

Il metodo $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ applicato alla datazione di speleotemi. Evoluzione delle tecniche analitiche

Paola TUCCIMEI^{1*} & Andrea BORSATO²

¹Dipartimento di Scienze Geologiche, Università "Roma Tre", L.go S.L. Murialdo 1, I-00146 Roma

²Museo Tridentino di Scienze Naturali, Via Calepina 14, I-38100 Trento

*E-mail dell'Autore per la corrispondenza: tuccimei@uniroma3.it

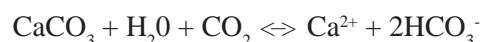
RIASSUNTO - *Il metodo $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ applicato alla datazione di speleotemi. Evoluzione delle tecniche analitiche* - Il metodo $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ è la tecnica di datazione più frequentemente applicata agli speleotemi. Gli speleotemi si formano nelle grotte per precipitazione dalle acque che circolano nell'ambiente ipogeo. Il metodo $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ è basato sul forte frazionamento che si realizza nell'idrosfera tra gli isotopi genitori (^{238}U e ^{234}U) e il loro figlio a vita lunga, il ^{230}Th . L'uranio è facilmente mobilizzato in ambiente meteorico, mentre il torio precipita o viene adsorbito dalla frazione detritica. Le concentrazioni di uranio e torio negli speleotemi generalmente riflettono le abbondanze relative nell'idrosfera. L'uranio coprecipita con il CaCO_3 per liberazione di CO_2 , mentre il torio è essenzialmente assente e si forma *in situ* per decadimento radioattivo. Se una componente detritica è associata alla fase autigena (CaCO_3), una quantità significativa di torio, che non proviene dal decadimento dell'uranio, sarà presente nel sistema. L'entità di questa contaminazione può essere valutata e corretta con l'ausilio di diversi schemi di correzione che sono presentati. Segue una breve descrizione delle tecniche analitiche (spettrometria alfa, spettrometria di massa a termoionizzazione e spettrometria di massa con sorgente al plasma) e una loro evoluzione nel tempo.

SUMMARY - *The $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ method applied to speleothem dating. Evolution of analytical techniques* - The $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ method is the most widely-used dating technique applied to speleothems. Speleothems are bodies of mineral material formed in caves as the result of chemical precipitation from groundwater flowing or dripping in a cave. The $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dating is based on the extreme fractionation of the parent isotopes (^{238}U and ^{234}U) from their long-lived daughter ^{230}Th in the hydrosphere. Uranium is readily mobilised in the meteoric environment, whereas thorium is easily hydrolysed and precipitated or adsorbed on detrital particulates. U and Th concentrations in speleothems generally reflect relative abundances in the hydrosphere. Uranium is co-precipitated with CaCO_3 on exsolution of CO_2 , while thorium is essentially absent and forms *in situ* by radioactive decay of co-precipitated U. If a detrital component is associated with the authigenic phase of calcite, a significant amount of thorium (not produced by radioactive decay of uranium) is present. The extent of this Th contamination can be corrected using different approaches which are presented here. A short description of analytical techniques (alpha spectrometry, thermal ionization mass spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry) and their evolution follows.

Parole chiave: datazione, speleotemi, spettrometria alfa, spettrometria di massa

Key words: dating, speleothems, alpha counting, mass spectrometry

1. IL METODO $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$



1.1. Principi del metodo

Come è noto, le cavità carsiche sono il prodotto della dissoluzione chimica del carbonato di calcio ad opera di acque cariche in CO_2 che s'infiltrano nel sottosuolo, circolando attraverso lunghe fratture e discontinuità della roccia (Ford & Cullingford 1976). La reazione chimica che segue sintetizza e semplifica lo schema di dissoluzione del carbonato di calcio:

La reazione inversa (da destra verso sinistra), invece, rappresenta la precipitazione del carbonato di calcio e si verifica quando l'acqua con elevata pressione parziale di CO_2 raggiunge la volta di una galleria, provocando la liberazione del gas e quindi uno spostamento dell'equilibrio della reazione verso sinistra, con conseguente precipitazione di CaCO_3 sotto forma di concrezioni di grotta (speleotemi).

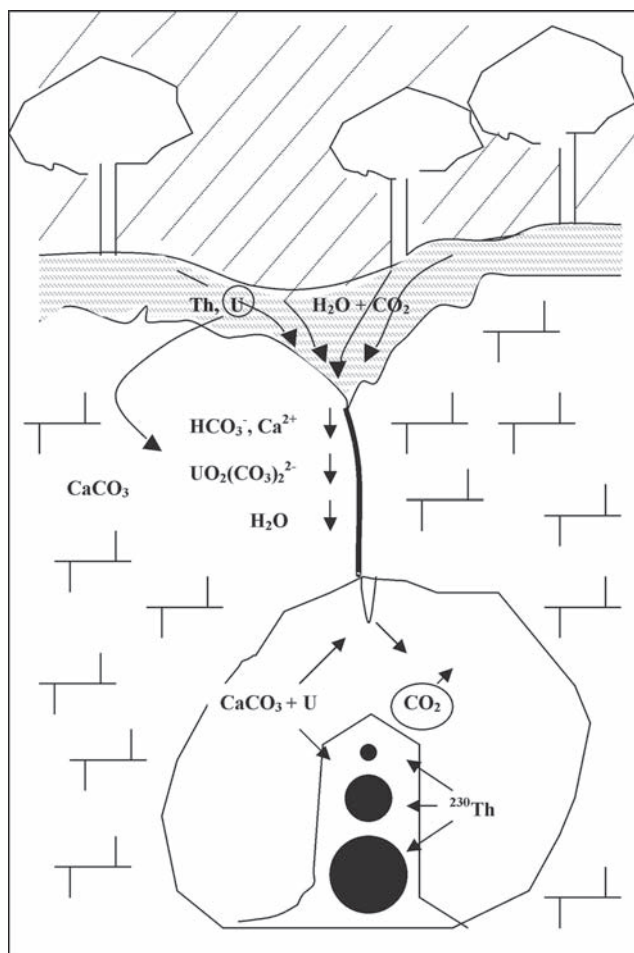


Fig. 1 - Trasporto dell'uranio e del torio in zona carsica. I due elementi sono presenti nel suolo sviluppato sulla roccia calcarea e l'uranio è presente, in minor misura, anche nel calcare. Le acque d'infiltrazione cariche di CO_2 di origine biogenica dissolvono il calcare e provocano la solubilizzazione dell'uranio e la sua complessazione. Il torio, più insolubile, non è mobilizzato. Quando l'acqua con elevata pressione parziale di CO_2 raggiunge la volta di una galleria, si assiste alla liberazione del gas e alla conseguente precipitazione di CaCO_3 , con formazione di stalattiti e stalagmiti. Da quest'istante ha inizio la produzione del ^{230}Th per decadimento radioattivo del ^{234}U . La quantità di ^{230}Th , simbolizzata dai cerchi neri, aumenta nel tempo e sarà quindi maggiore nella parte più vecchia della stalagmite (modificata da Quinif 1989).

Fig. 1 - Geochemical transport of uranium and thorium in the karst. The two elements occur in the soil developed above the limestone, but only the uranium is present in the bedrock. The seepage waters rich in biogenic CO_2 dissolve the rock and make the uranium soluble, while thorium is not mobilized. When the waters reach the cave, the CO_2 is released causing the precipitation of CaCO_3 . Since this moment, the production of ^{230}Th by decay of ^{234}U starts, the amount of ^{230}Th (represented by black circles) being dependent on the age of the speleothems. The older the stalagmite, the higher the abundance of ^{230}Th (modified from Quinif 1989).

Quando si verifica la precipitazione del CaCO_3 , l'uranio, e in particolare gli isotopi ^{238}U e ^{234}U che sono presenti in soluzione, entrano a far parte della struttura cristallina del minerale. Il torio, invece, essendo pressoché insolubile, non è presente all'interno dello speleotema all'atto della sua formazione. A partire da questo momento, il nuclide ^{234}U genera per decadimento radioattivo ^{230}Th e il tenore di quest'ultimo tende ad aumentare nel tempo fino al raggiungimento dell'equilibrio di attività tra nuclide padre (^{234}U) e nuclide figlio (^{230}Th , Fig. 1). Detto equilibrio si raggiunge in un tempo pari a circa 8 volte il tempo di dimezzamento del ^{230}Th (75.690 anni: vedi Tab. 1) e quindi grossomodo in 600 mila anni (Harmon *et al.* 1975). Questo valore rappresenta pertanto il limite temporale massimo di applicabilità del metodo. Nel calcolare l'età di uno speleotema, si deve però tenere conto anche del decadimento dell'eccesso di ^{234}U rispetto al nuclide genitore ^{238}U . Tale eccesso generalmente caratterizza le acque naturali e gli speleotemi che da esse si formano. Se si considerano i due decadimenti, l'equazione generale che descrive il disequilibrio $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ è la seguente:

$$\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}}\right) = \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{234}\text{U}}\right)_{t=0} [1 - e^{-\lambda_{230}t}] + \left[1 - \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{234}\text{U}}\right)_{t=0}\right] \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} [1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}]$$

dove λ è la costante di decadimento, cioè l'inverso del tempo di dimezzamento (vedi Tab. 1). Questa equazione ha due incognite: t e $\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{234}\text{U}}\right)_{t=0}$, cioè il rapporto di attività iniziale tra i due isotopi dell'uranio, e pertanto può essere risolta con metodo grafico (Fig. 2), oppure analiticamente attraverso iterazioni successive (Ludwig 2003).

La figura 2 mostra graficamente la variazione dei rapporti di attività $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ in funzione del tempo in un sistema geochimicamente chiuso, con assenza di ^{230}Th iniziale.

| Nuclide | Processo | Tempo dimezzamento (anni) |
|-------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| ^{238}U | emissione α | $4.4683 \pm 0.0048 \cdot 10^9$ |
| ^{234}U | emissione α | 245.250 ± 490 |
| ^{230}Th | emissione α | 75.690 ± 230 |
| ^{226}Ra | serie di decadimenti a vita breve | 1.599 ± 4 |
| ^{206}Pb | stabile | |

Tab. 1 - Processi di decadimento e tempi di dimezzamento per la catena del ^{238}U .

Tab. 1 - Decay modes and half-lives of U-series main nuclides.

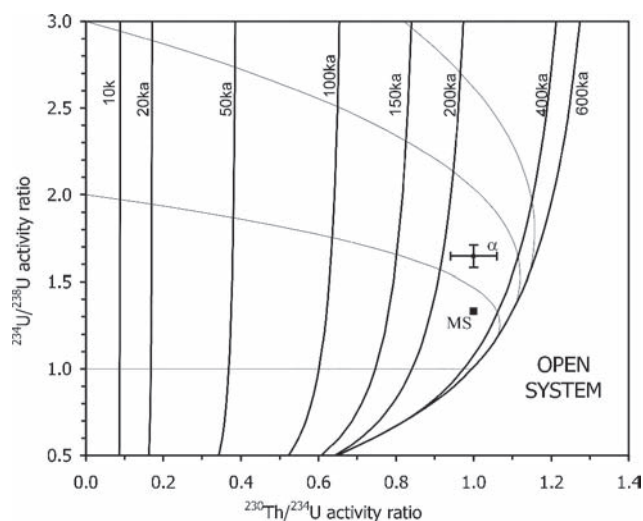


Fig. 2 - Evoluzione temporale dei rapporti d'attività $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ in un sistema geochimicamente chiuso, privo di ^{230}Th iniziale. Le linee spesse sono isocrone; quelle sottili mostrano l'evoluzione nel tempo della composizione isotopica per campioni con rapporti di attività $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ iniziali ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ t=0) di 1, 2, 3 e 4 rispettivamente. Dal grafico è possibile calcolare l'età dei campioni. I punti MS e α rappresentano l'errore tipico per analisi in spettrometria di massa e alfa spettrometria. Sulla destra dell'isocrona di 600 ka vi è il campo di sistema aperto, che rappresenta composizioni isotopiche che non possono essere raggiunte per solo decadimento in un sistema chiuso.

Fig. 2 - Evolution of the $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ activity ratios through time in a closed system, where no initial ^{230}Th is present. The bold lines are isochrones, the thin lines represent the evolution of the isotopic composition through time for samples with initial $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios of 1, 2, 3 and 4 respectively. The points MS and α represent the typical errors for mass spectrometry and alpha spectrometry respectively. On the right-side of the 600 ka isochron is the open-system field, that represents isotopic compositions that cannot be achieved through closed-system decay.

1.2. Applicabilità del metodo e calcolo dell'età in campioni contaminati da materiale detritico

Affinché il metodo $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ possa essere applicato con successo, è necessario siano rispettate le 2 condizioni seguenti (Gascoyne *et al.* 1978).

a) Chiusura del sistema

È indispensabile che nessun processo di arricchimento o perdita di radionuclidi abbia interessato il campione da sottoporre ad analisi, dopo la sua deposizione. Ciò significa che il decadimento radioattivo è stato il solo processo responsabile della variazione delle abbondanze isotopiche registrate al momento di formazione dello speleotema. Questa condizione, spesso difficile da verificare, è talora violata quando lo speleotema è incorso in processi di dissoluzione-

riprecipitazione e/o di *leaching* selettivo che possono interessare, ad esempio, campioni sottoposti a condizioni ambientali molto differenti rispetto a quelle di formazione (Borsato *et al.* 2004). Un modo di testare l'assenza di fenomeni di *leaching*, per serie di campioni provenienti dallo stesso speleotema, è verificare che le età calcolate siano consistenti con l'ordine stratigrafico dei campioni (Richards & Dorale 2003).

b) Assenza di ^{230}Th iniziale

Questo requisito non viene sempre soddisfatto da tutti gli speleotemi. Alcuni di essi, infatti, contengono al loro interno materiale di natura silicatica (detritica) che viene inglobata nello speleotema assieme alla frazione carbonatica. La componente detritica contiene al suo interno torio e quindi ^{230}Th che non si è formato nello speleotema per decadimento radioattivo dell'uranio. Se non si tiene conto di questo contributo di torio detritico, si sovrastima l'età del campione.

Sono stati quindi proposti diversi metodi che consentissero di "correggere" l'età dello speleotema, sulla base del solo contributo di ^{230}Th di origine radiogenica (Kaufman & Broecker 1965; Schwarcz 1980; Ku & Liang 1984; Chen *et al.* 1986; Schwarcz & Latham 1989; Ivanovich & Harmon 1992).

Tutti i metodi di correzione sviluppati utilizzano il ^{232}Th come indice di contaminazione del campione. La presenza di questo isotopo segnala l'immissione nel sistema di materiale detritico contenente torio e quindi anche di ^{230}Th .

La tecnica messa a punto da Kaufman & Broecker (1965) e applicata successivamente anche da altri (Ivanovich & Harmon 1992) prevede una stima del rapporto di attività iniziale $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ nel campione, pari a quella che si presume esserci nella componente detritica e sulla base di questo valore calcola la componente di ^{230}Th di origine radiogenica.

Il metodo *leach-residue* (LR) di Ku & Liang (1984), prevede l'analisi separata della fase carbonatica del campione (lisciviato) e della componente detritica (residuo) e calcola i rapporti isotopici del carbonato utilizzando coppie di "diagrammi isocroni", costruiti sulla base delle attività di ^{238}U , ^{234}U e ^{230}Th , normalizzate rispetto al ^{232}Th , al fine di determinare i rapporti di attività $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ della componente carbonatica da inserire nell'equazione cronometrica. Il primo rapporto rappresenta la pendenza della retta di regressione lineare generata dai punti rappresentativi del lisciviato e del residuo in un diagramma $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ versus $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$. Il secondo rapporto corrisponde alla pendenza della retta di regressione lineare in un diagramma di coordinate $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ versus $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$. Il metodo assume che non si sia verificata alcuna lisciviazione differenziale (frazionamento) dei radionuclidi contenuti nel residuo, durante la dissoluzione del campione. Schwarcz

(1980) sottolinea però che la componente detritica contenuta nei carbonati “sporchi” è costituita generalmente da una serie di più minerali, caratterizzati da diversi gradi di lisciviabilità di isotopi ed elementi. Ciò comporta un’inevitabile frazionamento isotopico durante l’attacco del campione.

Più di recente, Schwarcz & Latham (1989) hanno messo a punto la nuova tecnica *leach-leach* (LL) che prevede l’analisi dei lisciviati di almeno tre subcampioni coevi dello stesso prodotto e l’utilizzo di diagrammi isocroni analoghi a quelli usati nel metodo LR. La differenza in questo caso è rappresentata dal fatto che le rette di regressione lineare sono individuate sulla base di almeno tre punti rappresentativi dei lisciviati analizzati. Il metodo LL ammette il verificarsi dei processi di frazionamento isotopico prima ricordati, ma assume che questi ultimi siano stati gli stessi per tutte le specie minerali liscivate. Schwarcz & Latham (1989) hanno anche dimostrato che in assenza di frazionamento isotopico, i dati ottenuti applicando i metodi LR e LL corrispondono.

Infine, è stato proposto il metodo della dissoluzione totale del campione (*total sample dissolution* TSD), che prevede l’analisi di almeno tre subcampioni coevi dello stesso livello, analizzando contemporaneamente e nel suo insieme la componente carbonatica e quella detritica del campione (Bischoff & Fitzpatrick 1991). Anche questo metodo ricorre all’utilizzo dei diagrammi isocroni prima menzionati che permettono di calcolare i valori dei rapporti di attività $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ della componente carbonatica. L’analisi totale del campione, rispetto ai metodi LR e LL, elimina il rischio del frazionamento isotopico di uranio e torio durante la dissoluzione della componente carbonatica del campione (Bischoff & Fitzpatrick 1991).

2. TECNICHE ANALITICHE

2.1. La spettrometria alfa

La spettrometria alfa è la tecnica che originariamente è stata utilizzata per la determinazione diretta dei rapporti di attività di uranio e torio necessari per il calcolo dell’età degli speleotemi. La tecnica si basa sul conteggio delle particelle alfa emesse con energia caratteristica da ciascun radionuclide. La strumentazione è costituita da uno o più rivelatori del tipo *silicon surface barrier* o da *lithium-drifted silicon detectors*, da altrettanti amplificatori del segnale elettronico, da un discriminatore e da un analizzatore di impulsi e da un computer per la gestione dei dati (Ivanovich & Harmon 1992; Goldstein & Stirling 2003).

La precisione delle misure di un radionuclide per spettrometria alfa è data da:

$$\sigma = 1 / (N \cdot \delta \cdot t \cdot EC)^{1/2}$$

Il metodo $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ applicato alla datazione di speleotemi

dove δ = costante di decadimento, N è il numero degli atomi, t è il tempo di conteggio e EC è l’efficienza del conteggio.

La spettrometria alfa necessita di campioni di calcite di circa 20-50 g (presupponendo un contenuto in uranio di 1 ppm) e ha un errore tipico nell’analisi del ^{230}Th di $\pm 5\%$ (Goldstein & Stirling 2003).

2.2. La spettrometria di massa

La spettrometria di massa è una tecnica basata sulla misura dei rapporti tra le abbondanze isotopiche di un dato elemento. A partire dalla metà degli anni Ottanta (Edwards *et al.* 1987) è stata impiegata sempre più spesso per la determinazione dei rapporti atomici tra isotopi dell’uranio e del torio. Conoscendo le costanti di decadimento dei radionuclidi d’interesse, i rapporti atomici sono “tradotti” nei rapporti di attività corrispondenti, da utilizzarsi nel calcolo dell’età (Ivanovich & Harmon 1992).

Uno spettrometro di massa è costituito da una sorgente che produce la ionizzazione del campione, un analizzatore di massa, in grado di “separare” i fasci ionici delle diverse specie isotopiche, e un sistema di rivelatori in grado di misurare l’intensità dei singoli fasci ionici.

L’analizzatore di massa è generalmente rappresentato da un elettromagnete del tipo SECTOR, accoppiato ad un secondo analizzatore di tipo magnetico oppure elettrostatico che ha la funzione di “separare” ulteriormente i singoli fasci, specie quando esistono differenze di abbondanze isotopiche molto rilevanti, come quelle che si riscontrano tra ^{232}Th e ^{230}Th e tra ^{238}U e ^{234}U (Ivanovich & Harmon, 1992).

Le sorgenti più comunemente usate negli spettrometri di massa impiegati per le datazioni degli speleotemi sono la sorgente a termoionizzazione e la sorgente al plasma. In alcuni laboratori viene attualmente sperimentato l’uso di una sorgente ad ablazione laser.

Lo spettrometro di massa a termoionizzazione (TIMS – *thermal ionization mass spectrometry*) è caratterizzato da una sorgente capace di produrre la ionizzazione del campione attraverso un processo di riscaldamento. Il campione è caricato su appositi filamenti realizzati con metalli ad elevati punti di fusione, come il platino, il renio, il tungsteno e il tantalio. Il filamento viene poi scaldato elettricamente ad una temperatura sufficiente a produrre la volatilizzazione dell’elemento e la sua successiva ionizzazione (Ivanovich & Harmon 1992).

Lo spettrometro di massa con sorgente al plasma (ICPMS – *inductively coupled plasma mass spectrometry*) è caratterizzato da una sorgente capace di produrre la ionizzazione del campione attraverso l’utilizzo di una fiamma ad alta temperatura (~6000 °K) dove gli atomi di una specie gassosa (generalmente argon) sono ionizzati da un dispositivo a radiofrequenza. Il

campione viene prima nebulizzato e poi iniettato nella zona centrale della fiamma, dove l'interazione col gas provoca la ionizzazione dell'aerosol (Ivanovich & Harmon 1992).

La precisione in una determinazione per spettrometria di massa è data da

$$\sigma = 1 / (N \cdot E_{ms})^{1/2}$$

dove E_{ms} è l'efficienza totale della misura che include l'efficienza di ionizzazione, l'efficienza di trasmissione e l'efficienza del rivelatore.

Se confrontiamo la precisione di un'analisi effettuata per spettrometria di massa con quella derivata dal conteggio alfa dello stesso campione, si evince che quest'ultima è notevolmente più bassa, perché limitata dalla statistica di conteggio e dal ridotto numero di emissioni alfa generate dai radionuclidi. Tipicamente, infatti, il numero di emissioni alfa registrate nel conteggio di un radionuclide è dell'ordine di 10^3 , mentre il numero di ioni misurati per spettrometria di massa si aggira attorno a 10^6 per gli isotopi ^{230}Th e ^{234}U (Lundberg 1990). Per questo motivo necessita di quantità ridotte di campione (da 50 a 500 μg (presupponendo un contenuto in uranio di 1 ppm) che consentono un campionamento di grande dettaglio e un errore tipico nell'analisi del ^{230}Th di $\pm 0,5\%$ (Goldstein & Stirling 2003).

RINGRAZIAMENTI

Ricerca eseguita nell'ambito del programma COFIN 2000 "Ricostruzione dell'evoluzione climatica e ambientale ad alta risoluzione da concrezioni di grotta lungo una traversa N-S in Italia con particolare riferimento all'intervallo Tardiglaciale-attuale".

BIBLIOGRAFIA

- Bischoff J.L. & Fitzpatrick J.A., 1991 - U-series dating of impure carbonates: an isochron technique using total sample dissolution. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 55: 543-554.
- Borsato A., Quinif Y., Bini A. & Dublyansky Y., 2004 - Open-system alpine speleothems: implications for U-series dating and paleoclimate reconstructions (in questo volume).
- Chen J.H., Edwards R.L. & Wasserburg G.J., 1986 - ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th and ^{232}Th in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 80: 241-251.
- Edwards R.L., Chen J.H. & Wasserburg G.J., 1987 - ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematics and the precise measurements of time over the past 500,000 years. *Earth and Planetary Science Letters*, 81: 175-192.
- Ford T.D. & Cullingford C.H.D., 1976 - *The science of speleology*. Academic Press, London: 593 pp.
- Gascoyne M., Ford D.C. & Schwarcz H.P. 1978 - Uranium series dating and stable isotope studies of speleothems. Part 1: Theory and techniques. *Trans. Brit. Cave Res. Assoc.*, 5: 91-112.
- Goldstein S.J. & Stirling C.H., 2003 - Techniques for measuring Uranium-series nuclides: 1992-2002. In: Bourdon B., Henderson G.M., Lundstrom C.C. & Turner S.P. (eds), Uranium-series geochemistry. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 52: 23-57.
- Harmon R.S., Thompson P., Schwarcz H.P. & Ford T.D., 1975 - Uranium series dating of speleothems. *NSS Bulletin*, 37: 21-33.
- Ivanovich M. & Harmon R.S., 1992 - *Uranium series disequilibrium. Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences*. Oxford Science Publications, New York: 910 pp.
- Ludwig K.R. 2003 - Mathematical-statistical treatment of data and errors for $^{230}\text{Th}/\text{U}$ geochronology. In: Bourdon B., Henderson G.M., Lundstrom C.C. & Turner S.P. (eds), Uranium-series geochemistry. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 52: 631-656.
- Lundberg J., 1990 - *U-series dating of carbonates by mass spectrometry with examples of speleothems, coral and shell*. Ph.D. Thesis, McMaster University, Hamilton: 271 pp.
- Kaufman A. & Broecker W.S., 1965 - Comparison of ^{230}Th and ^{14}C ages of carbonate materials from Lakes Lahontan and Bonneville. *Journal of Geophysical Research*, 70: 4039-4054.
- Ku T.L. & Liang Z.C., 1984 - The dating of impure carbonates with decay-series isotopes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 223: 563-571.
- Quinif Y., 1989 - La datation uranium-thorium. *Speleochronos*, 1: 2-21.
- Richards D.A. & Dorale J.A., 2003 - Uranium-series chronology and environmental applications of speleothems. In: Bourdon B., Henderson G.M., Lundstrom C.C. & Turner S.P. (eds), Uranium-series geochemistry. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 52: 407-460.
- Schwarcz H.P. 1980 - Absolute age determination of archeology sites by uranium series dating of travertines. *Archeometry*, 22: 3-24.
- Schwarcz H.P. & Latham A.G., 1989 - Dirty calcites 1. Uranium series dating of contaminated calcite using leachates alone. *Chemical geology (Isotope Geoscience Section)*, 80: 35-43.