Kozmické žiarenie pozostáva prevažne z prúdu protónov a alfa častíc. Procesom spalácie, pri ktorom dochádza k interakcii protónov a alfa častíc s atómami atmosféry, sa mení povaha žiarenia na neutrónové (sekundárne žiarenie). Vzniká tak prúd častíc rôznej energetickej intenzity, patriacich k nukleónovej zložke (98 % neutróny, ďalej protóny; Masarik a Beer, 1999), mezónovej zložke (hlavne pióny a mióny) alebo elektromagnetickej zložke (elektróny, pozitróny a fotóny). Najvyššie množstvo kozmogénnych nuklidov je produkované jadrovými reakciami spôsobenými interakciou hmoty s vysokoenergetickými a termálnymi neutrónmi (Dunai, 2010).

Častice kozmického žiarenia majú rôznu interakciu s hmotou, na ktorú dopadajú a ktorú prenikajú, a teda rôzny hĺbkový dosah, definovaný dĺžkou útlmu (attenuation path lenght - A [g.cm⁻²]). Dĺžka útlmu je hĺbka, pri ktorej zaniká 63 % prenikajúcich častíc. Pri dopade žiarenia na granitoidnú horninu s mernou hmotnosťou 2,65 g.cm⁻³ dosahuje hĺbka útlmu vysokoenergetických neutrónov cca 60 cm a do hĺbky 2,5 až 3 m bežnej horniny preniká len 1 % vysokoenergetických aj termálnych neutrónov (Dunai, 2010). Význam interakcie ožiarených atómov s miónmi narastá s hĺbkou, keďže dĺžka útlmu miónov pri hustote horniny 2,65 g.cm⁻³ dosahuje cca 25 m (Braucher et al., 2013). V horninách tvoriacich stabilné povrchy s nízkou rýchlosťou erózie je podstatne významnejšia produkcia TCN neutrónmi, pri vysokých rýchlostiach erózie sa však produkcia miónmi môže vďaka ich hĺbkovému dosahu stať rovnocennou.

Kozmogénne nuklidy možno rozdeliť podľa miesta vzniku na terestriálne (*terrestrial cosmogenic nuclides* - TCN), vytvorené *in situ* v ožiarenej hornine, a atmosférické, produkované v dôsledku ožiarenia častíc atmosféry. Z kozmogénnych rádioizotopov je významná atmosférická produkcia ¹⁰Be (až 1 000 krát vyššia ako *in situ*) a ¹⁴C, využívaného pri rádiouhlíkovom datovaní. Ostatné kozmogénne rádionuklidy sú produkované predovšetkým *in situ* (Dunai, 2010).

Vzhľadom na minerálne zloženie, hustotu horniny a dĺžku útlmu je možné stanoviť rýchlosti produkcie jednotlivých TCN. Rýchlosti produkcie boli stanovené pomocou numerických simulácií (Masarik a Reedy, 1995; 1996), pokusmi s ožiarením vzoriek umelým alebo prírodným žiarením (napr. Leya et al., 1998; Brown et al., 2000; Heisinger et al., 2002) a geologickou kalibráciou pomocou údajov nameraných v teréne (napr. Balco a Shuster, 2009). Príklady rýchlostí produkcie bežne využívaných TCN sú uvedené v tab. 1 (Dunai, 2010).

Tab. 1. Rýchlosti produkcie bežne používaných terestriálnych kozmogénnych nuklidov normalizované na vysoké zemepisné šírky a na úroveň hladiny mora podľa Dunai (2010).

TCN	Rýchlosť produkcie [atóm.g ⁻¹ .a ⁻¹]	Materiál	Zdroj
³ He	100 - 200	silikáty	Licciardi et al. (1999), Dunai (2001a), Farley et al. (2006)
²¹ Ne	18,04 - 20,0	kremeň	Niedermann (2000), Balco a Shuster (2009), Goethals et al. (2009)
¹⁰ Be	4,5	kremeň	Balco et al. (2008)
²⁶ Al	30,0	kremeň	Balco et al. (2008)
³⁶ Cl	171,54	kalcit	Dunai (2010)



Obr. 1. Vývoj akumulácie terestriálnych kozmogénnych nuklidov ožiarením horniny v čase pri rôznych intenzitách erózie podľa Dunai (2010). Priebeh akumulácie je vypočítaný pre hypotetickú rýchlosť produkcie 1 atóm.g⁻¹/rok pre stabilné nuklidy a rádionuklid ¹⁰Be

Koncentrácia stabilných TCN rastie kontinuálne s dobou expozície horniny voči žiareniu. Rozpad kozmogénnych rádionuklidov prebieha súčasne s ich vznikom v exponovanej hornine, a po expozícii trvajúcej približne 2-3 násobok polčasu rozpadu konkrétneho nuklidu sa rýchlosti produkcie a rozpadu vyrovnávajú. Uvedený stav sa nazýva saturácia (nasýtenie) alebo dlhodobá rádioaktívna rovnováha a limituje využitie rádionuklidu na datovanie. Rozpad nestabilného nuklidu ovplyvňuje akumuláciu pri rýchlostiach erózie nižších ako 10 m.Ma⁻¹. Čas saturácie exponovanej horniny rádionuklidom závisí aj od odnosu exponovanej horniny, teda od rýchlosti erózie. Pri vyšších rýchlostiach erózie dochádza k vyrovnaniu produkcie TCN (stabilného nuklidu aj rádionuklidu) s odnosom materiálu a koncentrácia po dosiahnutí tohto štádia ostáva stabilná (steady state), čo opäť limituje vekový dosah datovania. Produkcia nuklidu a odnos materiálu eróziou sa vyrovnávajú v závislosti na rýchlosti erózie po 10⁴ až 10⁶ rokoch expozície horniny (obr. 1) (Dunai, 2010).

Intenzita kozmického žiarenia je ovplyvnená magnetickým poľom Zeme, množstvo atómov vznikajúcich ožiarením sa teda mení so zemepisnou šírkou (Masarik et al., 2001). Keďže magnetické pole Zeme je premenlivé v čase, mení sa aj rýchlosť produkcie kozmogénnych nuklidov. Nadmorská výška taktiež vplýva na rýchlosť produkcie. Koncentrácia kozmogénnych nuklidov vytvorených *in situ* sa mení aj v závislosti na topografickom tienení skúmanej lokality a morfológia terénu sa zohľadňuje pri výpočte lokálnych rýchlostí produkcie. Obsahy kozmogénnych nuklidov v horninách sú spravidla nízke $(10^5 - 10^7 \text{ atóm.g}^{-1})$, rozvoj spomínaných metód datovania je teda spojený s potrebou precízneho stanovenia koncentrácie nuklidov, ktorú poskytol vývoj akceleračnej hmotnostnej spektrometrie (AMS) v posledných dekádach (Dunai, 2010).

3. Metódy datovania pomocou kozmogénnych nuklidov

Pri datovaní sa využívajú hlavne kozmogénne rádionuklidy ¹⁰Be, ²⁶Al a ³⁶Cl, a stabilné kozmogénne nuklidy ³He a ²¹Ne (Dunai, 2010). Väčšina v praxi využívaných metód datovania pomocou kozmogénnych nuklidov spočíva v určovaní obsahov izotopov vytvorených *in situ*, teda priamym ožiarením horniny. Polčasy rozpadu v praxi využívaných kozmogénnych rádionuklidov sú znázornené v tab. 2. Je vhodné podotknúť, že na rozdiel od klasických metód izotopovej geochronológie je pri nižšie opisovaných metódach pre korektné stanovenie veku potrebná znalosť viacerých vstupných parametrov.

Nuklid	Polčas rozpadu [Ma]	Zdroj
¹⁰ Be	$1,39 \pm 0,01$	Korschinek et al. (2010), Chmeleff et al. (2010)
²⁶ Al	$0,708 \pm 0,017$	Nishiizumi (2004)
³⁶ Cl	$0,301 \pm 0,002$	Holden (1990)

Tab. 2. Aktuálne akceptované polčasy rozpadu bežne používaných kozmogénnych rádionuklidov.

3.1 Datovanie expozície povrchov

Datovanie expozície povrchov je základným prístupom vo využití koncentrácií kozmogénnych nuklidov pre stanovenie veku. Pomocou koncentrácií rádionuklidov ¹⁰Be a ²⁶Al, a taktiež stabilného nuklidu ²¹Ne sú stanovované expozičné veky hornín bohatých na kremeň. Pre datovanie expozície vulkanických hornín obsahujúcich olivín, pyroxény a amfiboly sa používa stabilný izotop ³He. Aplikáciou rádionuklidu ³⁶Cl je možné datovať expozíciu karbonatických hornín. Koncentrácia nuklidov rastie s časom expozície skúmaného povrchu, ktorým môžu byť erózne povrchy horninových masívov alebo akumulačné povrchy, napr. riečnych terás alebo morén.

Koncentrácia nuklidu vytvoreného kozmickým žiarením je funkciou času a hĺbky vzorky pod povrchom, vyjadrená vzťahom (1) (Dunai, 2010).

$$N_{total}(t,z) = N_{inh}(z) \cdot e^{-t\lambda} + \sum_{i} \frac{P_i(z)}{\lambda} \cdot \left(1 - e^{-t\lambda}\right)$$
(1)

Člen $N_{inh}(z)e^{-t\lambda}$ vyjadruje zdedenú koncentráciu nuklidu (získanú predchádzajúcou expozíciou materiálu, môže sa rovnať nule), kde *t* je čas ožiarenia, z predstavuje hĺbku vzorky pod terénom a λ je polčas rozpadu kozmogénneho nuklidu. Rýchlosť produkcie kozmogénneho nuklidu $P_i(z)$ zastupuje

sumu všetkých mechanizmov produkcie (vysokoenergetickými a termálnymi neutrónmi, miónmi), pričom závisí od hustoty horniny (ρ) a dĺžky útlmu konkrétnej častice (Λ_i), vzťah (2) (Dunai, 2010):

$$P_i(z) = P_i(0)e^{-\rho z/\Lambda_i}$$
⁽²⁾

Po úprave vzťahu (1) je možné vyjadriť čas expozície (T_{exp}) (Dunai, 2010):

$$T_{\rm exp} = \frac{1}{\lambda} \ln \left(1 - \frac{N_{\rm cos}(z, T_{\rm exp})\lambda}{\sum_{i} P_i(z) \cdot e^{-\rho z / \Lambda_i}} \right)$$
(3)

kde koncentrácia TCN vytvorená poslednou expozíciou $N_{cos} = N_{total} - N_{inh}$. V prípade stabilného TCN je možné určiť čas expozície na základe vzťahu (4) (Dunai, 2010):

$$T_{\rm exp} = \frac{N_{\rm cos}(z, T_{\rm exp})}{\sum_{i} P_i(z) . e^{-\rho z / \Lambda_i}}$$
(4)

Pri stanovení času expozície na základe stabilného TCN z povrchovej vzorky (z = 0) bude vzťah (4) upravený nasledovne (Dunai, 2010):

$$T_{\rm exp} = \frac{N_{\rm cos}(z, T_{\rm exp})}{\sum_{i} P_i(0)}$$
(5)

Pri stanovení veku erózneho povrchu horninového masívu je potrebné zohľadniť typ erózneho mechanizmu. V prípade ľadovcovej erózie bolo preukázané, že rýchlosť odnosu materiálu zväčša nestačí kompenzovať predexpozičnú tvorbu kozmogénnych nuklidov (je nižší ako dĺžka útlmu) a značná časť nameraných koncetrácií TCN je zdedená (Dunai, 2010). Terasy vytvorené riečnou eróziou sú naopak vhodným morfologickým prvkom pre datovanie expozície (Burbank et al., 1996), keďže riečna erózia býva pomerne výrazná, s odnosom väčších objemov materiálu. Taktiež terénne tvary formované eolicky a ľudskou činnosťou môžu byť datované. Pri datovaní eróznych povrchov sa zohľadňuje odnos horniny zvetrávaním vytvoreného povrchu, pri ktorom sa znižuje (omladzuje) zistený vek. Vyšší počet vzoriek odobratých z jedného povrchu zvyšuje pravdepodobnosť spoľahlivého datovania.

Špecifickým prípadom datovania expozície sú odkryté plochy poklesových zlomov. Pohyb na zlome dosahuje zväčša menšie intenzity ako hĺbkový dosah kozmického žiarenia, a tak podstatná časť TCN býva vytvorená predexpozične. Vek a rýchlosť pohybu na zlome sa stanovuje pomocou série vzoriek odobraných v profile, kde rozdiel v nameraných obsahoch medzi jednotlivými vzorkami zodpovedá dobe vykonaného pohybu. Získané údaje umožňujú rekonštruovať priebeh pohybu na zlome v čase. Na obr. 2 je znázornený hypotetický vývoj pohybu na zlome v individuálnych posunoch Q_1 , Q_2 , Q_3 s rovnakou intenzitou pohybu. Počas intervalov B a C je rýchlosť pohybu na zlome rovnaká, v prípade D došlo k predĺženiu časového intervalu medzi jednotlivými pohybmi, teda k spomaleniu celkového pohybu. V odkrytej časti zlomovej plochy prebieha kontinuálna tvorba TCN počas celého vývoja. (Palumbo et al., 2004, Dunai, 2010). Príklady využitia datovania pohybu na zlome možno nájsť aj v prácach Schlagenhauf et al. (2011) a Tikhomirov et al. (2014).

Odlišnou stratégiou vzorkovania je odber viacerých vzoriek v hĺbkovom profile. Meraním obsahov rádionuklidu ¹⁰Be v hĺbkovom profile je možné precízne stanoviť vek sedimentárneho telesa a mieru erózie, ale aj koncentráciu TCN zdedených z preddepozičnej histórie materiálu (Braucher et al., 2009). Uvedený postup je zaužívaný pri datovaní riečnych terás. Profil by mal pozostávať z minimálne piatich vzoriek odobraných v rovnakých intervaloch (napr. 50 cm) od vrchnej časti terasy po bázu, pričom

výška profilu by mala presiahnuť 3 až 4 m (Viveen et al., 2012). Odobrané vzorky by mali pozostávať z 30 klastov z tej istej hĺbky, čím sa štatisticky zaistí priemerná preddepozičná história a teda priemerné preddepozične zdedené koncentrácie TCN.



Obr. 2. Vývoj koncentrácií kozmogénneho nuklidu ³⁶Cl v profile v závislosti na priebehu epizodického pohybu na poklesovom zlome porušujúcom vápenec (Palumbo et al., 2004; upravené)

Namerané koncentrácie v hĺbkovom profile by mali na diagrame koncentrácie ¹⁰Be a hĺbky (obr. 3) kopírovať priebeh krivky logaritmickej funkcie, ktorá sa limitne blíži k vertikálnej priamke. Vzdialenosť uvedenej priamky od vertikálnej osi diagramu je proporčná koncentrácii zdedeného ¹⁰Be. Priebeh krivky preloženej cez distribúciu hodnôt v grafe je logaritmickou funkciou intenzity erózie a postdepozičnej produkcie nuklidu, na základe ktorej sa stanovuje vek sedimentárneho telesa. Postdepozičnú produkciu je možné odvodiť z koncentrácií ¹⁰Be v povrchových vzorkách (le Dortz et al., 2012). V prípade znázornených hodnôt A sediment neobsahoval významný podiel zdeneného ¹⁰Be na rozdiel od hodnôt B so zjavnou zdedenou koncentráciou nuklidu. Distribúcia hodnôt C poukazuje na značne rozdielnu preddepozičnú históriu materiálu jednotlivých vzoriek, jednoduché riešenie preložením logaritmickou funkciou teda nie je možné.



Obr. 3. Vývoj koncentrácií ¹⁰Be vo vzorkách odobraných v hĺbkovom profile (le Dortz et al., 2012; upravené)

Na podobné účely stanovenia veku stredno až mladopleistocénnych sedimentov býva používaná metóda opticky stimulovanej luminiscencie (OSL). Výhodou použitia *in situ* tvorených kozmogénnych nuklidov oproti OSL je menšia náročnosť na druh materiálu, nakoľko pri OSL môže byť problematické nájsť dostatočne hrubú vrstvu pieskov na datovanie. Pri datovaní pomocou berýlia je dôležité, aby materiál obsahoval kremeň, no možno odobrať vzorku ako z piesku, tak i z hrubozrnnejšieho materiálu, prípadne obliakov. Rovnako vzorky nie sú citlivé na kontakt s denným svetlom.

3.2 Stanovenie erózno/denudačných rýchlostí

Na základe nameranej koncentrácie TCN zo vzorky odobranej zo skúmaného povrchu (N) možno stanoviť rýchlosť erózie (ε) za predpokladu, že je známa rýchlosť produkcie konkrétneho nuklidu (P(0)), hustota erodovanej horniny (ρ) a priemerný hĺbkový dosah nukleónovej zložky (Λ ; v silikátoch ~60 cm, teda $\Lambda = 160 \text{ g.cm}^{-2}$). Uvedené je vyjadrené vzťahmi (6), resp. (7) a platí v prípade rýchlostí erózie nižších ako 10 m.Ma⁻¹, kde je význam produkcie TCN meónovou zložkou kozmického žiarenia zanedbateľný (Dunai, 2010).

$$T_{\rm exp} = \frac{P(0)}{\lambda + \rho \varepsilon / \Lambda} \tag{6}$$

$$\varepsilon = \left(\frac{P(0)}{N} - \lambda\right) \frac{\Lambda}{\rho} \tag{7}$$

Významná je možnosť extrapolácie uvedeného vzťahu na riečnu znosovú oblasť – povodie, pre ktoré je možné stanoviť celkovú rýchlosť erózie (Brown et al., 1995, Granger et al., 1996). Rýchlosť produkcie TCN v povodí vstupujúca do výpočtu je ovplyvnená topografiou povodia. Kontinuálna erózia je predpokladom pre efektívnu aplikáciu metódy a náhle erózne udalosti ako zosuvy môžu mať negatívny vplyv, čo je možné štatisticky riešiť výberom plošne rozsiahleho povodia. Pre výpočet rýchlosti denudácie v povodí je analyzovaný recentný sediment z aktívneho toku v mieste vybranom na základe ohraničenia skúmaného povodia (Dunai, 2010).

Funkčnosť metódy je limitovaná viacerými podmienkami. Komplikované môže byť splnenie podmienky povodia tvoreného horninami so zhodným obsahom skúmaného minerálu (zväčša kremeň) a bez výraznej premenlivosti rezistencie voči erózii. Pri výskyte odlišných litologických typov hornín, napríklad v povodí tvorenom čiastočne granitoidmi a čiastočne karbonátmi, by skúmaná vzorka a získané výsledky nezastupovali celú plochu povodia. Cieľový minerál by mal mať rovnakú zrnitosť vo všetkých litotypoch tvoriacich povodie. Neúplné splnenie uvedených podmienok nemusí nevyhnutne znamenať vylúčenie metódy, ale zvýšenie nepresnosti výpočtu o desiatky percent. Rýchlosť erózie hĺbkového intervalu v ktorom sú produkované TCN by mala byť rádovo vyššia v porovnaní s polčasom rozpadu skúmaného TCN (Dunai, 2010). Stanovenie denudačných rýchlostí pre povodia bolo aplikované napríklad v prácach Palumbo et al. (2010), Hippe et al. (2012) a Barreto et al. (2013).

3.3 Datovanie pochovania

Kombinácia nuklidov ¹⁰Be a ²⁶Al sa využíva pre datovanie pochovania sedimentu obsahujúceho kremitý materiál. Efektívne vekové rozpätie využitia metódy je približne 0,1 - 5,0 Ma (Granger a Muzikar, 2001, Dehnert et al., 2011).

Sediment akumulovaný napríklad v riečnej terase alebo moréne pozostáva z materiálu, ktorý bol pred eróziou a uložením exponovaný kozmickým žiarením v pôvodnom skalnom masíve. Rôzne časti znosovej oblasti, z ktorej bol po expozícii sediment derivovaný, boli erodované s rôznou rýchlosťou a rôzne topograficky tienené, čoho výsledkom sú odlišné zdedené koncentrácie TCN v jednotlivých klastoch. Po depozícii a pochovaní sedimentu sa však TCN rozpadajú počas zhodného časového intervalu bez ohľadu na predošlú históriu materiálu. Významný je predpoklad, že napriek odlišným rýchlostiam produkcie jednotlivých TCN v závislosti na spomenutých faktoroch je pomer rýchlosti produkcie 26Al a ¹⁰Be pre všetky odobrané vzorky/klasty rovnaký (Balco a Rovey, 2008, Dunai, 2010).

Z uvedeného dôvodu sa pre účely odberu vzoriek zohľadňuje nasledovné: (1) vzorky pre stanovenie jedného vekového údaju sa odoberajú z jednej vrstvy; (2) vzorky musia mať odlišnú zrnitosť (predpoklad rozdielnej preddepozičnej histórie); (3) pre stanovenie jedného vekového údaju musí byť odobraných minimálne 5 vzoriek.

Takto získané koncentrácie je možné vyniesť na izochrónny ²⁶Al – ¹⁰Be diagram (obr. 4, Balco a Rovey, 2008), kde sú jednotlivé zistené koncentrácie oboch izotopov v samostatných vzorkách vynesené ako body. V prípade, že jednotlivé analyzované vzorky/klasty boli uložené podobným procesom s rovnakým pomerom rýchlostí produkcie pred depozíciou a následne sedimentovali naraz v jednom telese, body predstavujúce vzorky sú usporiadané na diagrame v priamke. Smernica priamky je ekvivalentná veku pochovania sedimentu. V prípade, že sediment neobsahuje koncentrácie TCN zdedené z obdobia pred depozíciou alebo TCN neboli po uložení tvorené v dôsledku neúplného prekrytia (pochovania), priamka prechádza prienikom osí diagramu (obr. 4a). Zdedené alebo postdepozične vytvorené koncentrácie TCN je možné stanoviť na základe posunu uvedenej priamky (obr. 4b). V prípade komplexnej histórie pochovania/expozície s odlišnými vstupnými pomermi produkcie ²⁶Al a ¹⁰Be jednotlivých klastov budú body na diagrame rozptýlené (obr. 4c; napr. pri vzorkovaní telies s rôznym vekom depozície) (Balco a Rovey, 2008).



Obr. 4. Diagram izochrón ²⁶Al – ¹⁰Be (podľa Balco a Rovey, 2008)

Datovanie pochovania nachádza významné uplatnenie napríklad v určovaní veku jaskynného sedimentu. Riekou uložený sediment má často dostatočný obsah kremitých zŕn, potrebných pre stanovenie koncentrácií ²⁶Al a ¹⁰Be. V prípade jaskynných priestorov nie je neobvyklé prekrytie nadložným stĺpcom horniny hrúbky nad 20 m, ktorý postačuje pre splnenie podmienky úplného pochovania bez produkcie kozmogénnych nuklidov po sedimentácii, čo značne uľahčuje následný výpočet veku. Stanovenie veku pochovania jaskynného sedimentu pomocou kozmogénnych nuklidov je diskutované v práci Stock et al. (2005).

3.4 Datovanie uloženia sedimentov s obsahom ílovej frakcie

Na rozdiel od vyššie spomenutých prístupov využíva metóda datovania pomocou pôvodného pomeru izotopov ¹⁰Be/⁹Be kozmogénny nuklid berýlia produkovaný v atmosfére (Bourlès et al., 1989; Lebatard et al., 2010). Rádioizotop ¹⁰Be vzniká jadrovými reakciami pri interakcii kozmického žiarenia s nuklidmi ¹⁴Ne a ¹⁶O. Následným spadom a zrážkami sa dostáva do hydrosféry. Hlavným zdrojom prínosu izotopu ⁹Be sú erodované masívy hornín, odkiaľ sa do hydrosféry dostáva vodnými tokmi. Počas sedimentácie sú oba izotopy berýlia sorbované povrchom ílových minerálov, pričom pomer sorbovaných izotopov odzrkadľuje pomer izotopov vo vodnom stĺpci. Po uložení sedimentu sa pomer izotopov mení len β-rozpadom ¹⁰Be za predpokladu izolácie sedimentu od prínosu/odnosu izotopov berýlia, čo ílový sediment ako hydrogeologický izolátor zväčša spĺňa (Lebatard et al., 2010).

Intenzita kozmogénnej produkcie atmosférického ¹⁰Be reaguje miernymi výkyvmi na zmeny v geomagnetickom planetárnom poli, čo bolo preukázané analýzou pomeru izotopov ¹⁰Be/⁹Be zo súvislých sledov morských sedimentov získaných vrtmi z oceánskeho dna. Premenlivosť pomeru ¹⁰Be/⁹Be je možné korelovať počas posledných 300 ka resp. 800 ka so záznamom δ^{18} O zo sedimentu (varíruje v závislosti na teplote vodného stĺpca), čo odzrkadľuje náväznosť vývoja klímy na oscilácie magnetického poľa (Carcaillet et al., 2004, Ménabréaz, et al., 2014). Pri uvedenom výskume bolo zistené, že pomer ¹⁰Be/⁹Be je možné využiť na datovanie depozície sedimentov, obsahujúcich ílové minerály (Bourlès et al., 1989).

V kontinentálnych podmienkach boli doteraz metódou pôvodného pomeru izotopov ¹⁰Be/⁹Be datované sedimenty v rozpätí veku 1,1 – 7,5 Ma, predpokladá sa využiteľný rozsah 0,2 – 14,0 Ma (Lebatard et al., 2010). Pre stanovenie veku analyzovanej vzorky sedimentu je nevyhnutné určiť počiatočnú hodnotu pomeru izotopov berýlia (N₀). Vychádzajúc z predpokladu, že v depozičnom prostredí datovanej vzorky bol vstupný pomer ¹⁰Be/⁹Be rovnaký ako pomer izotopov recentného/holocénneho ekvivalentu prostredia (N₀), je možné na základe vzťahu (8), resp. (9) stanoviť vek uloženia.

$$N_t = N_0 . e^{-\lambda t} \tag{8}$$

po úprave:

$$t = \frac{-\ln\frac{N_t}{N_0}}{\lambda} \tag{9}$$

Závislosť pomeru izotopov berýlia od času znázorňuje obr. 5. V prípade známeho počiatočného pomeru izotopov berýlia (N_0) a pomeru izotopov zistených z datovaných vzoriek (N_1 , N_2 , N_3 ,...) možno vďaka vlastnosti prostoty funkcie vyjadrenej vzťahmi (8) resp. (9) stanoviť vek depozície jednotlivých vzoriek (t_1 , t_2 , t_3 ,...; obr. 5a). Bez známeho N_0 je možné stanoviť vekové rozdiely medzi datovanými vzorkami uloženými v podobnom prostredí (t_{1-2} , t_{2-3} ; obr. 5b).

Počiatočný pomer izotopov berýlia sa stanovuje zo vzoriek recentných/holocénnych ekvivalentov depozičného prostredia datovaného sedimentu. N_0 sa mení v závislosti na type prostredia, čo bolo preukázané výskumom morských a jazerných sedimentov (Bourlés et al., 1989, Lebatard et al., 2010). Množstvo získaných izotopov berýlia sa mení aj v závislosti na obsahu ílových minerálov v sedimente. Tento faktor sa eliminuje používaním pomeru oboch nuklidov, ktorý sa javí byť v jednom type depozičného prostredia stály nezávisle na zrnitosti a litológii sedimentu (Wittmann et al., 2012).



Obr. 5. Graf vývoja pomeru izotopov ¹⁰Be⁹Be v závislosti od času. A – prípad známeho počiatočného pomeru izotopov N_0 , vďaka známemu priebehu modelovej funkcie je možné stanoviť vek datovaných vzoriek. B – neznáme N_0 , je možné stanoviť vekové rozdiely medzi uložením jednotlivých vrstiev, z ktorých boli odobrané vzorky

Počiatočný pomer oboch izotopov ovplyvňuje viacero faktorov, okrem typu depozičného prostredia je to predovšetkým poloha a vývoj skúmanej oblasti. Produkcia ¹⁰Be závisí od zemepisnej šírky. Výber územia na aplikáciu metódy by tak mal zohľadňovať možnosť nájsť v podobných zemepisných súradniciach aj recentný ekvivalent datovaného depozičného prostredia. Prínos ⁹Be z erodovaných hornín sa mení v závislosti na obsahu izotopu v obnažených horninových masívoch a morfológii distribučnej siete, teda povodí riek. Nevyhnutné je zohľadniť zmeny prínosu ⁹Be spôsobené výzdvihom a denudáciou masívov hornín s rôznou petrografiou v priebehu geologického času, ako aj zmeny povodí v dôsledku vertikálnych tektonických pohybov a riečneho pirátstva.

4. Chemická separácia prvkov

Príprava vzoriek na merania koncentrácií kozmogénneho nuklidu pozostáva z fyzikálnej a chemickej preparácie cieľového minerálu zo vzorky, a následne chemického obohacovania vzorky na skúmaný prvok/nuklid a jeho oddelenia od ostatných prvkov. Chemickou separáciou prvku/nuklidu sa dosiahne jeho kvantitatívne hromadenie a oddelenie od zvyšných látok tvoriacich skúmaný minerál/horninu, ďalej odstránenie izobarov a príprava materiálu na samotné merania (AMS). Izobary sú nuklidy alebo molekuly s identickou hmotnosťou ako skúmaný izotop, môžu tak pri meraniach interferovať (Dunai, 2010). Postup chemickej separácie sa odlišuje v závislosti od cieľových minerálov a nuklidov.

Jednotlivé laboratóriá majú vlastné postupy chemickej separácie, ktoré môžu dosahovať podobné výsledky. Nižšie sú opísané základné kroky separácie bežne používaných nuklidov, vychádzajúce z vybraných publikovaných postupov.

4.1 Extrakcia berýlia a hliníka z kremeňa

Podrobný laboratórny postup extrakcie prístupný voľne na internete v práci Ditchburn a Whitehead (1994).

Na berýliové datovanie môže byť použitá buď vzorka pozostávajúca zo štrkových klastov, alebo piesčitého materiálu. Ak je na analýzu použitá vzorka zo štrku, je potrebné ju rozdrviť. Následne sa preoseje na frakciu 0,25 – 1 mm, nakoľko táto je najvhodnejšia na následné chemické procedúry s kyselinami.

Ďalej je potrebné separovať zrná kremeňa zo vzorky. Ten je získaný pomocou pridania 37 % roztoku kyseliny chlorovodíkovej (HCl) a 34 % roztoku kyseliny hexafluorokremičitej (H₂SiF₆). Purifikáciu je potrebné opakovať až pokým nie je dosiahnuté rozpustenie iných minerálnych zložiek. Pre tento krok je potrebné poznanie litológie vzoriek a postupné pridávanie kyselín, nakoľko pri vysokom obsahu karbonátov vo vzorke môže dôjsť k nebezpečnej a nekontrolovateľnej reakcii. Následne je dôležité odstrániť atmosférické berýlium (¹⁰Be), ktoré je pre analýzu nežiaduce, a ktoré sa nachádza na povrchu kremeňa, odstraňované je za použitia 48 % roztoku kyseliny fluorovodíkovej (HF). Tento postup sa opakuje trikrát.

Ďalej sa pridáva homogenizovaný nosič, v tomto prípade berýlium, v objeme 100 µl. Úplné rozpustenie kremeňa sa vykoná za použitia 48 % roztoku kyseliny flurovodíkovej (HF) pri nasledovnej reakcii:

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O \tag{10}$$

Množstvo rozpusteného kremeňa zodpovedá množstvu oxidu kremičitého, v ktorom sa vytvára berýlium *in situ* reakciou kozmického žiarenia s kyslíkom z oxidu kremičitého. Po odparení kyseliny fluorovodíkovej (HF) je potrebné vytvoriť zrazeninu berýlia, v ktorej je vyzrážané Be(OH)₂ pomocou pridania 32 % roztoku NH₄OH. Je dôležité skontrolovať pH roztoku, v ktorom sa vytvára zrazenina, pH by malo byť medzi 8 – 9, ak je nad 12, zrazenina sa môže rozpustiť, ak je pod 8, časť berýlia nie je vyzrážaná. Pre rozpustenie zrazeniny sa použije kyselina chlorovodíková (HCl)

Roztok je prečistený živicami prostredníctvom katiónovej a aniónovej výmeny pre oddelenie od Fe a Mn a oddelenie Be od Al a B. Táto procedúra sa vykonáva v separačnej kolóne za použitia HCl a za použitia NH₄OH, pomocou ktorého sa vytvorí zrazenina. Po uvedenej procedúre je získaný materiál ohriaty v peci pri 800°C a následne vhodný na AMS merania.

4.2 Extrakcia berýlia sorbovaného na ílové minerály

Ílovitý sediment je potrebné najskôr vysušiť a rozdrviť na čo najjemnejšiu frakciu. Materiál (1-2 g) je následne podrobený extrakcii v lúhovacom roztoku 25 % kyseliny octovej s 0,04M obsahom hydroxylamínu (NH₂OH–HCl). Extrakcia prebieha pri teplote okolo 95°C počas siedmich hodín, čo je experimentálne overený čas pre získanie sorbovaných látok bez rozpúšťania samotných ílových minerálov, ktoré by mohli obsahovať berýlium kontaminujúce získaný roztok. Roztok je počas ohrievania premiešavaný pre efektívnu extrakciu.

Okamžite po ukončení extrakcie je sediment odstredený a roztok oddelený. Časť roztoku je odobraná na samostatné merania ⁹Be v atómovom adsorbčnom spektrometri (AAS). Do zvyšného roztoku je pridané 300 µl roztoku ⁹Be štandardu Merck 1000 mg/L Be, čím sa zabezpečí dostatočné množstvo berýlia pre ďalšiu chemickú separáciu oproti pôvodnej stopovej koncentrácii. Roztok je následne čistený opätovnou precipitáciou na ohrievači.

Prečistený roztok zrazeniny s HCl je filtrovaný živicami pre aniónovú a katiónovú výmenu (oddelenie berýlia od železa, mangánu, hliníka a bóru). Získaný filtrovaný roztok je ohrievaný v peci pri 800°C počas doby 60 min, čím sa získa BeO vhodné pre merania v AMS.

4.3 Extrakcia chlóru z karbonátov

Postup extrakcie ³⁶Cl možno nájsť v práci Stone et al. (1996) dostupnej na internete. V prvom kroku je ~20 g vzorka drvená na frakciu < 500 μm premývaná striedavo demineralizovanou vodou a kyselinou dusičnou s nízkou koncentráciou, ktorej úlohou je odstrániť povrchové časti zŕn potenciálne kontaminované meteorickým prínosom ³⁶Cl. Vysušená vzorka je následne úplne rozpustená v 2M kyseline dusičnej.

V ďalšom kroku je pridaný nosič obsahujúci približne 1 mg chlóru so známym pomerom izotopov. Nosič zabezpečí dostatočné množstvo chlóru pre ďalšiu chemickú separáciu a taktiež zabráni chybám vzniknutým stratou chlóru počas postupu, keďže pomer izotopov aj pri zmene koncentrácie ostane nezmenený.

Chlór je následne vyzrážaný z roztoku ako AgCl a rozpustený v hydroxide amónnom. Pri ďalšej precipitácii je vyzrážaný BeSO₄, čím sa odstráni ³⁶S interferujúca s ³⁶Cl. Znížením pH sa opäť vyzráža prečistený chlorid strieborný vhodný na AMS merania.

4.4 Extrakcia hélia z mafických minerálov

Postup extrakcie je opísaný napríklad v prácach Ammon et al. (2009) a Blard et al. (2006, 2013). Vhodným materiálom sú výrastlice kryštálov amfibolov, pyroxénov a olivínov v magmatických horninách. Vzorka horniny je mechanicky rozdrvená na frakciu 0,2 ~ 1,0 mm a následne sú magnetickou

separáciou a ťažkými kvapalinami oddelené kryštály cieľového minerálu. V prípade predpokladu obsahu uránu a tória v hornine sa vonkajšia časť zŕn, potenciálne kontaminovaná rádiogénnym héliom, odstráni leptaním kyselinou (HF alebo HNO₃). Zvyšné minerálne zrná sú separované pod binokulárnou lupou s ohľadom na zamedzenie zŕn s časťami horniny a zŕn s inklúziami minerálov.

Minerálne zrná sú následne drvené vo vákuu, pričom je meraná koncentrácia magmatického ³He/⁴He, uvoľneného z inklúzií. Kozmogénne ³He viazané priamo v kryštálovej mriežke minerálu je v ďalšom kroku uvoľnené a merané počas tavenia vzoriek. Koncentrácia kozmogénneho hélia je stanovená pomocou vzťahu (10):

$${}^{3}He_{\rm cos} = {}^{4}He_{m} \left(\frac{{}^{3}He}{{}^{4}He_{m}} - \frac{{}^{3}He}{{}^{4}He_{cr}} \right)$$
(11)

kde ⁴He_m a ³He/⁴He_m je koncentrácia hélia a pomer izotopov nameraný počas tavenia vzoriek, a ³He/⁴He_{cr} je pomer izotopov magmatického hélia meraného počas drvenia vzoriek. V prípade predpokladu významného obsahu U a Th priamo v kryštáloch skúmaného minerálu je nevyhnutné zohľadniť aj prítomnosť rádiogénneho hélia.

5. Perspektívy využitia metód v Západných Karpatoch a panónskej oblasti

5.1 Datovanie expozície povrchov, datovanie pochovania

Datovanie expozície povrchov je v Západných Karpatoch taktiež perspektívne, nakoľko dosiaľ je v tejto oblasti nedostatok dát z priameho datovania a doteraz bolo publikovaných len málo prác. Metóda má potenciál pre využitie vo výskume kvartérnych geologických procesov. Je možné datovať rôzne druhy povrchov, medzi vhodné geomorfologické formy patria napr. riečne terasy a náplavové vejáre, pri ktorých možno využiť datovanie v profile. Taktiež je možné datovať glaciálne formy pre výskum deglaciácie (Engel et al., 2014), či eolické formy (Ruszkiczay-Rüdiger et al., 2011).

Datovanie pochovania má svoj potenciál najmä pri výskume jaskýň (Liu et al., 2013), nakoľko prekrytie daného materiálu stĺpcom horniny aspoň 20 m umožňuje úplné pochovanie. Jej výhodou je väčší dosah oproti datovaniu pomocou U/Th sérií, takže metóda má potenciál doplniť chýbajúce dáta pre staršie jaskynné úrovne, v ktorých už metódu U/Th nemožno využiť.

Metóda je v súčasnosti v rámci výskumu na Katedre fyzickej geografie a geoekológie Prif UK v Bratislave aplikovaná na sedimenty vnútrohorských kotlín a jaskynné sedimenty Západných Karpát.

5.2 Datovanie zlomovej aktivity

Vzhľadom na bohatý výskyt karbonatických hornín v Západných Karpatoch a dostatočne mladú tektonickú aktivitu existuje širšie spektrum lokalít s perspektívou datovania vývoja pohybu na zlomoch v priebehu pleistocénu. Vhodné môžu byť napríklad oblasti jadrových pohorí na okraji Dunajskej panvy (Vojtko et al., 2011b), ale taktiež oblasti vrámci centrálnej časti Západných Karpát, ako sú Kozie Chrbty (Vojtko et al., 2011a). Získané hodnoty by mohli časovo kvantifikovať doteraz často len kvalitatívne opísané tektonické javy v regióne. Taktiež by mohli dosiahnuté výsledky poukázať na hierarchické vzťahy v dokumentovaných neotektonických štruktúrach.

5.3 Datovanie uloženia sedimentov s obsahom ílovej frakcie

Datovanie pomocou pôvodného pomeru izotopov ¹⁰Be/⁹Be je mimoriadne perspektívne, keďže je aplikovateľné na vrchnomiocénne, pliocénnne a kvartérne sedimenty neogénnych paniev panónskej oblasti. Doterajšie stratigrafické členenie uvedených usadenín sa opiera často len o sporadické biostratigrafické nálezy. Bolo preukázané, že biostratigrafiu dinoflagelát je možné použiť len pre brakické prostredie panónskeho jazera a fosílne druhy mäkkýšov používané pre vekové členenie panónu (stupne A-H podľa Papp, 1951) majú široký stratigrafický rozsah, podobne ako stratigrafická škála vrchného miocénu a pliocénu založená na stavovcoh (MN zóny, Kováč et al., 2006, 2010). Navyše táto flóra a fauna svojím výskytom indexuje hlavne ekologické podmienky prostredia (Kováč et al., 2011). Metódu datovania pomocou pôvodného pomeru ¹⁰Be/⁹Be je možné aplikovať na vzorky z vrtov aj

Metódu datovania pomocou pôvodného pomeru ¹⁰Be/⁹Be je možné aplikovať na vzorky z vrtov aj z odkryvov, pričom potrebné je minimálne množstvo materiálu a aj dlhšia expozícia na dennom svetle na rozdiel od luminiscenčných metód neovplyvňuje výsledok datovania. Pre jazerné, aluviálne a riečne prostredia je možné nájsť recentné/holocénne ekvivalenty v predmetnom regióne. Metóda by mohla byť aplikovateľná aj na akumulácie vrchnej časti stredného miocénu, na sedimenty uložené v morskom prostredí, avšak nie je možné nájsť v predmetnej oblasti recentný ekvivalent.

Doterajšie stratigrafické členenie uvedených usadenín sa opiera často len o sporadické biostratigrafické nálezy. Bolo preukázané, že biostratigrafiu dinoflagelát je možné použiť len pre brakické prostredie panónskeho jazera a fosílne druhy mäkkýšov používané pre vekové členenie panónu (stupne A-H podľa Papp, 1951) majú široký stratigrafický rozsah, podobne ako stratigrafická škála vrchného miocénu a pliocénu založená na stavovcoch (MN zóny, Kováč et al., 2006, 2010). Navyše táto flóra a fauna svojím výskytom indexuje hlavne ekologické podmienky prostredia (Kováč et al., 2011).

Metóda datovania pomocou izotopov berýlia je v súčasnosti aplikovaná na najmladšie sedimenty Dunajskej panvy vrámci výskumu na Katedre geológie a paleontológie Prif UK. Prvé výsledky, získané zo vzoriek z odkryvov a vrtných jadier - s možnosťou korelácie veku pomocou biostratigrafických a paleomagnetických metód (Kováč et al., 2006; 2011) poukazujú na istú variabilitu v distribúcii recentného pomeru izotopov N₀ v rámci študovanej oblasti, ktorú je potrebné zohľadniť pri interpretácii vekového rozpätia jednotlivých údajov. Uvedená variabilita je pravdepodobne spôsobená dôsledkom mierne odlišnej geologickej stavby zdrojových oblastí skúmaných okrajov panvy, čo zapríčinilo odlišnú intenzitu prínosu ⁹Be.

Pri interpretácii výsledkov bude potrebné zohľadniť aj dôsledky gravitačných pohybov sedimentu z okrajov do centra panvy a tektonickú kontrolu sedimentácie. Tieto faktory dokumentované pri interpretácii seizmických rezov, ako aj sedimentologickým a paleontologickým výskumom sa môžu numericky prejavovať čiastočnými nezrovnalosťami získaných vekov zo študovaných vzoriek. Napriek širšiemu rozpätiu veku jednotlivých údajov z vrtov je možné metódu datovania úspešne aplikovať a predbežné výsledky (vekové rozpätie) sa viac menej kryjú s dokumentovanými biostratigrafickými zónami, stanovenými na základe cicavčej fauny, ako aj na základe fauny mäkkýšov a dinoflagelát. Rádiometrické datovanie pomocou kozmogénnych nuklidov tak predstavuje potenciálne dôležitý nástroj výskumu vrstevných sledov neogénnych paniev, predovšetkým sledov chudobných na fosílie.

Záver

Prezentované metódy datovania pomocou kozmogénnych nuklidov umožňujú získať kvantitatívne údaje o vývoji regiónu Západných Karpát a panónskej oblasti, či už ide o výskum výzdvihu morfoštruktúr pohorí, rýchlostí subsidencie paniev, vývoja sedimentačných prostredí alebo rýchlostí erózie. Efektívne časové rozpätie, ktoré uvedené metódy poskytujú vypĺňa doteraz nepokrytý priestor medzi štandardnými datovacími metódami a metódami založenými na datovaní ožiarenia alebo na koncentráciách rádiouhlíku. Konštatované boli konkrétne prípady geologických a geomorfologických úloh, v ktorých môžu uvedené metódy zohrať nenahraditeľnú úlohu. Datovanie procesov v priebehu obdobia miocén-kvartér môže pomôcť k objektívnemu hodnoteniu geohazardov a k posúdeniu vhodnoti realizácie komplexných projektov ako sú výstavby nových jadrových zdrojov a vodných diel.

Literatúra

- AMMON, K., DUNAI, T. J., STUART, F. M., MERIAUX, A.-S., GAYERA, E. 2009: Cosmogenic ³He exposure ages and geochemistry of basalts from Ascension Island, Atlantic Ocean. *Quaternary Geochronology*, 4, 6, 525-532.
- BALCO, G., ROVEY, C. W. 2008: An isochron method for cosmogenic nuclide dating of buried soils and sediments. *American Journal of Science*, 308, 1083–1114.
- BALCO, G., STONE, J. O., LIFTON, N. A., DUNAI, T. J. 2008: A complete and easily accessible means of calculating surface exposure ages or erosion rates from ¹⁰Be and ²⁶Al measurements. *Quaternary Geochronology*, 3, 174–195.
- BALCO, G., SHUSTER, D. L. 2009: Production rate of cosmogenic ²¹Ne in quartz estimated from ¹⁰Be, ²⁶Al, and ²¹Ne concentrations in slowly eroding Antarctic bedrock surfaces. *Earth and Planetary Science Letters*, 281, 48–58.
- BARRETO, H. N., VARAJÃO, C. A. C., BRAUCHER, R., BOURLÈS, D. L., SALGADO, A. A. R., VARAJÃO, A. F. D. C. 2013: Denudation rates of the Southern Espinhaço Range, Minas Gerais, Brazil, determined by *in situ*-produced cosmogenic beryllium-10. *Geomorphology*, 191, 1-13.

- BLARD, P.-H., LAVÉ, J., SYLVESTRE, F., PLACZEK, C. J., CLAUDE, C., GALY, V., CONDOM, T., TIBARI, B. 2013: Cosmogenic ³He production rate in the high tropical Andes (3800 m, 20°S): Implications for the local last glacial maximum. *Earth and Planetary Science Letters*, 377-378, 260-275.
- BLARD, P.-H, PIK, R., LAVÉ, J., BOURLÈS, D., BURNARD, P. G., YOKOCHI, R., MARTY, B., TRUSDELL, F. 2006: Cosmogenic ³He production rates revised from evidences of size dependent release of matrix-sited helium. *Earth and Planetary Science Letters*, 247, 222-234.
- BOURLÈS, D.L., RAISBECK, G.M., YIOU, F. 1989: ¹⁰Be and ⁹Be in marine sediments and their potential for dating. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *53*, 443–452.
- BRAUCHER, R., BOURLÈS, D., MERCHEL, S., VIDAL ROMANI, J., FERNANDEZ-MOSQUERA, D., MARTI, K., LÉANNI, L., CHAUVET, F., ARNOLD, M., AUMAÎTRE, G., KEDDADOUCHE, K. 2013: Determination of muon attenuation lengths in depth profiles from *in situ* produced cosmogenic nuclides. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 294, 484–490.
- BRAUCHER, R., DEL CASTILLO, P., SIAME, L., HIDY, A.J., BOURLÈS, D.L. 2009: Determination of both exposure time and denudation rate from an *in situ*-produced ¹⁰Be depth profile: A mathematical proof of uniqueness. Model sensitivity and applications to natural cases. *Quaternary Geochronology*, 4, 1, 56–67.
- BROWN, E.T., STALLARD, R.F., LARSEN, M.C., RAISBECK, G.M., YIOU, F. 1995: Denudation rates determined from the accumulation of *in situ* produced ¹⁰Be in the Luquillo Experimental forest, Puerto Rico. *Earth and Planetary Science Letters*, 129, 193–202.
- BROWN, E.T., TRULL, W.T., JEAN-BAPTISTE, P., RAISBECK, G., BOURLÈS, D., YIOUU, F., MARTY, B. 2000: Determination of cosmogenic production rates of ¹⁰Be, ³He, and ³H in water. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 172, 873–883.
- BURBANK, D.W., LELAND, J., FIELDING, E., AANDERSON, R. S., BROZOVIC, N., REID, M.R., DUNCAN, C., 1996: Bedrock incision, rock uplift and threshold hillslope in the northwestern Himalayas. *Nature*, 379, 505–510.
- CARCAILLET, J., BOURLÈS, D.L., THOUVENY, N., ARNOLD, M., 2004: A high resolution authigenic ¹⁰Be/⁹Be record of geomagnetic moment variations over the last 300 ka from sedimentary cores of the Portuguese margin. *Earth and Planetary Science Letters*, 219, 397–412.
- DEHNERT, A., KRACHT, O., PREUSSER, F., AKÇAR, N., KEMNA, H. A., KUBIK, P. W., SCHLÜCHTER, CH. 2011: Cosmogenic isotope burial dating of fluvial sediments from the Lower Rhine Embayment, Germany. *Quaternary Geochronology*, *6*, *3*-4, 313–325.
- LE DORTZ, K., MEYERA, B., SÉBIER, M., BRAUCHER, R., BOURLÈS, D., BENEDETTI, L., NAZARI, H., FOROUTAN, M. 2012: Interpreting scattered in-situ produced cosmogenic nuclide depth-profile data. *Quaternary Geochronology*, 11, 98-115.
- DITCHBURN, R. G., WHITEHEAD, N. E. 1994: The separation of ¹⁰Be from silicates. 3rd Workshop of the South Pacific Environmental Radioactivity Association, pp. 4-7.
- DUNAI, T. J. 2001: Influence of secular variation of the geomagnetic field on production rates of insitu produced cosmogenic nuclides. *Earth and Planetary Science Letters*, 193, 197–212.
- DUNAI, T. J. 2010: Cosmogenic Nuclides. Principles, Concepts and Applications in the Earth Surface Sciences. Cambridge University Press, pp. 187.
- ENGEL, Z., BRAUCHER, R., TRACZYK, A., LAETITIA, L. 2014: ¹⁰Be exposure age chronology of the last glaciation in the Krkonoše Mountains, Central Europe. *Geomorphology*, 206, 107–121.
- FARLEY, K. A., LIBARKIN, J., MUKHOPADHYAY, S., AMIDON, W. 2006: Cosmogenic and nucleogenic ³He in apatite, titanite, and zircon. *Earth and Planetary Science Letters* 248, 451–461.
- GOETHALS, M., HETZEL, R., NIEDERMANN, S., WITTMANN, H., FENTON, C.R., CHRISTL, M., KUBIK, P., VON BLANCKENBURG, F., 2009: An improved experimental determination of cosmogenic ¹⁰Be/²¹Ne and ²⁶Al/²¹Ne production ratios in quartz. *Earth and Planetary Science Letters*, 284, 1-2, 187-198.
- GRANGER, D. E., KIRCHNER, J. W., FINKEL, R., 1996: Spatially averaged longterm erosion rates measured from *in-situ* produced cosmogenic nuclides in alluvial sediment. *The Journal of Geology*, 104, 249–257.
- GRANGER, D. E., MUZIKAR, P. F. 2001: Dating sediment burial with *in situ*-produced cosmogenic nuclides: theory, techniques, and limitations. *Earth and Planetary Science Letters*, *188*, 269-281.

- HEISINGER, B., LAL, D., JULL, A. J. T., KUBIK, P., IVY-OCHS, S., KNIE, K., NOLTE, E., 2002: Production of selected cosmogenic radionuclides by muons: 2. Capture of negative muons. *Earth* and Planetary Science Letters, 200, 357–369.
- HIPPE, K., KOBER, F., ZEILINGER, G., IVY-OCHS, S., MADEN, C., WACKER, L., KUBIK, P. W., WIELER, R. 2012: Quantifying denudation rates and sediment storage on the eastern Altiplano, Bolivia, using cosmogenic ¹⁰Be, ²⁶Al, and *in situ* ¹⁴C. *Geomorphology*, *179*, 58-70.
- HOLDEN, N. E., 1990: Total half-lives for selected nuclides. Pure and Applied Chemistry, 62, 941-958.
- CHMELEFF, J., VON BLANCKENBURG, FR., KOSSERT, K., JAKOB, D. 2010: Determination of the ¹⁰Be half-life by multicollector ICP-MS and liquid scintillation counting, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268, 2, 192-199.
- KORSCHINEK, G., BERGMAIER, A., FAESTERMANN, T., GERSTMANN, U. C., KNIE, K., RU-GEL, G., WALLNER, A., DILLMANN, I., DOLLINGER, G., LIERSE VON GOSTOMSKI, CH., KOSSERT, K., MAITI, M., POUTIVTSEV, M., REMMERT, A. 2010: A new value for the halflife of ¹⁰Be by Heavy-Ion Elastic Recoil Detection and liquid scintillation counting. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268, 2, 187-191.
- KOVÁČ, M., BARÁTH, I., FORDINÁL, KL., GRIGOROVICH, A. S., HALÁSOVÁ, E., HUDÁČ-KOVÁ, N., JONIAK, P., SABOL, M., SLAMKOVÁ, M., SLIVA, E., VOJTKO, R. 2006: Late Miocene to Early Pliocene sedimentary environments and climatic changes in the Alpine–Carpathian–Pannonian junction area: A case study from the Danube Basin northern margin (Slova-kia). Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 238, 32-52.
- KOVÁČ, M., SYNAK, R., FORDINÁL, K. a JONIAK, P., 2010: Významné eventy v paleogeografii severnej časti Dunajskej panvy – nástroj na upresnenie stratigrafie jej vrchnomiocénnej a pliocénnej výplne. Acta Geologica Slovaca, 2, 1, 23-36.
- KOVÁČ, M., SYNAK, R., FORDINÁL, K. JONIAK, P., TÓTH, CS., VOJTKO, R., NAGY, A., BA-RÁTH, I., MAGLAY, J., MINÁR, J. 2011: Late Miocene and Pliocene history of the Danube Basin: inferred from development of depositional systems and timing of sedimentary facies changes. *Geologica. Carpathica*, 62, 6, 519-534.
- LEBATARD, A. E., BOURLÈS, D. L., BRAUCHER, R., ARNOLD, M., DURINGER, PH., JOLI-VET, M., MOUSSA, A., DESCHAMPS, P., ROQUIN, CL., CARCAILLET, J., SCHUSTER, M., LIHOREAU, F., LIKIUS, A., MACKAYE, H. T., VIGNAUD, P., BRUNET, M., 2010: Application of the authigenic ¹⁰Be/⁹Be dating method to continental sediments: Reconstruction of the Mio-Pleistocene sedimentary sequence in the early hominid fossiliferous areas of the northern Chad Basin. *Earth and Planetary Science Letters*, 297, 1–2, 57-70.
- LIU, Y., WANG, S., XU, S., LIU, X., FABEL, D., ZHANG, X., LUO, W., CHENG, A. 2013: New evidence for the incision history of the Liuchong River, Southwest China, from cosmogenic ²⁶Al/¹⁰Be burial ages in cave sediments. *Journal of Asian Earth Sciences*, *73*, 274–283.
- LEYA, I., BUSERMANN, H., BAUR, H., WIELER, R., GLORIS, M., NEURMANN, S., MICHEL, R., SUDBROCK, F., HERPERS, U., 1998: Cross sections for the proton-induced production of He and Ne isotopes from magnesium, aluminium, and silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 145, 449–458.
- LICCIARDI, J. M., KURZ, M. D., CLARK, P. U., BROOK, E. J., 1999: Calibration of cosmogenic 3He production rates from Holocene lava flows in Oregon, USA, and effects of the Earth's magnetic field. *Earth and Planetary Science Letters*, 172, 261–271.
- MAKOS, M., NITYCHORUK, J., ZREDA, M. 2013: Deglaciation chronology and paleoclimate of the Pięciu Stawów Polskich/Roztoki Valley, high Tatra Mountains, Western Carpathians, since the Last Glacial Maximum, inferred from ³⁶Cl exposure dating and glacier–climate modelling. *Quaternary International*, 293, 63–78.
- MASARIK, J., FRANK, M., SCHÄFER, J. M., WIELER, R., 2001: 800 kyr calibration of in-situ cosmogenic nuclide production for geomagnetic field intensity variations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 2995–3003.
- MASARIK, J., REEDY, R. C., 1995: Terrestrial cosmogenic-nuclide production systematics calculated from numerical simulations. *Earth and Planetary Science Letters*, 136, 381–395.

- MASARIK, J., REEDY, R. C., 1996. Monte Carlo simulation of in-situ produced cosmogenic nuclides. *Radiocarbon*, *38*, 163–164.
- MASARIK, J., BEER, J., 1999: Simulation of particle fluxes and cosmogenic nuclide production in the Earth's atmosphere. *Journal of Geophysical Research.* 104D, 12 099–12 111.
- MÉNABRÉAZ, L., THOUVENY, N., BOURLÈS, D. L., VIDAL, L. 2014: The geomagnetic dipole moment variation between 250 and 800 ka BP reconstructed from the authigenic ¹⁰Be/⁹Be signature in West Equatorial Pacific sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 385, 190-205.
- NIEDERMANN, S., 2000: The 21Ne production rate in quartz revisited. *Earth and Planetary Science Letters*, 183, 361–364.
- NISHIIZUMI, K., 2004: Preparation of ²⁶Al AMS standards. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 223, 388–392.
- PALUMBO, L., BENEDETTI, L., BOURLÈS, D., CINQUE, A., FINKEL, R., 2004: Slip history of the Magnola fault (Apennines, Central Italy) from Cl-36 surface exposure dating: evidence for strong earthquakes over the Holocene. *Earth and Planetary Science Letters*, 225, 163–176.
- PALUMBO, L., HETZEL, R., TAO, M., LI, X. 2010: Topographic and lithologic control on catchment-wide denudation rates derived from cosmogenic ¹⁰Be in two mountain ranges at the margin of NE Tibet. *Geomorphology*, 117, 1-2, 130-142.
- PAPP, A. 1951: Das Pannon des Wiener Beckens. Mitteilungen der Geologischen Gesellschaft in Wien, 39-41, 99-193.
- RUSZKICZAY-RÜDIGER, Z., DUNAI, T. J., BADA, G., FODOR, L., HORVÁTH, E., 2005: Middle to late Pleistocene uplift rate of the Hungarian Mountain Range at the Danube Bend (Pannonian Basin) using *in situ* produced ³He. *Tectonophys.*, *410*, 173–187.
- RUSZKICZAY-RÜDIGER, Z., BRAUCHER, R., CSILLAG, G., FODOR, L. I., DUNAI, T. J., BADA, G., MÜLLER, P. 2011: Dating Pleistocene aeolian landforms in Hungary, Central Europe, using *in situ* produced cosmogenic ¹⁰Be. *Quaternary Geochronology*, *6*, *6*, 515–529.
- RUSZKICZAY-RÜDIGER, Z., NOVOTHNY, A., BRAUCHER, R., CSILLAG, G., FODOR, L., THA-MÓ-BOSZÓ, E. 2013: Chronology of the Danube river incision inferred by cosmogenic ¹⁰Be and luminescence ages. In: Novotný, J, Lehotský, M., Raczkowska, Z., Machová, Z. eds. *Carpatho-Balkan-Dinaric Conference on Geomorphology. Geomorphologia Slovaca et Bohemica 13, 1*, pp. 69.
- SEBE, K., CSILLAG, G., RUSZKICZAY-RÜDIGER, Z., FODOR, L., THAMÓ-BOSZÓ, E., MÜL-LER, P., BRAUCHER, R. 2011: Wind erosion under cold climate: A Pleistocene periglacial megayardang system in Central Europe (Western Pannonian Basin, Hungary). *Geomorphology*, 134, 3-4, 470–482.
- SCHLAGENHAUF, A., MANIGETTI, I., BENEDETTI, L., GAUDEMER, Y., FINKEL, R., MALA-VIEILLIE, J., POU, K. 2011: Earthquake supercycles in Central Italy, inferred from ³⁶Cl exposure dating. *Earth and Planetary Science Letters*, 307, 487-500.
- STOCK, G. M., GRANGER, D. E., SASOWSKY, I. D., ANDERSON, R. S., FINKEL R. C. 2005: Comparison of U–Th, paleomagnetism, and cosmogenic burial methods for dating caves: Implications for landscape evolution studies. *Earth and Planetary Science Letters*, 236, 388-403.
- STONE, J. O., FIFIELD, L. K., ALLAN, G. L., CRESSWELL, R. G. 1996: Cosmogenic chlorine-36 from calcium spallation. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 60,* 679-692.
- TIKHOMIROV, D., AKÇAR, N., IVY-OCHS, S., ALFIMOV, V., SCHLÜCHTER, CH. 2014: Calculation of shielding factors for production of cosmogenic nuclides in fault scarps. *Quaternary Geochronology*, *19*, 181-193.
- VÍCH, M., MINÁR, J., MENTLÍK, P., ENGEL, Z., TÁBOŘÍK, P., STACKE, V. 2011: Preliminary results of late Quaternary development and mass balance of Veľká and Malá Studená dolina (valleys), High Tatras (Slovakia). In: Machová, Z. ed. Eurocores – *TOPO-EUROPE Source a Sink Workshop*. Bratislava, PriF UK, 2011, pp. 72
- VIVEEN, W., BRAUCHER, R., BOURLÈS, D., SCHOORL, J. M., VELFKAMP, A., VAN BALEN, R. T., WALLINGA, J., FERNANDEZ-MOSQUERA, D., VIDAL-ROMANI, J. R., SANJURJO-SANCHEZ, J. 2012: A 0.65 Ma chronology and incision rate assessment of the NW Iberian Miño River terraces based on ¹⁰Be and luminescence dating. *Global and Planetary Change*, 94-95, 82-100.

VOJTKO, R., BETÁK, J., HÓK, J., MARKO, Fr., GAJDOŠ, V., ROZIMANT, K., MOJZEŠ, A. 2011a: Pliocene to Quaternary tectonics in the Horná Nitra Depression (Western Carpathians). *Geologica Carpathica*, 62, 4, 381-393.

VOJTKO, R., MARKO, Fr., PREUSSER, Fr., MADARÁS, J., KOVÁČOVÁ, M. 2011b: Late Quaternary fault activity in the Western Carpathians: evidence from the Vikartovce Fault (Slovakia). *Geologica Carpathica*, 62, 6, 563-574.

WITTMANN, H., VON BLANCKENBURG, F., BOUCHEZ, J., DANNHAUS, N., NAUMANN, R., CHRISTL, M. a GAILLARDET, J. 2012: The dependence of meteoric ¹⁰Be concentrations on particle size in Amazon Riverbed sediment and the extraction of reactive ¹⁰Be/⁹Be ratios. *Chemical Geology*, *318-319*, 126-138.

Práca bola finančne podporená projektmi APVV-0099-11, APVV-0625-11 a grantom Univerzity Komenského UK/455/2014. Za revíziu textu autori ďakujú Doc. RNDr. Jánovi Kráľovi, CSc., Prof. RNDr. Michalovi Kováčovi, DrSc. a RNDr. Martinovi Šujanovi.

Cosmogenic Nuclide Dating: Methods, Applications and Perspectives for Utilization in Geomorphological and Geological Research in the Western Carpathians and the Pannonian Region

Michal ŠUJAN, Juraj HOLEC

Summary: Multiple issues of geological and geomorphological evolution of the Carpathian-Pannonian area during the Miocene-Quaternary period are connected with erosion-denudation processes and with development of sedimentary environments. Valuable tools with a potential to solve these tasks are based on dating using analyses of concentrations of the cosmogenic nuclides in rock samples. The presented review, based on published papers, summarizes sampling strategies, sample processing procedures, data interpretation principles and limitations of utilization of the methods especially for Carpathian-Pannonian area.

Cosmogenic nuclides are produced by the interaction of cosmic rays with the atmosphere (atmospheric CN) and with the Earth surface (in situ or terrestrial cosmogenic nuclides - TCN). Originally cosmic rays consist mainly of atomic nuclei such as protons and alfa particles. By spallation reactions in the atmosphere, secondary cosmic rays are produced with neutron nature of radiation. Cosmogenic nuclide production arises mainly from nuclear reactions caused by interaction with high-energy neutrons, thermal neutrons and with muons (Dunai, 2010; Masarik and Beer, 1999). Atmospheric CN commonly used for dating are ¹⁴C and ¹⁰Be, TCN important for the presented issues are ³He, ¹⁰Be, ²¹Ne, ²⁶Al and ³⁶Cl. Production rate of each nuclide varies with the latitude and altitude, as well as with the nature of exposed rock in case of TCN (Equation 1.-5.). Published production rate examples are presented in Tab. 1 (Dunai, 2010). Since cosmic rays penetrate an exposed material, TCN production decreases with depth and is dependent on the rate of erosion (fig. 1; Dunai, 2010). The concentration of TCN rises with the time of exposure and is reduced by radioactive decay in case of radionuclides ¹⁰Be, ²⁶Al and ³⁶Cl, whose half-lifes are listed in tab. 2.

The concentration of a particular nuclide in a rock sample collected from surface can be interpreted as a result of exposition during calculated time (Dunai, 2010). Besides of the use in exposure dating, it is possible to use the concentration of TCN 36 Cl in the investigation of fault movement rates by collecting samples from a fault plane (Fig. 2; Palumbo et al., 2004). A more complex approach is to collect samples in a depth profile in equal distances of depth below the surface, which allows to determine both age of the exposition and erosion rate (Braucher, 2009; Viveen et al., 2012). Examples of possible distribution of TCN concentrations in a depth profile with interpretations of origin are included in fig. 3 (Dortz et al., 2012). The limitations of exposure dating are dependent on erosion rate, but usually are equal to double or triple the half-life of the nuclide.

Within the meaning of Equations (6) and (7), the concentration of TCN in a recent river bed load can provide a mean erosion rate for a river catchment. The petrography and lithology of an analysed sample should represent rock units that form the major part of the catchment (Brown et al., 1995; Granger et al., 1996). Burial dating is another method which allows to provide the age of deposition of a sedimentary unit (Granger and Muzikar, 2001). At least five samples should be collected from a sedimentary unit which was formed by one depositional event. Different lithology of samples ensures different preburial history and different starting concentrations of ¹⁰Be and ²⁶Al. After deposition and burial of the material, such collected samples had common history of decay of the TCN (and common production rate in the case of incomplete burial). Measured concentrations are interpreted in the isochrone diagram (fig. 4; Balco and Rovey, 2008). This method is limited by sediment age of approximately 5 Ma (Dehnert et al., 2011).

Authigenic ¹⁰Be/⁹Be dating method is based on investigation of concentrations of ¹⁰Be produced in the atmosphere and ⁹Be derived from eroded rocks (Bourlès et al., 1989; Lebatard et al., 2010). Both nuclides are distributed in hydrosphere and are sorbed to surface of clay minerals during the sedimentation. The principle of the method is based on an assumption that the initial ratio ¹⁰Be/⁹Be is equal in an equivalent sedimentary environment, provided there is the same input of ⁹Be by the same source area. Absolute concentrations of nuclides should be affected by the lithology and clay mineral content in the sediment, but the isotopic ratio should be the same in defined sedimentary environment (Wittmann et al., 2012). The initial ratio of the nuclides can be constrained from recent / Holocene sample and used to calculate the age of dated sample, because the ¹⁰Be/⁹Be ratio depends only on the decay of the ¹⁰Be (Equations (8) and (9), Fig. 5). Effective application of the method is possible probably up to 14 Ma (Lebatard et al., 2010).

Because of the significant neotectonic development of the Carpathian-Pannonian area, described methods have a great potential for dating processes that strongly affect the human environment. Besides the application in reconstructions of uplift / subsidence histories and evolution of sedimentary environments and caves, the mentioned methods may help to quantify plenty of geohazards that limit the realization of important projects such as construction of nuclear power plants and dams.

The work was supported financially by the Slovak Research and Development Agency under the contracts No.: APVV 0099-11 and APVV 0625-11 and also by student grant UK/455/2014 at the Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava.

Tab. 1. Production rates of the commonly used terrestrial cosmogenic nuclides normalized to sea-level and high latitude after Dunai (2010)

Tab. 2. Recently accepted half-life values of commonly used cosmogenic radionuclides

Fig. 1. Evolution of the terrestrial cosmogenic nuclides accumulation over time by exposure of the surface with different erosion rates (Dunai, 2010; modified). Accumulation based on hypotetical production rate of 1 atom per gram per year for stable TCN and ¹⁰Be

Fig. 2. Evolution of the concentration of the 36 Cl radionuclide depending on the episodic normal fault movement in carbonate rocks (Palumbo et al., 2004; modified)

Fig. 3. Distribution of the ¹⁰Be concentrations flom samples collected in a depth profile (Dortz et al., modified). *Fig. 4.* ²⁶Al – ¹⁰Be isochron diagram (Balco and Rovey, 2008; modified)

Fig. 5. Diagram of the ¹⁰Be/ 9 Be ratio depending on the time. A – the case of known initial authigenic ratio N_{0} , using the function course model it is possible to determine ages of samples. B – the case of unknown initial authigenic ratio N_{0} , where it is possible to determine relative age differences between each sample deposition

Adresy autorov:

Mgr. Michal Šujan Katedra geológie a paleontológie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava <u>miso@equis.sk</u>

Mgr. Juraj Holec Katedra fyzickej geografie a geoekológie Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava holecj@fns.uniba.sk