



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
Facultatea de Fizică



TEZĂ DE DOCTORAT
REZUMAT

**Studiul impactului natural și antropic în evoluția
N – V Mării Negre în Holocen și Antropocen**

Conducător științific:

Prof. Dr. Octavian G. DULIU

Autor

Maria-Valentina ILIE

București, Romania

-2022-

CUPRINS

Introducere	7
1. Contextul geologic și importanța studiului.....	9
1.1 Motivația alegerii temei.....	9
1.2 Caracteristicile zonei de studiu – Marea Neagră.....	10
1.3 Geocronologia sedimentelor Mării Negre – limitări și rezultate existente	12
2. Materiale și metode	14
2.1 Prelevarea probelor marine. Sedimentele studiate.....	14
2.2 Determinarea geocronologiei sedimentelor Mării Negre prin metoda datării cu ^{14}C	15
2.2.1 Principiul datării cu ^{14}C	15
2.2.2 Prelucrarea chimică a probelor	16
2.2.3 Instalațiile experimentale folosite în datarea cu radiocarbon.....	16
2.3 Analiza elementală prin metoda fluorescenței de raze X.....	20
2.3.1 Principiul metodei XRF.....	20
2.3.2 Descrierea aparatului.....	20
2.3.3 Pregătirea probelor pentru analiza XRF.....	21
2.4 Caracterizarea sedimentelor utilizând radionuclizi naturali și artificiali (^{210}Pb și ^{137}Cs) prin metoda spectrometriei gama.....	21
2.4.1 Originea radionuclizilor naturali.....	21
2.4.2 Pregătirea probelor și descrierea ansamblului experimental.....	21
2.5 Determinarea tipurilor de carbon din probele marine.....	22
2.5.1 Compușii carbonului în natură.....	22
2.5.2 Pregătirea probelor și descrierea ansamblului experimental.....	22
2.6 Determinarea radionuclizilor artificiali (^{236}U , ^{239}Pu , ^{240}Pu și ^{241}Pu) din Marea Neagră prin metoda AMS.....	23

2.6.1 Originea radionuclizilor antropici.....	23
2.6.2 Prelucrarea chimică a sedimentelor pentru analiza radioizotopilor artificiali prin metoda AMS.....	24
2.6.3 Măsurarea actinidelor din sedimentele marine prin AMS.....	24
3. Rezultate și discuții.....	25
3.1 Geocronologia sedimentelor Mării Negre.....	25
3.2 Geochimia sedimentelor Mării Negre.....	27
3.3 Analiza radionuclizilor naturali și artificiali (^{137}Cs și ^{210}Pb) din Marea Neagră prin metoda spectrometriei gama.....	29
3.4 Analiza carbonului organic total.....	30
3.5 Analiza radionuclizilor artificiali (^{236}U , ^{239}Pu , ^{240}Pu și ^{241}Pu) din Marea Neagră prin metoda AMS.....	31
3.6 Modelarea Vârstă – Adâncime.....	33
3.7 Calculul ratelor de sedimentare.....	35
Concluzii și perspective	36
Lista publicațiilor	39
Bibliografie	38

MULȚUMIRI

În primul rând doresc să adresez mulțumiri domnului Prof. Univ. Dr. Octavian G. Dului pentru susținerea și încrederea acordată și pentru sugestiile, informațiile și sfaturile oferite de-a lungul celor trei ani de doctorat.

Sincere mulțumiri doresc să adresez domnului Dr. Tiberiu Bogdan Sava pentru răbdarea, îndrumarea și sprijinul științific neconținut pe care mi le-a acordat. De asemenea, discuțiile pe baza problemelor științifice întâmpinate în cadrul acestui studiu au fost de mare ajutor, toate acestea având o contribuție majoră la finalizarea acestei teze de doctorat și la formarea mea ca om de știință.

Doresc să adresez mulțumiri colegilor din cadrul laboratorului RoAMS alături de care am crescut în cariera mea de cercetător științific, pentru sprijinul, discuțiile constructive și încurajările oferite de-a lungul timpului.

Întreaga recunoștință și multe mulțumiri doresc să adresez colectivului Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Geologie și Geoecologie Marină - GeoEcoMar și în special domnului Dr. Gabriel Ion, pentru oportunitatea oferită de a merge într-o expediție pe Marea Neagră și de a preleva probe pentru analizele fizico-chimice prezentate în cadrul acestei teze.

Sincere mulțumiri doresc să adresez și colectivului Institutului Centrului Național de Acceleratori – CNA Sevilla și în special doamnei Dr. Elena Chamizo pentru oportunitatea oferită de lucra și învăța în cadrul laboratorului CNA, pentru răbdarea, timpul și pentru noțiunile referitoare la procedura de prelucrare chimică și analiză AMS a actinidelor pe care mi le-a împărtășit.

Aș dori să mulțumesc domnului Prof. Univ. Dr. Alexandru Jipa căruia îi sunt recunoscătoare pentru suportul oferit în primii ani de facultate și pentru modul în care m-a ajutat și îndrumat în alegerea acestei cariere.

Mulțumesc, de asemenea, domnului Prof. Univ. Dr. Gheorghe Căta-Danil pentru susținerea și informațiile științifice oferite de-a lungul celor doi ani de master.

Acest studiu a fost efectuat în cadrul proiectului uBioGas PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0178.

Introducere

Studiul impactului natural și antropic în evoluția N-V Mării Negre a putut fi realizat ca urmare a dezvoltării și perfecționării metodelor de cercetare ce au la bază principiile fizicii atomice și nucleare. Acestea ocupă un rol din ce în ce mai important în cadrul procedurilor moderne de investigare, fiind utilizate la scară largă în analiza mediului înconjurător.

În cadrul acestor metode de cercetare, datarea radiometrică joacă un rol cheie în descoperirea și cunoașterea trecutului, oferind scara cronologică absolută specifică mediului marin.

Sedimentele holocene ale Mării Negre au fost datate pentru prima dată în 1970 de Ross și Degens [1] folosind tehnica de datare cu radiocarbon. De atunci, mai multe lucrări și-au concentrat cercetările pe acest bazin cu scopul fie de a defini principala cronostratigrafie a Mării Negre, fie pentru a clarifica reconstrucția nivelului mării și tranziția lacustro-marină după reconectarea cu Marea Mediterană. Analizele fizice, chimice și biologice ale sedimentelor Mării Negre au o importanță deosebită, acestea reușind să aducă informațiile necesare privind originea, istoria și evoluția unui astfel de mediu depozitional major.

Structurată pe trei capitole principale, această teză prezintă un studiu realizat pe sedimentele din zonele euxinice ale Mării Negre cu scopul raportării unei cronologii de înaltă rezoluție și a datelor geochimice privind modelele de sedimentare din ultimii 5500 ani.

Capitolul 1 conține informații esențiale privind evoluția Mării Negre și principalele caracteristici fizice, geochimice, geomorfologice și geologice ale Mării Negre. De asemenea, sunt prezentate rezultatele existente în literatura de specialitate privind geocronologia sedimentelor Mării Negre. Acest capitol are rolul de a puncta contextul și motivația alegerii temei de cercetare.

Capitolul 2 este alcătuit din șase sub-capitole dedicate descrierii materialelor, instalației și a metodelor utilizate în analiza mediului marin. Primul sub-capitol prezintă informații privind zonele și modul de prelevare al sedimentelor, respectiv detalii despre depozitarea acestora. Fiecare din cele cinci sub-capitole este dedicat descrierii unei tehnici fizico-chimice de analiză. Acestea cuprind informații privind principiul metodelor folosite, instalațiile experimentale utilizate și modul de prelucrare chimică, respectiv pregătirea probelor pentru realizarea fiecărui tip de analiză în parte.

Capitolul 3 este destinat prezentării și interpretării rezultatelor obținute în urma analizelor realizate pe probele de tip sediment prelevate din partea de nord-vest a Mării Negre. Primul sub-capitol conține atât rezultatele datării cu radiocarbon, cât și rezolvarea principalei provocări în ceea ce privește datarea probelor marine și anume: estimarea

factorului de corecție pentru efectul de rezervor. Al doilea sub-capitol, destinat rezultatelor obținute în urma analizei XRF, prezintă concentrațiile elementelor chimice prezente în sedimentele analizate. Concentrațiilor obținute le-au fost atribuită scara cronologică obținută anterior și astfel au fost făcute corelații între anumite elemente chimice și evenimente ce au marcat istoria omenirii. Rezultatele analizei radiometrice ale activităților specifice radionuclizilor ^{137}Cs și ^{210}Pb sunt prezentate în cel de-al treilea subcapitol. Interpretarea rezultatelor a fost realizată luând în considerare originea celor doi radionuclizi. Sub-capitolul patru este dedicat tipurilor de carbon prezente în sedimentele analizate. Rezultatele obținute au fost folosite în analiza evoluției Mării Negre, acestea indicând nivelul de productivitate și condițiile geomorfologice și climatologice. Următorul sub-capitol conține rezultatele analizei radionuclizilor artificiali (^{236}U , ^{239}Pu , ^{240}Pu și ^{241}Pu) obținute prin metoda AMS. Pentru interpretarea lor, rezultatele obținute au fost comparate cu cele existente în literatura de specialitate privind rapoartele $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ și $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$. Ultimele două sub-capitole sunt dedicate modelării vârstă-adâncime, respectiv ratelor de sedimentare. Utilizarea unui model de sedimentare, ce a furnizat o distribuție de probabilitate, a fost necesară pentru descoperirea celor mai mici variații ce au avut loc în procesul de acumulare al sedimentelor. Pentru compararea și verificarea rezultatelor, au fost utilizate două instrumente de modelare: OxCal și Bacon. Valorile ratelor de sedimentare sunt prezentate în ultimul sub-capitol. Acestea indică evenimentele ce au influențat evoluția mediului marin.

În încheierea acestei teze de doctorat sunt prezentate atât concluziile privind principalele caracteristici obținute în urma analizelor și interpretărilor rezultatelor pe probele de tip sedimente euxinice prelevate din partea de N-V a Mării Negre, cât și planurile de viitor privind continuarea și completarea informațiilor referitoare la evoluția Mării Negre.

Capitolul 1

1. Contextul geologic și importanța studiului

1.1 Motivația alegerii temei

Marea Neagră este cel mai mare bazin euxinic din lume, având un volum de 547 000 km³ [2] și o suprafață a bazinului hidrografic estimată la aproximativ 1 864 000 km² [3]. Calitatea de cel mai mare bazin euxinic din lume îi este oferită de apele lipsite de oxigen (peste 90%) ce încep la aproximativ 100 – 150 m adâncime [4], [5], și care sunt saturate în hidrogen sulfurat ($O_2 = 0$ ml/l, $H_2S > 0$ ml/l). Procesele depoziționale în Marea Neagră sunt active, astfel cantitatea de sedimente transportată și depusă anual este estimată la 138×10^6 tone de material solid [6].

Așezarea intercontinentală și diversitatea unităților morfologice existente în bazinul hidrografic fac din Marea Neagră o arhivă unică pentru studiile de radioactivitate și geomorfologie. Marea Neagră comunică în regiunea sa de sud-vest cu Marea Marmara, respectiv cu Marea Mediterană prin strâmtorile Dardanele și Bosfor și în regiunea nordică cu Marea Azov prin strâmtoarea Kerci. Bazinul nord-vestic al Mării Negre primește cea mai mare cantitate de sedimente constituite în principal din roci, dar și o cantitate ce nu trebuie neglijată de material detritic și fragmente de sol ce pot contribui la poluarea mării. În acest context, analiza fizico-chimică a sedimentelor din zonele euxinice (zone lipsite de bioturbație), permite reconstituirea proceselor geologice pe suprafețe și intervale mari de timp.

Geocronologia absolută a sedimentelor reprezintă o provocare majoră, a cărei rezolvare implică conlucrarea mai multor specialiști și aplicarea mai multor tehnici de analiză, atât pentru determinarea vârstelor absolute și relative, cât și pentru identificarea caracteristicilor fizico-chimice ale formațiunilor sedimentare. În cazul probelor de tip sediment prelevate din Marea Neagră, analiza vârstelor devine mult mai complexă având în vedere evoluția și modificările succesive atât ale salinității cât și ale nivelului mării, la care pot fi adăugate și alte aspecte cum ar fi numeroasele schimbări climaterice ce au fost determinate de glaciațiunea Pleistocenă.

Sedimentele holocene ale Mării Negre au fost datate pentru prima dată în 1970 de Ross și Degens [1] folosind tehnica de datare cu radiocarbon. De atunci, mai multe lucrări și-au concentrat cercetările pe acest bazin cu scopul fie de a defini principala cronostratigrafie a Mării Negre [7–9], fie pentru a clarifica reconstrucția nivelului mării și tranziția lacustro-marină după reconectarea cu Marea Mediterană [10–15].

Ținând cont de importanța bazinului Mării Negre și de informațiile existente la momentul actual, această teză are ca scop principal realizarea primei cronologii de înaltă

rezoluție prin metoda datării cu ^{14}C și furnizarea unor date geochimice privind modelele de sedimentare dintr-o carotă prelevată din conul abisal al Dunării pe panta continentală de nord-vest. Acest studiu analizează istoria acumulării sedimentelor din ultimii 5500 de ani și procesul de sedimentare influențat de schimbările induse de om.

1.2 Caracteristicile zonei de studiu – Marea Neagră

Datorită localizării sale – între România și Bulgaria la vest, Ucraina și Federația Rusă la nord, Georgia la est și Turcia la sud – Marea Neagră reprezintă principalul loc de adunare al aporturilor solide și lichide ale Europei centrale (prin intermediul Dunării), respectiv ale Europei de est (via Nistru, Nipru și Bug, dar și Don, prin intermediul Mării Azov). De asemenea, prin intermediul strâmtorilor Bosfor și Dardanele, Marea Neagră comunică cu Marea Mediterană și Marea Marmara astfel fiind creată o puternică stratificație a apelor Mării Negre (la suprafață apei salinitatea fiind 17 – 18 ‰ și în adâncime: 22 ‰), datorită influxului salin de origine mediteraneeană. În acest mod aerarea apelor de adâncime, dar și circulația pe verticală a apelor este împiedicată. Acest fenomen transformă Marea Neagră în cel mai mare bazin meromictic din lume [16].

Instaurarea regimului euxinic prezent actualmente în Marea Neagră s-a realizat într-un interval de timp relativ scurt (aprox. 3 000 ani) și a fost efectul procesului de scufundare continuă a carbonului organic primar ce era produs la suprafața mării, în lipsa unui transport simultan de oxigen, și astfel rezervele de oxigen existente au fost epuizate [17].

Cantitatea de oxigen, respectiv hidrogen sulfurat nu se modifică brusc între straturile oxic și euxinic, ci există o zonă importantă de tranziție, zonă numită suboxică sau anoxică, cu o grosime care variază între 16 și 40 m și care se formează la adâncimi cuprinse între 50 m pentru zona de nord-vest și 150 m pentru zona de est. În această zonă de tranziție, concentrația de oxigen scade pe măsură ce adâncimea crește, neexistând o similitudine cu creșterea cantității de hidrogen sulfurat. Astfel că, între straturile oxigenate și euxinice există o zonă sărăcită atât din punct de vedere al oxigenului cât și al hidrogenului sulfurat. Aceasta zonă are un rol important deoarece este locul în care se realizează reacțiile chimice ce implică elementele Fe, Mn sau Mo (elemente redox sensibile) [18,19].

Râurile tributare, reprezintă principala sursă de apă a bazinului Mării Negre, având un debit de 346 km³ anual, fiind urmate de precipitații cu un debit de 129 km³ anual. Raportându-ne la cantitatea de apă ce se varsă în mările Marmara și Azov, aceasta este estimată la 372 km³, cea mai mare parte (340 km³) ajungând în marea Marmara. Cu toate acestea, este important de menționat că influența pe care sistemul hidrografic o are la momentul actual între volumul oxic și volumul euxinic este încă neglijabilă, având în vedere raportul de 0,0048 între debitul tuturor râurilor tributare pe an și volumul de apă situat deasupra chemoclinului [20]. De asemenea, distribuția volumelor oxigenate, respectiv saturate în H₂S nu este influențată de afluxul de apă pe termen scurt, dat fiind

raportul de 0,0006 dintre aportul de apă cu salinitate ridicată ce ajunge în zona euxinică a Mării Negre, care provine din Marea Mediterană și volumul de apă din zona euxinică.

Sedimentologia Mării Negre este un punct cheie ce ne oferă informațiile necesare privind originea, istoria și evoluția unui astfel de mediu depozitional major. Toate aceste informații pot fi obținute și corelate plecând de la determinarea geocronologiei absolute a sedimentelor și completând cu analize geochimice, sedimentologice și mineralogice.

Bilanțul materialului sedimentar ce anual este descărcat în Marea Neagră demonstrează că Dunărea, printr-o rețea de râuri de munte (Alpin-Carpatic), transportă cea mai mare cantitate de material solid. A doua mare cantitate de material solid provine de la râurile de câmpie: Nistru, Nipru și Bug (zona Platformei Ruse), fiind urmată de râurile din zona de munte a Caucazului, ale podișului Anatoliei și cele din partea de sud a Bulgariei, râuri ce transportă o cantitate mult mai redusă.

Adițional materialului sedimentar detritic, numit și material clastic, împreună cu cel argilos și cel provenit din abraziunea țărmurilor, este necesar să fie luat în considerare și materialul de natură biogenă (cocolitele, cochiliile moluștelor, etc), a cărui existență se datorează transportului sub formă de detritus provenit din flora și fauna mării.

Materialul organic prezent în sedimente reprezintă componenta de bază în procesul de realizare a geocronologiei Mării Negre. Acesta s-a format atât în straturile superioare prin dezvoltarea fitoplanctonului cât și în mediul euxinic prin biomasa bacteriilor de tip anaerob [21]. Cantitatea de material organic prezentă în Marea Neagră este în directă corelație cu temperatura, astfel o temperatură ridicată indică o cantitate mai mare de materie organică, având ca și explicație procesul de bioprodactivitate a mediului marin.

Adițional geocronologiei absolute, geocronologia relativă reprezintă o metodă suplimentară utilizată de oamenii de știință în obținerea informațiilor privind evoluția sedimentelor Mării Negre. Aceasta metodă relativă are la baza algele cu dimensiuni micronice de tip cocolitophore (în special *Emiliana huxley*, *Braarudosphaera bigelowi* și *Syracosphaera pirus*), ce sunt prezente în mediul eufotic (mediu cu suficient de multă lumină pentru ca fotosinteza să aibă loc) al mării. Cocolitophorele din Marea Neagră permit reconstrucția paleosalinității cât și condițiilor de temperatură din timpul Holocenului și a Pleistocenului superior.

În procesul de conservare al sedimentelor, vastul volum euxinic ce caracterizează Marea Neagră a avut un rol cheie pentru materialul aflat sub adâncimea de 150 - 180 m. Astfel, în timpul expedițiilor oceanografice care au avut loc în a doua parte a secolului XX, au fost prelevate probe de tip sediment ce au condus la descoperirea a trei unități stratigrafice, caracterizând astfel majorele modificări ce au avut loc începând cu finele Pleistocenului și până în prezent în Marea Neagră.

1.3 Geocronologia sedimentelor Mării Negre – limitări și rezultate existente

Datarea cu ^{14}C este metoda geocronologică absolută ce poate fi aplicată atât fragmentelor organice prezente în mediul marin (resturi vegetale, sedimente) cât și gasteropodelor marine, respectiv cochiliilor de lamelibranhiate.

Așa cum se face referire în literatura de specialitate, principala limitare în cazul datărilor cu ^{14}C constă în faptul că organismele marine sunt predispușe să prezinte un efect de rezervor generat de dezechilibrul izotopic dintre mediul atmosferic și cel acvatic. În general, probele marine se dovedesc a fi mai vechi decât probe terestre contemporane și, prin urmare, această diferență trebuie să fie corectată pentru obținerea vârstei calendaristice corecte [22].

Mai mult, carbonații par să prezinte o epuizare mai mare de ^{14}C comparativ cu organismele organice contemporane, fapt care evidențiază complexitatea schimbului de carbon între rezervoare în mediile marine [23]. În Marea Neagră discrepanța între vârsta radiocarbon a fracțiilor organice și vârsta radiocarbon obținută pe carbonați a fost observată pentru prima dată de Deuser (1972) [24] și ulterior confirmată de Ross și Degens (1974) [25]. Aceste diferențe de vârstă sunt rezultatul stratificării coloanei de apă care prezintă o scădere rapidă a $\Delta^{14}\text{C}$ pentru carbonul anorganic dizolvat (DIC) absorbit din atmosferă, pornind de la o valoare pozitivă +100 (‰) la suprafață, și ajungând până la o valoare negativă - 200 (‰) în adâncime [26]. Această stratificare este sporită atât de procesul de echilibrare atmosferică pentru apa de suprafață, cât și de proprietatea mediului euxinic de a nu permite ventilația (amestecul) verticală pentru adâncimi mai mari de 150 m.

Astfel, estimările efectului de rezervor variază între 100 și 600 de ani în apă adâncă (sub 200 m), dar mai mult de 600 de ani pentru masa omogenă de apă de adâncime sub 1700 m [27]. Dioxidul de carbon dizolvat specific fiecărui strat de apă este asimilat până la nivelul de echilibru de către biotă prin fotosinteză, urmat de moartea și scufundarea fitoplanctonului care captează carbonul în sedimentele de [31]. În ciuda acestor pierderi inerente, informațiile paleomediului rămân blocate în compoziția moleculară, elementară și izotopică a materiei organice rămase. Astfel, raportul atomic carbon/azot (C/N) și $\delta^{13}\text{C}$ sunt indicatori capabili să păstreze semnătura de proveniență pe perioade de timp mari [32,33]. Algele marine care prosperă în zona fotică utilizează CO_2 dizolvat pentru fotosinteză, care este de obicei în echilibru izotopic cu CO_2 atmosferic. În Marea Neagră acest echilibru a fost determinat de Jones și Gagnon (1994) [26], care au măsurat decalajul de vârstă între carbonul organic și carbonați. Efectul de rezervor marin (MRE) a fost cuantificat ca 460 ani radiocarbon și 60 de ani pentru carbon organic.

Raportându-ne la studiile anterioare, o sedimentare de înaltă rezoluție pentru sedimentele Holocenului Mării Negre este prezentată în Hay (1988) [34]. Aceasta a fost realizată pe baza cronologiei varvelor obținute de Degens și colab. (1980) [35]. Din păcate,

nu toate varvele anuale pot fi identificate și astfel, în multe cazuri, există șanse mari ca numărarea lor să conducă la valori eronate și diferite. Și în acest caz, cronologia varvelor s-a dovedit a subestima vârstele perioadelor de tranziție atât ale Unității I/II cât și ale Unității II/III, obținând vârste cu 30–70% mai mici decât cele obținute folosind tehnica AMS, așa cum a fost stabilit mai târziu de mai mulți autori. În lucrarea lui Calvert [36], autorii sunt de acord cu prezența diferenței de vârstă radiocarbon între materia organică conservată și apele de suprafață, diferența calculată la 400 de ani adoptați pentru oceanul deschis [37] și 1430 de ani [38].

Pentru a evidenția și mai mult complexitatea cronologiei bazate pe metoda AMS, descoperirea tefrei, numită și cenușa vulcanică [39] a cărei prezență în Marea Neagră se datorează erupției din anul 1650 ± 50 BC (3600 ± 50 BP) a vulcanului Santorini, a condus la ipoteza unei diferențe totale de vârstă de 1285 ± 460 ani. În același studiu [39], a fost susținută ideea existenței materiei organice la locul depunerii cenușii pe planul abisal ca fiind pur marină și astfel, s-a susținut ipoteza efectului de rezervor în interiorul fitoplanctonului însuși.

În ciuda acestor opinii divergente cu privire la vârstă și proveniență, a fost evidențiat caracterul de cocktail al materiei organice din Marea Neagră și analizat de Wakeham și colab. (1991) [40], care a clasificat sedimentele anoxice în patru categorii: planctonice, terestre, bacteriene și fosile. Pentru zona anoxică particulele fine ($< 53 \mu\text{m}$) prezintă o contribuție mare (76 %) din hidrocarburile bacteriene, în timp ce pentru particulele mai mari ($> 53 \mu\text{m}$) există cote aproximativ egale între fitoplancton, terestru, fosil și hidrocarburi bacteriene. Acumularea materiei terigene în sedimente este evidențiată și de Hay și colab. (1991) [41].

Referitor la rezultatele existente în literatura de specialitate privind ratele de sedimentare ale unităților I și II [25], se cunoaște că valoarea acestora variază între 1,5 cm/kyr [42] și 15,8 cm/kyr [36]. Aceste rezultate sunt obținute folosind datarea cu ^{14}C , în timp ce o medie de 26 cm/kyr s-a obținut pentru Unitatea I și o medie de 9 cm/kyr pentru Unitatea II prin metoda numărării varvelor [34]. Aceste diferențe depind în principal de deficitul de oxigen și de productivitatea mării.

Capitolul 2

2. Materiale și metode

2.1 Prelevarea probelor marine. Sedimentele studiate

În cadrul acestui studiu, în anii 2018 - 2019, au fost efectuate două expediții de cercetare, cu nava de cercetare Mare Nigrum – infrastructură de cercetare de interes național, pentru recoltarea de probe cu ajutorul carotierului gravitațional și dispozitivului de tip multicorer. Scopul principal a urmărit atât sinteza informațiilor geocronologice obținute prin datarea evenimentelor geologice subacvatice, cât și calculul ratelor de depunere ale sedimentelor în diferite medii subacvatice folosind tehnici avansate de analiză. În tabelul 1 sunt prezentate informațiile esențiale referitoare la stațiile de prelevare ale probelor marine.

Tabel 1. Localizarea punctelor de prelevare.

Nr. Crt.	Expediție	Cod prelevare	Anul prelevării	Longitudine	Latitudine	Adâncimea apei (m)
1	MN183	3_MC_1	2018	30° 45' 32.08"	43° 55' 33.3"	658.6
2	MN200	5_MC_2	2019	31° 02' 405"	43° 44' 930"	1499

Sedimentele prelevate în ambele expediții prezintă avantaje deosebite deoarece acestea provin dintr-un mediu euxinic al cărei caracteristici principale este lipsa totală de bioturbație. Astfel, prin mijloace și tehnici de măsură avansate și adecvate se poate reconstrui profilul vertical al secvențelor stratigrafice pe intervale mari de timp.

Carota MN183_3_MC_1, prelevată de la o adâncime a apei de 658.6 m a fost secționată la 2 cm, astfel s-au obținut 26 de probe cu diferite vârste, proprietăți și caracteristici sedimentologice, litologice, precum și caracteristici ale conținutului macrofaunistic diferite.

Carota MN200_5_MC_2, prelevată de la o adâncime a apei de 1499 m a fost dedicată analizelor radionuclizilor artificiali (^{236}U , ^{239}Pu , ^{240}Pu și ^{241}Pu), din acest motiv primii 10 cm au fost secționați la 0,5 cm și astfel s-au obținut 20 de probe ce au fost prelucrate și măsurate la National Accelerator Center (CNA), Sevilla.

Atât pe vasul de cercetare cât și în laborator ambele seturi de probe au fost depozitate în condiții optime (temperatură și umiditate controlată). Înainte de prelucrarea acestora pentru realizarea fiecărui tip de analiza, sedimentele marine au fost uscate la temperaturi joase ($T = 40 - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) pentru a nu fi afectate proprietățile fizice și chimice ale acestora.

2.2 Determinarea geocronologiei sedimentelor Mării Negre prin metoda datării cu ^{14}C

2.2.1 Principiul datării cu ^{14}C

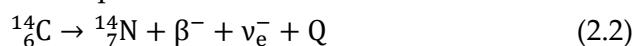
Principiul care stă la baza metodei de datare constă în determinarea rapoartelor izotopice ale carbonului din materialul studiat. ^{14}C participă la ciclul global al carbonului în natură, rezultând astfel că în atmosferă, faună și floră există un raport izotopic constant în timpul vieții. Odată cu încetarea proceselor de nutriție (moartea organismelor) are loc oprirea schimbului de carbon cu mediul înconjurător, iar cantitatea de ^{14}C se micșorează în timp cu un ritm dictat de legea dezintegrării radioactive, comparativ cu cantitatea de ^{12}C și ^{13}C care rămâne constantă. Determinând raportul izotopic actual în materialul analizat se poate calcula vârsta probei.

Atomii de ^{14}C se formează continuu și natural în straturile superioare ale atmosferei în urma interacției dintre un neutron secundar, produs de radiația cosmică și atomul de azot ^{14}N , conform următoarei reacții nucleare:



Rata de producere a fost calculată din inventarul total de ^{14}C și este de $1,0 \times 10^{15}$ Bq/an, acest rezultat este destul de apropiat de estimările făcute de prof. Libby, estimări ce au fost calculate din fluxul razelor cosmice: $1,4 \times 10^{15}$ Bq/an [43].

Dezintegrarea nucleului radioactiv al carbonului se petrece prin eliberarea unei particule beta și a unui antineutrino pentru a forma nucleul stabil al azotului.



Contrar procesului de dezintegrare, proces ce duce la scăderea cantității de ^{14}C , pe tot parcursul vieții "organismului" cantitatea de ^{14}C rămâne aproximativ constantă deoarece aceasta este înlocuit constant și continuu de alt ^{14}C produs în atmosfera superioară. În momentul când organismul moare, acesta nu mai asimilează ^{14}C și astfel concentrația de ^{14}C scade în timp după legea dezintegrării radioactive:

$$A = A_0 * e^{-\lambda t} \quad (2.3)$$

unde:

- A reprezintă numărul de atomi de ^{14}C după un anumit timp t
- A_0 reprezintă numărul de atomi de ^{14}C la momentul $t = 0$
- λ este constanta de dezintegrare: $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$.

Măsurarea concentrației de ^{14}C dintr-o probă se realizează folosind metoda spectrometriei de masă cu ioni accelerați (AMS). Avantajul folosirii AMS este acela că se pot măsura, cu precizie foarte mare, probe de doar câteva miligrame într-un timp foarte scurt.

2.2.2 Prelucrarea chimică a probelor

Încă din 1950 un mare număr de cercetători au investigat posibilitățile de reducere a efectelor contaminării post-depunere a probelor. Acest domeniu de investigare este cunoscut ca pretratare a probei și privește îndepărtarea contaminanților post-depunere și izolarea părții de probă cu conținut de carbon ce este reprezentativ pentru datare. Probele materiale depozitate în siturile geologice rareori rămân în condițiile inițiale, cel mai adesea fiind degradate atât fizic cât și chimic.

În cadrul laboratorului RoAMS, este realizată prelucrarea chimică cu scopul de a elimina contaminanții ce au afectat probele marine de tip sediment. Fiecare din probele supuse datării au fost examinate atent în laborator. În absența carbonaților vizibili, materia organică prezentă în sedimente a fost utilizată pentru datarea ^{14}C prin tehnica AMS.

Probele au fost supuse unui pretratament chimic pentru îndepărtarea carbonaților anorganici, respectiv extracția și purificarea materiei organice. Astfel, procedura de prelucrare chimică a implicat tratamentul probei într-o soluție acidă de HCl 0,5 M, aplicată în 3 etape, timp de 96 de ore. Clătirea cu apă ultrapură a fost următorul pas în procedura de prelucrare și a avut rolul reglării pH-ului la valoarea 5. În cele din urmă, proba a fost uscată la 40 °C timp de 24 de ore. Rezultatele obținute prin aplicarea acestei metode chimice realizate într-un studiu anterior pe probe de tip sediment au fost publicate în [44].

2.2.3 Instalațiile experimentale folosite în datarea cu radiocarbon

2.2.3.1 Sistemul de grafitizare

Pentru probele prelevate din natură este necesară prelucrarea chimică pentru a putea fi transformate în probe specifice pentru măsurarea AMS.

Grafitizarea reprezintă procesul de conversie al materialului prelucrat chimic în grafit. Această primă etapă are rolul de a furniza pulberea omogenă finală (grafit), cu proprietatea de conductibilitate termică și electrică, ce va fi presată într-un suport special și introdusă în caruselul atașat sursei de ioni pentru analiză.

În cazul datării cu radiocarbon, analiza elementală a probelor are ca scop determinarea carbonului, hidrogenului, azotului și halogenilor, aceștia fiind principalii constituenți ai probelor. Din acest motiv, CHNX este denumirea acestui tip de analiză. În acest scop, în laboratorul RoAMS este folosit analizorul elemental - modul de lucru CN. Principiul folosit în analiza probelor utilizând instalația Organic Elemental Analyzer (figura 1 A) are la bază combustia probelor la 550 °C, separarea gazelor de interes și măsurarea acestora prin conductivitatea termică.

Complexitatea aparatului EA, este definită de unitățile principale constituate, prezentate în figura 1 B. Unitatea I este alcătuită din caruselul (1) în care sunt introduse probele și valva cu bilă (2). Unitatea II cuprinde cuptorul (3), coloana de combustie (4) și cea de reducere (6) și creuzetul (5). Unitatea III este locul în care se separă pe componente

amestecul de gaze ce trebuie analizat. Aceasta este alcătuită din coloana de adsorbție (7) și coloana cu sicapent “drying” (8).

Detectorul de conductivitate termică (TCD) este plasat în unitatea IV. Acesta este alcătuit din 2 incinte: celula de referință (9) și celula de măsurare (10). Prin cele două celule trece heliul (9), respectiv amestecul de gaze de interes (10). Analiza acestora are loc simultan, astfel că cele două componente formează o punte Wheatstone de măsurare.

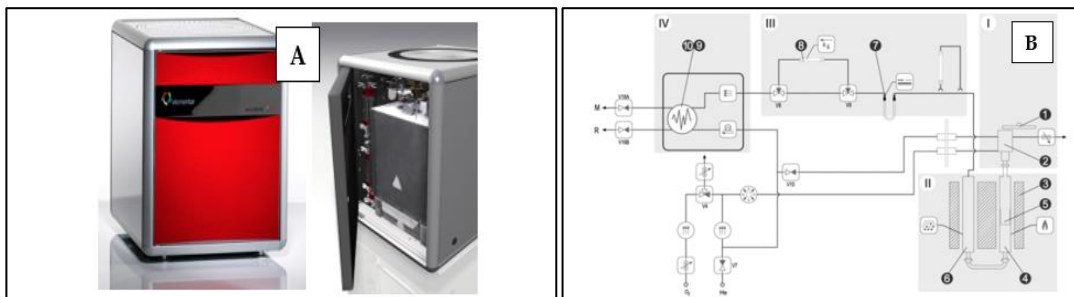


Figura 1. A. Analizorul elemental de tip Vario Micro Cube; B. Schema bloc a analizorului elemental „Vario MICRO”.

Pentru analiza AMS, după combustia probelor, dioxidul de carbon trebuie transformat în grafit. Astfel, este necesară utilizarea sistemului automatizat de grafitizare AGE III (figura 2 A) [45].

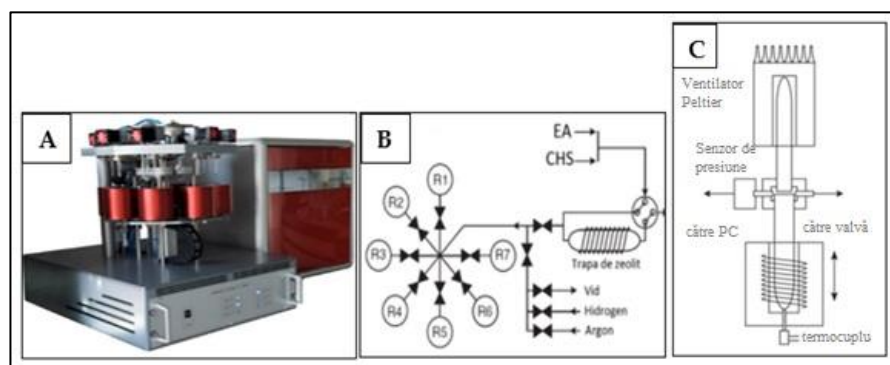


Figura 2. A. Sistemul automatizat de grafitizare AGE III; B. Componentele sistemului de grafitizare; C. Schema simplificată a unui reactor.

Sistemul de grafitizare automat este echipat cu șapte reactoare (figura 2 B), astfel pot fi realizate un set de șapte ținte de grafit pentru analiza AMS.

Fiecare reactor (figura 2 C) constă într-un tub de reacție încălzit (tub Duran 8 X 70 mm) și un tub de captare a apei răcite (tub Duran 4 X 50 mm). Aceste tuburi sunt montate pe verticală, pentru a permite o amestecare rapidă a gazelor de reacție prin convecție.

După încărcarea reactoarelor cu CO₂, cuptoarele sunt încălzite la 500 °C și ridicate pentru a începe reacția (etapă din procesul de grafitizare). În timpul procesului de grafitizare, variația presiunii gazelor este monitorizată și înregistrată. La finalul procesului, cuptoarele sunt coborâte, fiolele cu grafitul rezultat sunt ventilate cu argon, închise, etichetate și plasate în exicator de vid.

2.2.3.2 Instalația AMS

Conform principiului de bază introdus de Luis Alvarez și Robert Cornog, orice instalație AMS se bazează pe un accelerator de particule. În funcție de energia pe care o au ionii într-o anumită zonă, schema instalației poate fi împărțită în două părți: partea de joasă energie (înainte de accelerare) și partea de înaltă energie (după accelerare).

Partea de joasă energie cuprinde sursa de ioni negativi, magnetul analizor de joasă energie și diverse elemente de focalizare și centrare specifice pentru devierea și convergența unui fascicul de ioni de joasă energie.

Partea de înaltă energie cuprinde magnetul analizor caracterizat de o putere mult mai mare de separare față de magnetul analizor de joasă energie, sistemul de analiză electrostatic, elemente de focalizare și centrare specifice ionilor cu energii mari și sistemul de detecție al particulelor. Parcursul ionilor de la sursă până în fața detectorului are loc în mediu vidat. Schema de principiu a unei instalații AMS este redată în figura 3.

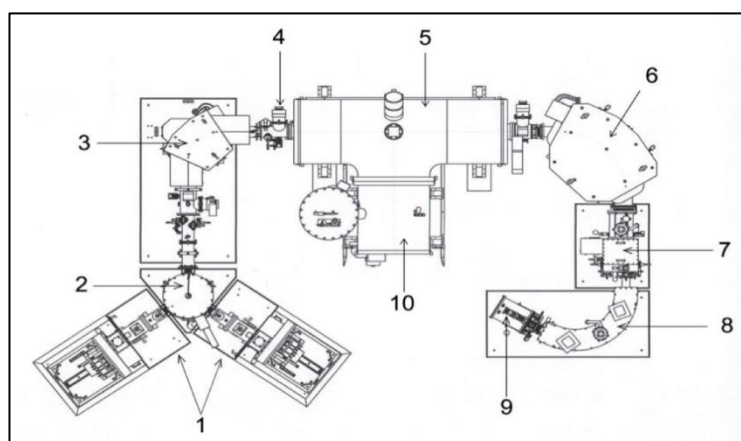


Figura 3. Schema bloc a instalației AMS din IFIN-HH.

1. Două surse de ioni negativi
2. Sistemul electrostatic de comutație a fasciculului
3. Magnetul analizor de joasă energie
4. Sistem de focalizare – lentila cuadrupolară
5. Acceleratorul tandem
6. Magnetul analizor de înaltă energie
7. Sistem de măsurare al fasciculelor intense
8. Analizor electrostatic de 120°
9. Sistem de detecție al particulelor de analizat
10. Sistem de generare a înaltei tensiuni Cockroft-Walton

În analiza AMS, grafitul obținut în procesul de grafitizare este închis în catodi specifici cu ajutorul unei prese pneumatice și introdus în caruselul sursei de ioni pentru analiză.

În sursa de ioni materialul ce urmează să fi analizat este bombardat cu atomi de Cs și astfel, în urma procesului de ciocnire, sunt formați ioni pozitivi, negativi și particule neutre. Cu ajutorul unui extractor, doar ionii negativi sunt extrași și accelerați mai departe

către analizorul electrostatic. Prima selecție a fasciculului de ioni are loc în camera magnetului analizor de joasă energie, unde în urma aplicării unui câmp magnetic specific masei atomice de interes, are loc curbarea traiectoriei fasciculului de ioni și accelerarea acestuia către acceleratorul tandem.

Pe terminalul plasat în mijlocul acceleratorului este aplicată înalta tensiune pozitivă și astfel, datorită diferenței de potențial dintre intrarea în sistemul acceleratorului și electrodul principal, fasciculul de ioni negativi va fi accelerat. La întâlnirea sistemului de stripare, ionii accelerați pierd electroni din învelișul atomic și astfel devin ioni pozitivi cu diferite stări de sarcină și diferite energii (ecuația 2.4).

$$E = E_i + (1+q)U_T \quad (2.4)$$

unde:

- E_i - energia inițială a ionilor negativi
- Q – sarcina electrică
- U_T – tensiunea aplicată pe terminalul acceleratorului.

Fasciculul de ioni pozitivi va fi accelerat mai departe de același potențial pozitiv, până ce aceștia părăsesc acceleratorul, ajungând în magnetul analizor de înaltă energie, unde are loc o altă selecție (impuls/sarcină) cu scopul obținerii unui curent de fascicul cât mai mare. După cum am precizat anterior, datorită sistemului bouncer ce aplică o tensiune periodică pe camera magnetului, izotopii carbonului vor fi injectați în accelerator în mod pulsat și astfel prin intermediul sistemului de cupe Faraday (fixă și mobilă) curenții de ^{12}C și ^{13}C vor fi măsurați, urmând ca în detector să fie analizat și fasciculul microscopic de ^{14}C .

Metoda AMS permite măsurarea unui fascicul de ioni caracterizat de o intensitate a curentului datorată câtorva particule pe minut sau chiar mai puțin, practic nemăsurabil cu ajutorul cupelor Faraday. Astfel, pentru a fi posibil transportul (de la sursă la detector) fasciculului cu o asemenea intensitate, se utilizează un "fascicul pilot": fascicul de ioni cu masa atomică apropiată de masa atomică a ionilor de interes, dar cu valori ale intensităților măsurabile (de ordinul zecilor de nA până la μA). În cazul datării cu radiocarbon se folosește ca fascicul pilot fasciculul de ^{13}C . Cele două fascicule trebuie să aibă aceeași rigiditate electrică și magnetică. Deoarece fasciculul pilot nu trebuie introdus niciodată în detector, după stabilirea parametrilor elementelor electrice și magnetice, pentru începerea măsurătorii propriu-zise se schimbă valoarea tensiunii de bouncer și valoarea câmpului magnetic de pe partea de înaltă energie.

Pentru obținerea rapoartelor finale, prin intermediul cărora se poate calcula vârsta probelor analizate, este necesară măsurarea intensității curentului pentru fasciculul ionic de ^{12}C , ^{13}C și ^{14}C .

În acest mod, sistemul AMS reușește analiza individuală pentru atomii produși în sursa de ioni din proba de interes.

2.3 Analiza elementală prin metoda fluorescenței de raze X

2.3.1 Principiul metodei XRF

Tehnica XRF (Fluorescența cu raze X) este o metodă nedistructivă folosită pentru analiza elementală a solidelor și lichidelor cu ajutorul unei surse de radiații X.

Principiul de bază al XRF constă în excitarea cu raze X a atomilor probei de analizat. Fotonii excitați permit analiza calitativă și cantitativă pentru majoritatea elementelor dintr-o probă [46].

Atunci când un foton de radiație X ciocnește un atom și scoate un electron din păturile interioare, dacă fotonul incident are energia mai mare decât energia de legătură, apare în atom o reșezare prin umplerea golului cu unul din ceilalți electroni și, simultan, emiterea unui foton de radiație X. Acest foton emis are energia caracteristică dată de diferența dintre energiile de legătură ale păturilor interioare și exterioare.

Frecvența radiațiilor X de fluorescență emise de un element se poate calcula pe baza relației lui Moseley.

$$\vartheta = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (2.5)$$

unde:

- $R = 2,179 \times 10^{-18}$ (J) este constanta lui Rydberg
- Z este numărul atomic al elementului emițător
- m și n sunt numerele cuantice principale ale nivelelor între care are loc tranziția
- σ este o constantă de ecranare determinată experimental.

2.3.2 Descrierea aparatului

Spectrometrul Bruker Trace S1 TITAN a fost folosit pentru determinarea concentrațiilor elementale de până la zeci de ppm din probele marine. Fasciculul cu o energie de 40 keV a fost trecut printr-un colimator de 8 mm înainte de a lovi probele. Spectrele au fost înregistrate folosind un detector de siliciu (Amptek, SUA) poziționat înapoi la 45° față de tubul anod Rh.

Un tub cu raze X este folosit pentru excitarea probei și un detector SDD este utilizat pentru a determina cantitatea și energia fotonilor caracteristici de raze X. SDD înregistrează întregul spectru de energie și astfel mai multe elemente pot fi detectate simultan. Microprocesorul analizorului și software-ul convertesc informațiile de compoziție ale eșantionului în timp real.

Utilizarea acestui dispozitiv are o multitudine de avantaje: controlul curentului și tensiunii utilizate direct de la procesorul integrat, camera internă permite vizualizarea probei ce urmează să fie analizată, schimbarea colimatorului (3 mm sau 8 mm), fereastra de grafen cu o transmisie mai mare a razelor X pe tot spectrul de energie.

2.3.3 Pregătirea probelor pentru analiza XRF

Avantajul metodei XRF constă într-o minimă prelucrare chimică a probelor înainte de realizarea măsurătorilor. Umiditatea probelor, dimensiunea particulelor și geometria eșantioanelor joacă un rol important în obținerea unor rezultate corecte și concludente. Astfel, prima etapă în pregătirea probelor a constat în uscarea acestora în etuva cu vid. Pentru omogenizarea și controlul dimensiunii particulelor, sedimentele marine au fost mojarate și sitate utilizând site cu dimensiuni variind de la 1 - 2 mm, iar apoi 0,3 – 0,4 mm. În vederea controlului densității și a geometriei eșantionului, pulberea obținută după sitare a fost transformată în pastile utilizând presa pentru țintare cu o forță de presare de până la 8 tone.

2.4 Caracterizarea sedimentelor utilizând radionuclizi naturali și artificiali (^{210}Pb și ^{137}Cs) prin metoda spectrometriei gama

2.4.1 Originea radionuclizilor naturali

Radioactivitatea este proprietatea nucleelor radioactive de a se dezintegra prin emisie de radiații nucleare în mod spontan și continuu.

Radionuclidul de origine naturală pe care ne vom concentra asupra măsurării în această lucrare este ^{210}Pb , acesta aparținând lanțului natural al ^{238}U . Acest radionuclid de interes provine din seria de dezintegrare $4n + 2$, ce poartă numele de „seria uraniului”. Această denumire este specifică și intuitivă deoarece elementul ce deschide seria este ^{238}U (natural). Următoarele elemente prezente în lanțul natural de ^{238}U sunt: astatin, bismut, plumb, poloniu, protactiniu, radium, radon, talium, și thorium. Toate aceste elemente sunt prezente în orice probă naturală care conține uraniu. Seria se termină cu elementul stabil ^{206}Pb . Energia totală eliberată de ^{238}U pentru a se transforma în ^{206}Pb este 51,7 MeV, incluzând energia pierdută prin neutrini.

În această lucrare ne propunem să măsurăm elemental ^{210}Pb prin spectrometria gama pentru a încerca datarea probelor de sediment pe care urmează să le studiem. Pentru analiza ^{210}Pb este necesar să măsurăm și radionuclizii ^{214}Pb și ^{214}Bi .

2.4.2 Pregătirea probelor și descrierea ansamblului experimental

Probele de sediment au fost uscate în etuvă la o temperatură de 40 °C după care au fost mojarate. Pentru obținerea unor particule de sediment cu o granulație uniformă probele au fost cernute folosind site cu ochiuri cu dimensiuni variind de la 1 - 2 mm, iar apoi 0,3 – 0,4 mm. Probele astfel preparate au fost cântărite și introduse în cutii de polietilenă tip Sarpagan ($\Phi = 7,2$ cm, $h = 2,5$ cm sau $h = 4$ cm).

Sedimentele au fost stocate timp de 3 săptămâni în cutii sarpagan pentru realizarea echilibrului secular dintre ^{214}Pb – ^{214}Bi cu ^{226}Ra . S-a ales perioada de 3 săptămâni deoarece aceasta reprezintă de șase ori timpul de înjumătățire al ^{222}Rn .

Probele de sediment au fost analizate în Laboratorul GamaSpec din cadrul Departamentului de Fizică Nucleară (DFN) din IFIN-HH, laborator notificat de către Comisia Națională pentru Controlul Activităților Nucleare (CNCAN) pentru analize de radioactivitate ale probelor și materialelor de mediu utilizând metoda spectrometriei gama de fond scăzut.

Sistemul spectrometric de detecție și măsură a radiațiilor gama este alcătuit din următoarele componente: detectorul semiconductor de radiații gama, tip HPGe (High Purity Germanium), cu o eficacitate relativă de detecție de 30 %, sursa de tensiune, preamplificatorul de impulsuri electrice, amplificatorul de impulsuri, model 672 Ortec, analizorul multicanal (9192 canale) ce este de tip card electronic (cod TRUMP-PCI-8K ORTEC), și este conectat la un calculator PC și echipat cu software-ul MAESTRO-32 Ortec, ce permite achiziția și analiza datelor înregistrate. Fiecare canal de energie are în spectrul gama o anumită amplitudine corespunzătoare impulsului electric, direct proporțional cu energia fotonului detectat. Numărul de impulsuri electrice corespunzător fiecărui canal din spectru este proporțional cu numărul radiațiilor gama având energia corespunzătoare canalului respectiv.

2.5 Determinarea tipurilor de carbon din probele marine

2.5.1 Compușii carbonului în natură

Carbonul total (TC) este o mărime caracteristică analizei mediului marin și reprezintă conținutul de carbon dintr-o probă. Acesta este alcătuit din două componente principale: carbonul organic (TOC) și carbonul anorganic (IC). Carbonul organic formează scheletul compușilor organici, cum ar fi: lipidele, glucidele, proteinele și acizii nucleici. Acesta este un compus derivat prin descompunerea vegetației, activitatea metabolică ale organismelor vii și creșterea bacteriană. În schimb, carbonul anorganic se află în principal în compuși precum: CO_2 – dioxidul de carbon, H_2CO_3 - acidul carbonic, HCO_3^- - bicarbonatul și CO_3^{2-} - carbonatul.

De asemenea, există două forme principale în care putem găsi carbonul în mediul marin: dizolvat și sub formă de particule.

2.5.2 Pregătirea probelor și descrierea ansamblului experimental

Cantitatea de materie organică - carbon organic din cadrul eșantioanelor de sedimente joacă un rol important în determinarea caracteristicilor probelor marine.

Determinarea tipurilor de carbon prezente în probele marine s-a realizat prin măsurarea cantității de carbon total, respectiv prin măsurarea cantității de carbon

anorganic, urmând ca la final să se facă diferența dintre acestea și să se determine cantitatea de carbon organic prezent în sedimentele marine.

Analizoarul Primacs^{MCS} folosit în cadrul studiului sedimentelor marine este echipat cu două module, ce permit analiza separată a carbonului total (TC) și a carbonului anorganic (IC).

Pentru determinarea TC sedimentele uscate și mojarate au fost cântărite în creuzete de cuarț și plasate în portul TC pentru realizarea combustiei. În prezența unui catalizator tot carbonul legat organic și anorganic este oxidat în fluxul de oxigen pur. Fluxul de oxigen transportă dioxidul de carbon către detectorul NDIR din analizorul Formacs. Dioxidul de carbon este măsurat prin detecție IR și astfel este calculat conținutul total de carbon în conformitate cu curba de calibrare realizată cu ajutorul standardelor.

Pentru determinarea IC, sedimentele uscate și mojarate sunt cântărite în fiole de sticlă și plasate în portul IC la temperaturi joase (120-130 °C). Peste acestea se adaugă acidul ortofosforic 20% pentru descompunerea carbonului anorganic ce va ajunge pentru măsurarea în detectorul NDIR prin intermediul fluxului de oxigen.

2.6 Determinarea radionuclizilor artificiali (^{236}U , ^{239}Pu , ^{240}Pu și ^{241}Pu) din Marea Neagră prin metoda AMS

2.6.1 Originea radionuclizilor antropici

Originea radionuclizilor artificiali de interes pe care urmează să îi măsurăm în această lucrare, ^{137}Cs , ^{236}U , $^{239, 240, 241}\text{Pu}$, se găsește în principal în testele nucleare realizate în aer liber, cu activitate maximă în jurul anului 1963, care au condus la eliberarea la nivel mondial a componentelor și derivaților combustibilului nuclear în mediu.

Aceste evenimente au avut ca rezultat eliberarea în mediu a anumitor cantități de radionuclizi artificiali (inclusiv cei menționați în paragraful anterior), care s-au răspândit pe întreaga planetă, în urma proceselor de precipitare propriu-zisă.

Al doilea motiv pentru existența radionuclizilor în mediu se datorează accidentelor nucleare și evacuărilor controlate din instalațiile de reprocesare a combustibilului nuclear precum Sellafield (Regatul Unit) și La Hague (Franța).

Accidentul nuclear care ar fi putut afecta zona de studiu este cel care a avut loc la centrala de la Cernobîl în aprilie 1986, întrucât componentele miezului reactorului au fost eliberate direct în atmosferă. Fără a uita, pe de altă parte, posibilele efecte ale deversărilor datorate uzinelor de reprocesare care operează în jurul Mării Negre [87,88]. Se estimează că, în total, în accidentul de la Cernobîl au fost eliberate între 1000-2000 PBq [89].

Măsurarea directă a radionuclizilor antropici ne oferă informații despre existența contaminării, totuși proveniența acesteia rămâne una incertă. O modalitate de identificare a originii radionuclizilor se găsește în măsurarea rapoartelor izotopice precum $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ și $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$, rapoarte măsurate în această lucrare.

2.6.2 Prelucrarea chimică a sedimentelor pentru analiza radioizotopilor artificiali prin metoda AMS

Prelucrarea chimică a probelor pentru măsurarea prin metoda AMS a fost realizată în laboratorul de radiochimie de la CNA, Sevilla. Procedurile radiochimice folosite au fost adaptate sedimentelor, fiind descrise în [50], [51,52]. Scopul prelucrării constă în separarea finală a izotopilor ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu și ^{233}U , ^{236}U pentru măsurarea AMS. Etapele procesului de prelucrare chimică sunt prezentate în figura 5.

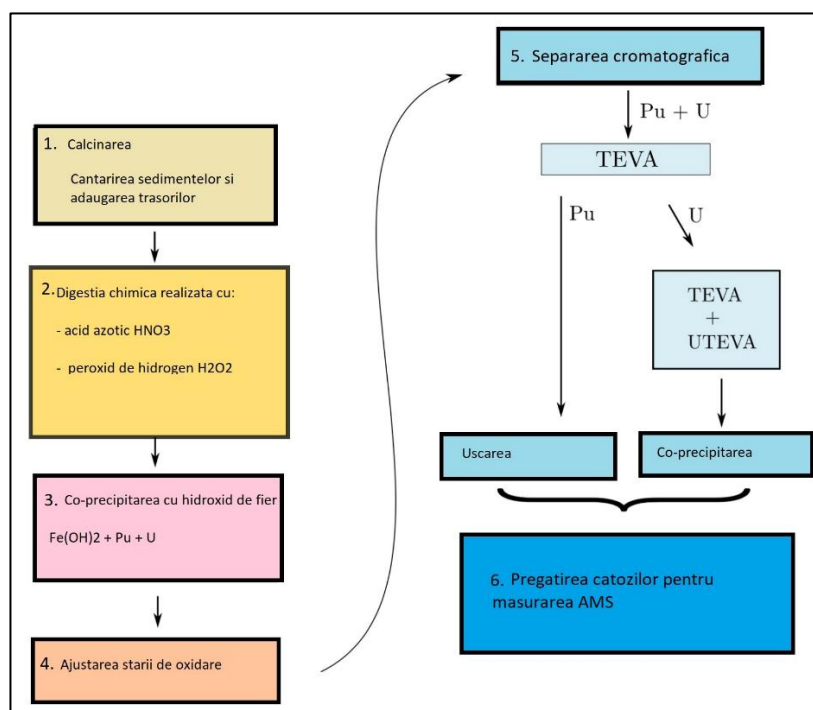


Figura 4. Diagrama procedurii folosite pentru prelucrarea chimică a sedimentelor în vederea analizei radioizotopilor artificiali prin metoda AMS.

2.6.3 Măsurarea actinidelor din sedimentele marine prin AMS

Măsurarea radioizotopilor ($^{239,240,241}\text{Pu}$ și ^{236}U) din sedimente a fost realizată în cadrul institutului CNA utilizând acceleratorul Tandetron 1MV – SARA, detalii legate de instalația AMS pot fi găsite în [50], [53,54].

Procesul de optimizare a constat în determinarea parametrilor sistemului care injectează masele de interes în detector. Acesta a fost efectuat pentru fiecare dintre radionuclizii de interes. Întrucât în timpul măsurării unei probe este necesară alternarea între diferiții radionuclizi în impulsuri cu durată de câteva secunde, s-a urmărit doar schimbarea dispozitivelor electrostatice, care, spre deosebire de cele magnetice, nu sunt afectate de histererezis. În cazul nostru, a fost sistemul bouncer, al cărui potențial poate fi modificat, tensiunea terminalului și ESA.

Capitolul 3

3. Rezultate și discuții

3.1 Geocronologia sedimentelor Mării Negre

Aplicând metoda datării cu radiocarbon, metodă principală folosită în studiile care au ca obiectiv principal reconstrucțiile paleomediului, au fost determinate vârstele radiocarbon ale sedimentelor prelevate din nord-vestul Mării Negre. Vârstele radiocarbon ale celor 25 de probe prelevate de la adâncimi diferite, obținute prin datarea materiei organice sunt prezentate în tabelul 2. Proba superioară de la interfața sediment – apă care este specifică perioadei bomb peak-ului a fost eliminată din setul de probe.

Principala provocare în cazul acestui tip de analiză a constat în determinarea corectă a efectului de rezervor. Amestecarea surselor de materie organică din Marea Neagră face ca estimarea factorului de corecție să fie mult mai complexă, în principal din cauza rezervoarelor de carbon pre-îmbătrânite implicate în procesul de sedimentare. În plus, posibila prezență a carbonului organic detritic face procesul de corectare finală a vârstei să fie o sarcină complexă.

Pentru determinarea originii materiei organice, au fost folosite ca instrumente de analiză raportul atomic C/N și valoarea $\delta^{13}\text{C}$. Independent de mediul lor lacustru sau de origine marină, algele au de obicei rapoarte atomice C/N între 4 și 10, în timp ce plantele terestre au rapoarte C/N cu valoarea 20 și chiar mai mari. Aceste rapoarte au ca explicație absența celulozei din alge și abundența acesteia în plantele vasculare [32,55,56].

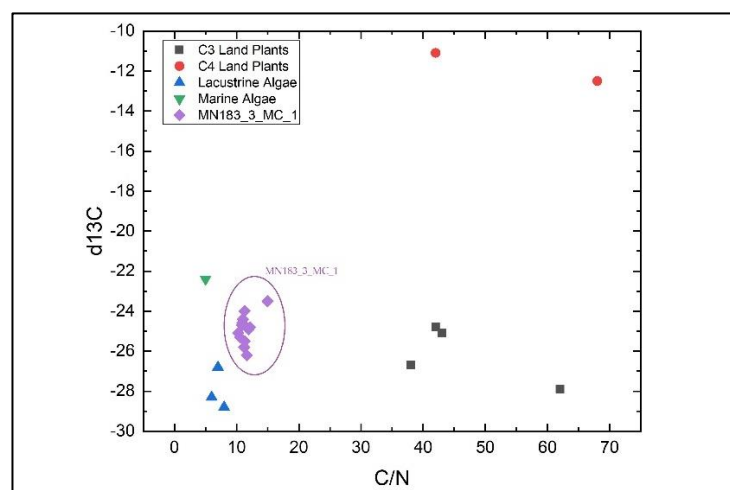


Figura 5. Reprezentarea bi-parametrică (raport C/N - $\delta^{13}\text{C}$) a materiei organice prelevate din carota MN183_3_MC_1 denotă atât o existența a fitoplanctonului cât și al amestecului organic tergen [57,58].

Semnalele celor doi identificatori principali, rapoartele atomice C/N și rapoartele $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, sugerează o contribuție mare a fitoplanctonului, dar nu o contribuție exclusivă. Raportul C/N relativ mai mare decât raportul specific contribuției lacustro-marine, arată contribuția plantelor vasculare terestre în materia organică analizată (figura 5). Această influență este observată, de asemenea, în valoarea medie calculată pentru $\delta^{13}\text{C} - 24,9 \text{ ‰}$ comparativ cu valoarea caracteristică algelor pur marine $- 22,0 \text{ ‰}$. Prin urmare, prezența carbonului organic detritic de origine terestră scoate în evidență contribuția semnificativă a fluxului de sedimente dunărene printre ceilalți factori de aport ale sedimentelor terigene.

Ca urmare a determinării originii materiei organice, toate vârstele ^{14}C obținute pentru probele analizate au fost corectate atât pentru efectul de rezervor cât și pentru carbonul organic detritic folosind valorile obținute de Jones și Gagnon (1994): 60, respectiv 580 de ani, cumulând astfel un factor de corecție al efectului de rezervor "R total" de 640 de ani pentru materia organică (tabelul 2).

Tabel 2. Vârstele corectate pentru efectul de rezervor și carbonul organic detritic cu 640 (580 + 60) ani, conform Jones și Gagnon (1994) [57,58].

Nume	Adâncime (cm)	Vârsta ^{14}C (ani BP)	σ (ani)	Vârste corectate cu R = 640 ani (ani BP)	σ (ani)
G2964	2-4	864	31	224	31
G2965	4-6	866	29	226	29
G2966	6-8	990	30	350	30
G2755	8-10	1024	28	384	28
G2967	10-12	1143	30	503	30
G2968	12-14	1351	32	711	32
G2969	14-16	1745	33	1105	33
G2970	16-18	1945	28	1305	28
G2756	18-20	2082	31	1442	31
G2971	20-22	2401	32	1761	32
G2972	22-24	2719	33	2079	33
G2973	24-26	3058	33	2418	33
G2974	26-28	3239	33	2599	33
G2757	28-30	3387	31	2747	31
G2975	30-32	3398	33	2758	33
G2976	32-34	3695	34	3055	34
G2977	34-36	4016	33	3376	33
G2978	36-38	4110	35	3470	35
G2979	38-40	4311	32	3671	32
G2758	40-42	4382	34	3742	34
G2980	42-44	4563	35	3923	35
G2981	44-46	4850	33	4210	33
G2982	46-48	5011	35	4371	35
G2983	48-50	5205	38	4565	38
G2759	50-52	5347	34	4707	34

Un punct de control al rezultatelor obținute constă în folosirea informațiilor din literatură cu privire la apariția și dezvoltarea algelor calcareoase de tip *Emiliana huxleyi*. Astfel, valoarea aleasă pentru corecția celor 25 vârste obținute prin datarea materiei organice ($R_{OM} = 640$ ani), a condus la vârstele corectate și calibrate [63] pentru prima invazie și ultima invazie a *Emiliana huxleyi* ce au fost comparate cu referințele din literatură (Tabelul 3).

Tabel 3. Trecerea în revistă a punctelor de control cunoscute pentru invaziile *Emiliana huxleyi* prezentate ca vârste calendaristice (Cal BP) [58].

Puncte de control	Numărarea varvelor			Datarea cu ^{14}C		Acest studiu
	Degens et al., (1980)	Arthur et al., (1994)	Ross and Degens, (1974)	Jones and Gagnon, (1994)	Arthur and Dean, (1998)	
<i>E. huxleyi</i> – Ultima invazie	998	1250	3090 ±140	1635 ± 60		625 ± 65
<i>E. huxleyi</i> – Prima invazie		1633	3450 ± 120	2720 ± 160	2044 ±7	2524 ± 87

3.2 Geochimia sedimentelor Mării Negre

Geochimia sedimentelor Mării Negre reflectă în principal etapele importante din istoria Mării Negre, dar și condițiile hidrologice, geomorfologice și climatologice.

Profilul vertical pe adâncime al elementelor majoritare (Mg, Al, Si, K, Ti și Ca) existente în sedimentele analizate este prezentat în figura 6. Distribuția acestei categorii de elemente este în principal determinată de proprietățile și mineralogia fracției de sediment ce a fost transportat de râurile tributare, diageneza sedimentelor având o influență mult mai mică.

La aproximativ 25 cm adâncime, începe tranziția de la mълul sapropelic de culoare gri-marо cu lamine de noroi negricios (Unitatea II) până la mълul de culoare gri deschis care conține lamine cocolitice (Unitatea I). Această tranziție este însoțită de o schimbare majoră a geochimiei și o creștere semnificativă a raportul Ca/Al de la o valoare medie de 1,31 înainte de *Emiliana huxleyi* la o medie de 14,46 (figura 6 G), dar și carbonului anorganic, așa cum vom vedea mai departe. De fapt, majoritatea elementelor chimice au o distribuție complet diferită în aceste două unități (deasupra și sub 25 cm). În Unitatea I, raportul Ca/Al (figura 6 G) indică perioadele în care au avut loc cele două invazii ale algelor *Emiliana huxleyi*.

În Unitatea II dominată de sapropel, markerii care indică conținutul terigen (alohton) sunt Ti, K, Fe, [64] (figurile 6 D, E și 7 A). Aceste elemente predomină comparativ cu elementele de origine biogenă (autohtonă) precum Sr și Ca (figura 6 E, F). Odată cu începutul invaziei *Emiliana huxleyi* (la 25 cm), elementele terigene scad brusc în tranziția dintre Unitatea II și Unitatea I (25 - 20 cm) în timp ce Ca și Sr (figura 6 E, F) își măresc concentrația de 4 – 5 ori datorită contribuției crescute a cochiliilor cocolitofore în masa totală a sedimentelor, ceea ce duce și la o creștere a densității.

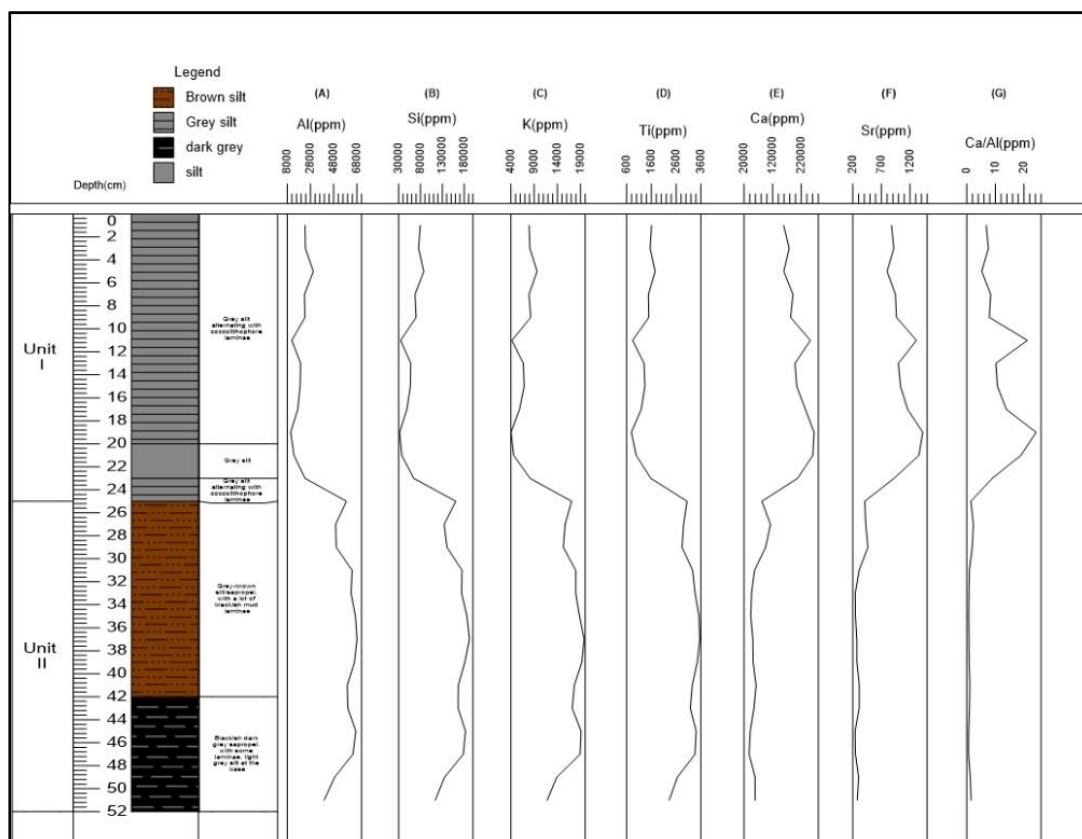


Figura 6. Distribuția verticală a elementelor majore existente în sedimentele marine.

Prezența elementelor urmă (Fe, P, Mn, Cu, Ni, Mo și Co) a căror concentrație este în bună corelație cu materia organică, se datorează în principal fracțiilor granulometrice de dimensiuni mici a căror distribuție spațială se concentrează în zonele lipsite de curenți sau zonele cu circulație redusă. De asemenea, sedimentele suspendate transportate de râurile tributare au același comportament, transportul acestora făcându-se sub formă coloidală. Figura 7 prezintă distribuția verticală a elementelor urmă existente în sedimentele marine analizate, și astfel se poate observa delimitarea dintre Unitățile I și II și diferitele trenduri ale concentrațiilor elementare. Astfel că, Fe, Mn, Ni și Co au creșteri semnificative ale valorilor concentrațiilor în Unitatea II, fiind specific sapropelului, pe când P, Pb, Zn și As sunt mai prezente în Unitatea I. Profilul vertical al Pb și Zn (figura 7 H, I) în sedimentele caracteristice Unității I este de interes deoarece începând cu perioada revoluției industriale acestea au fost deversate în Marea Neagră.

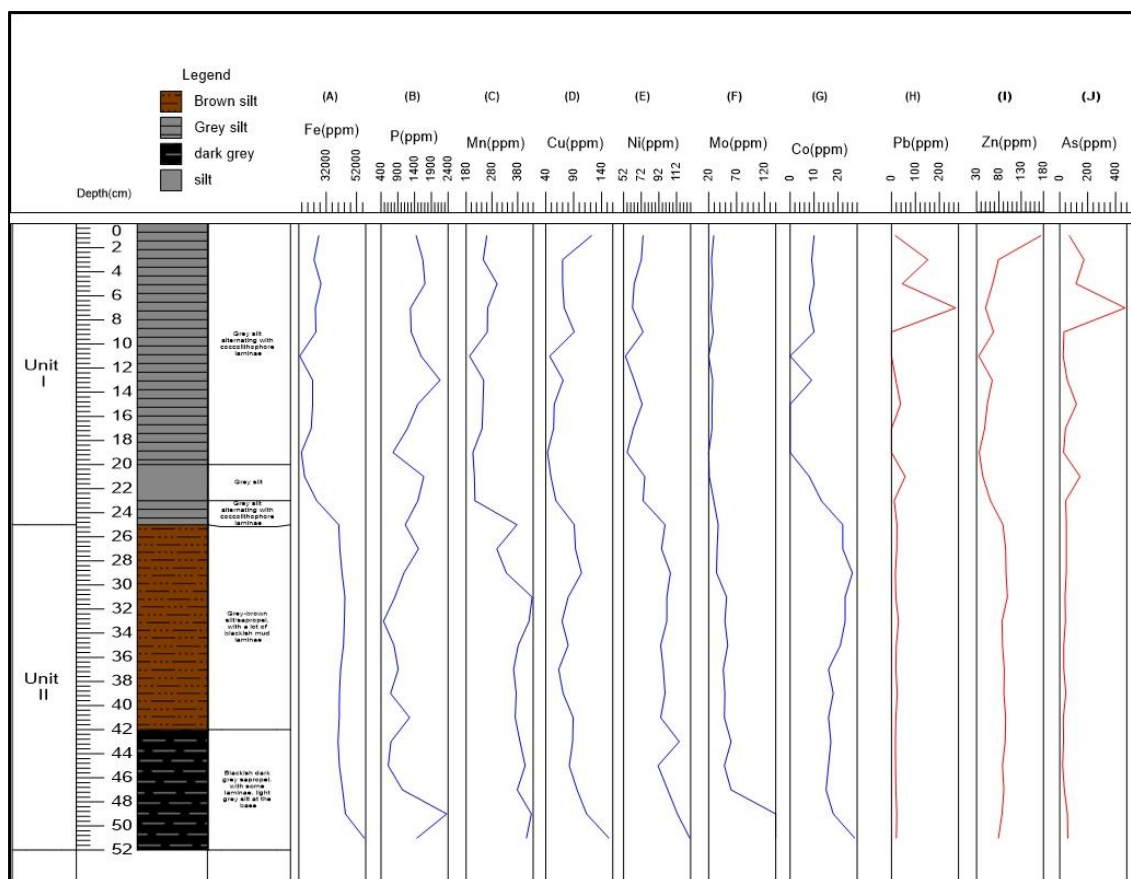


Figura 7. Profilul vertical al elementelor urmă existente în sedimentele marine.

Primele vârfuri cronologice ale distribuției metalelor grele As și Pb (figura 7 H, J) măsurate în acest studiu, prezente la o adâncime de 22 – 20 și 16 – 14 cm sunt asociate cu o activitate umană crescută (poluarea metalurgică). Conform cronologiei obținute prin datarea cu ^{14}C , primul (cel mai vechi) vârf coincide cu Antichitatea romană (secolele I - IV d.Hr.), iar cel de-al doilea cu perioada bizantină mijlocie (sec. IX – XII d.Hr.).

3.3 Analiza radionuclizilor naturali și artificiali (^{137}Cs și ^{210}Pb) din Marea Neagră prin metoda spectrometriei gama

Rezultatele analizei radiometrice ale activităților specifice radionuclizilor ^{137}Cs și ^{210}Pb sunt ilustrate în figura 9 Activitățile obținute sunt caracterizate de o variație de tip exponențial descrescător. Explicația acestui fenomen se află în capitolul II, unde am detaliat originea celor doi radionuclizi. Astfel cunoaștem ca existența lor se datorează incidentelor sau accidentelor nucleare (accidentul nuclear de la Cernobîl din 1986), respectiv precipitațiile globale. Este necesar să amintim grosimea de feliere (de probare) a sedimentelor din carotă - 2 cm, care a introdus mari erori în determinarea cu exactitate a activităților specifice. Grosimea indicată a unui nivel bogat în ^{137}Cs nu ar trebui să fie mai mare de câțiva mm. Cu toate acestea, rezultatele obținute prin analiza radionuclizilor ^{137}Cs și ^{210}Pb au permis formularea unor informații importante.

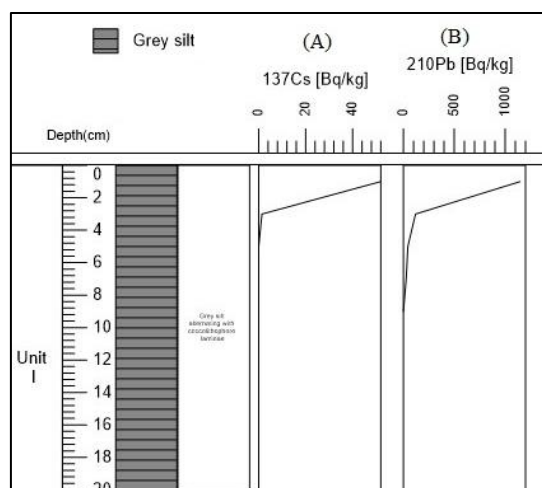


Figura 8. Profilul vertical al activității specifice radionuclizilor ^{137}Cs și ^{210}Pb .

Excesul de ^{210}Pb atinge nivelul de fond la o adâncime de ~4 cm, care a fost considerată în continuare ca adâncime limită pentru sfârșitul perioadei secolului al XIX-lea, (figura 8 B). Această limită este în concordanță cu contaminarea metalurgică și variabilitatea ratei de sedimentare din partea superioară a Unității I.

De asemenea, s-a confirmat proprietatea zonei euxinice, caracterizată de o lipsă totală a bioturbației, să fie mediul sedimentar ce pune la dispoziție condițiile optime pentru procesele de depunere și conservare a radionuclizilor terigeni și antropogenici.

3.4 Analiza carbonului organic total

Tipurile carbonului prezent în sedimentele Mării Negre reflectă în mare parte etapele importante din evoluția Mării Negre, oferindu-ne informații despre nivelul de productivitate al mării, prezența cochiliilor cocolitofore dar și a condițiilor geomorfologice și climatologice. O cantitate ridicată de carbon organic este considerată un semn al creșterii încărcături de nutrienți (azot și fosfor) în mediul marin.

În figura 9 este prezentat profilul vertical al TC, IC și TOC. Se observă o valoare mai mare a carbonului anorganic în Unitatea I, comparativ cu unitatea 2 și în special trebuie menționate cele 2 vârfuri la 11, respectiv 19 cm cu valorile concentrațiilor IC de 7,470 % și 7,950 % specifice perioadelor în care au avut loc cele două invazii ale *Emiliana huxleyi*. Contrar concentrației IC, valoarea concentrației TOC crește remarcabil în partea a doua a carotei, adică în Unitatea II. Aceasta denotă o creștere a contribuției materiei terigene/fosile în sedimentele organice în timpul trecerii de la mediul lacustru la mediul marin.

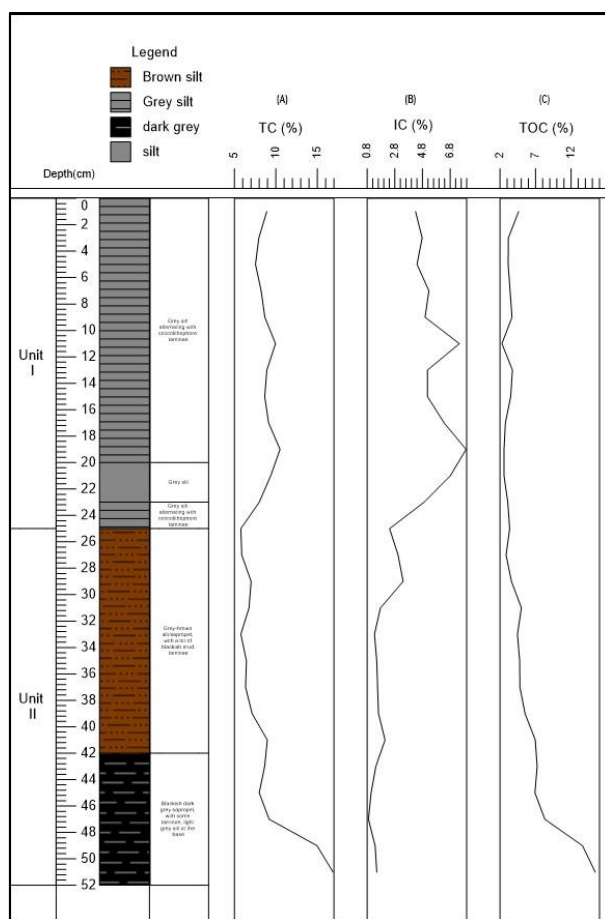


Figura 9. Profilul vertical al tipurilor de carbon prezente în sedimentele marine.

3.5 Analiza radionuclizilor artificiali (^{236}U , ^{239}Pu , ^{240}Pu și ^{241}Pu) din Marea Neagră prin metoda AMS

Rezultatele prezentate în acest subcapitol au fost obținute pe sedimentele marine prelevate din carota MN200_5_MC_1, de la o adâncime a apei de 1499 m. Toate detaliile despre probe au fost menționate în capitolul II.

În figura 10 sunt reprezentate profilele verticale ale concentrației de activitate pentru $^{239+240}\text{Pu}$ și ^{241}Pu și valorile rapoartelor izotopice $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ și $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$. În ambele grafice, atât $^{239+240}\text{Pu}$ cât și ^{241}Pu , se observă activități maxime specifice intervalului de adâncime 1 – 2 cm, adică probele S2, S3 și S4, și o concentrație mult mai mică în restul probelor.

În articolul [65] găsim un studiu realizat pe probe colectate la nivel global, ce obține pentru raportul $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ o valoarea medie a precipitațiilor globale de $0,180 \pm 0,014$ în emisfera nordică, iar pentru raportul $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ o valoare medie de $0,00194 \pm 0,00028$.

În cazul raportului $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, ținând cont de marjele de eroare, putem sugera că valori obținute sunt compatibile cu impactul global, însă, acest aspect nu se poate aplica și în cazul raportului $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$. Astfel, sunt necesare mai multe informații pentru a putea ajunge la o concluzie despre originea ^{241}Pu .

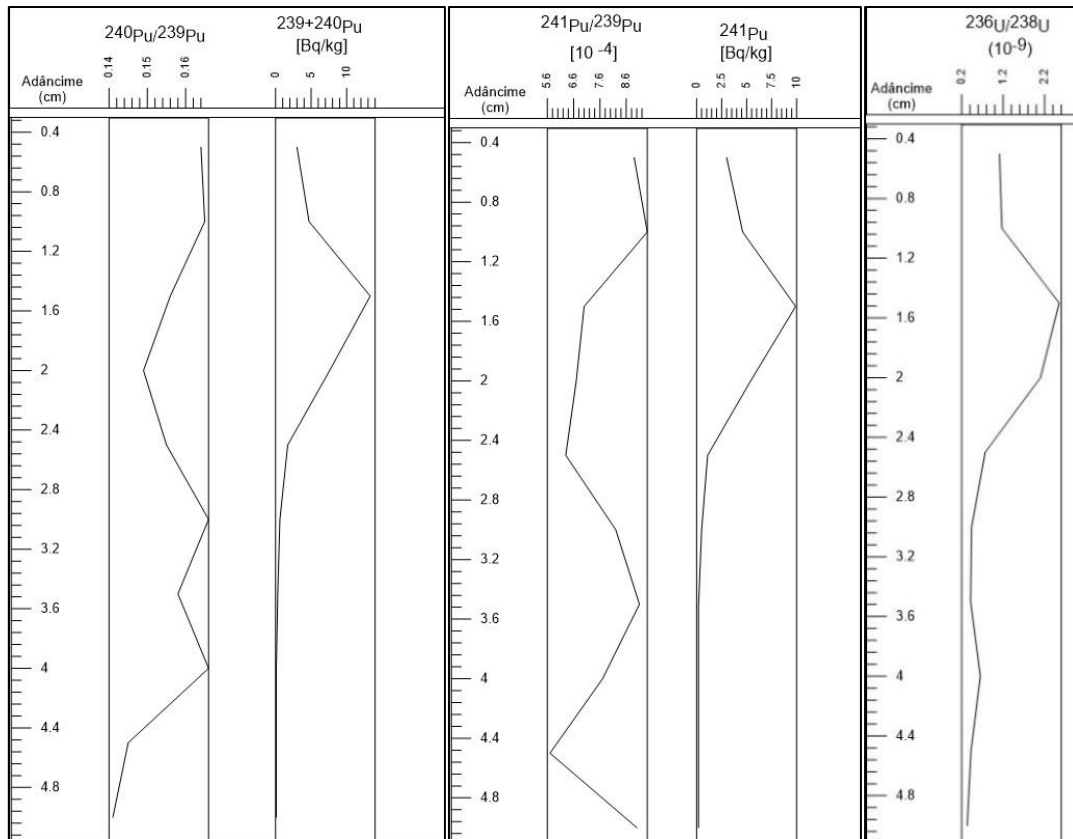


Figura 10. Profilele verticale ale concentrației de activitate pentru $^{239+240}\text{Pu}$ și ^{241}Pu și valorile rapoartelor izotopice $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ și $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$

În această secțiune sunt prezentate primele rezultate pentru măsurătorile raportului $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ realizate în zona Mării Negre pe probe de tip sedimente.

Valorile maxime ale raportului $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ corespund intervalului de adâncime 0,5 – 2 cm, fiind asemănătoare cu cele ale Pu. Se observă valori de ordinul 10^{-10} - 10^{-9} , ceea ce indică o contaminare antropică cu ^{236}U .

Comparând rezultatele obținute cu cele existente în literatură, vedem că în [66] se măsoară un interval de valori pentru raportul $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ de $1,85 \cdot 10^{-8}$ * $1,09 \cdot 10^{-7}$ pentru probele de sol colectate din Japonia. În [67] vedem un interval de măsurători 10^{-9} – 10^{-7} în cazul solurilor din La Palma și, de asemenea, în [68], vedem valori de ordinul 10^{-9} în sedimente din Marea Baltică. În cazurile prezentate anterior, valorile obținute sunt asociate cu precipitațiile globale. Valorile noastre pentru ^{236}U , se încadrează în intervalele menționate și, în principiu, am putea atribui contaminarea cu precipitațiile globale. Cu toate acestea, sunt necesare mai multe date în diferite părți ale Mării Negre pentru a face o declarație concisă despre posibila sursă de contaminare.

Am precizat că ^{236}U este foarte solubil în apa de mare, cu toate acestea, profilul său de adâncime prezintă aceeași structură cu profilul obținut în cazul izotopilor de Pu. Acest aspect poate avea ca explicație condițiile anoxice din Marea Neagră, care afectează geochimia acestui radionuclid, făcându-l să se lege de particulele ce se vor depune ulterior în sediment.

3.6 Modelarea Vârstă – Adâncime

Adoptarea unui model de sedimentare pentru generarea unui profil adâncime - vârstă este necesară pentru calibrarea vârstelor ^{14}C , deoarece creează o distribuție de probabilitate mai robustă pentru vârstele calendaristice [69]. Datele ^{14}C calibrate individual conțin adesea mai puține informații despre procesul de depunere și din acest motiv este mai dificil să se realizeze o cronologie sigură și un model fiabil cu aplicabilitate mai largă. În plus, modelarea bayesiană inclusă în mai multe coduri statistice privind adâncimea vârstei (i. e. OxCal - [70]; Bchron - [71] și Bacon - [72]) oferă avantajele descoperirii celor mai mici variații ale ratelor de acumulare ca proces de acumulare neliniar.

În cadrul acestui studiu, modelul de vârstă-adâncime a fost construit pe baza a 25 de date ^{14}C (tabelul 2) folosind funcția bayesiană P_sequence din programul OxCal 4.4 [70]. Funcția P_sequence întrucât fidelitatea sa în reconstrucția proceselor depoziționale este recunoscută în mai multe lucrări atât pentru sedimente provenite din mediile lacustre [73,74], precum și pentru cele din mediile marine [75].

Profilul distribuției Bayesian a fost construit folosind diferite parametrizări ale factorului k mai aproape de procesul real de depunere, adică 200, 500 și 1000 m^{-1} , care corespunde creșterii stratului de sediment la fiecare 50, 20 și 10 ani atunci când se ia în considerare rata medie de depunere de aproximativ 0,1 mm/an, așa cum rezultă din modelul nostru de sedimentare (figura 11 A, B, C). De remarcat, ca în prima ipoteză a acestei simulări, nu au fost luate în considerare datele care ieșeau din interval. Ulterior, au fost introduse unele discuții dacă intervalul 31 - 25 cm, este generat artificial printr-un proces de alunecare sau nu. Eliminarea din modelul de sedimentare a vârstelor corespunzătoare adâncimilor de 27, 29 și 31 cm, care se presupune că sunt supuse îmbătrânirii induse artificial prin procese de alunecare și care generează o parte din cei mai mici factori de potrivire, are ca rezultat o creștere a indicelui de potrivire generală de până la trei ori, (figura 11 B). Ca regulă generală, factorul de potrivire A_{overall} acceptat trebuie să fie mai mare de 60%. Independent de valoarea selectată pentru k , se poate extrage o concluzie importantă. Principala caracteristică a modelului de vârstă-adâncime OxCal este creșterea bruscă a ratei de sedimentare începând cu secolul al XV-lea. Astfel că, pentru acest tip de calibrare, factorul $k = 500 \text{ m}^{-1}$ (pas de 0,2 cm), poate fi considerat potrivit, obținând un factor total de potrivire de 72,2 % ($A_{\text{overall}} = 72,2 \%$).

Al doilea model de vârstă-adâncime construit pentru compararea și verificarea rezultatelor, a fost realizat pe aceleași 25 vârste, dar folosind Bacon (pachetul rbacon 2.5.7) [72], open-source statistical environment R (R versiunea 4.0.5) (R Development Core Team, 2010).

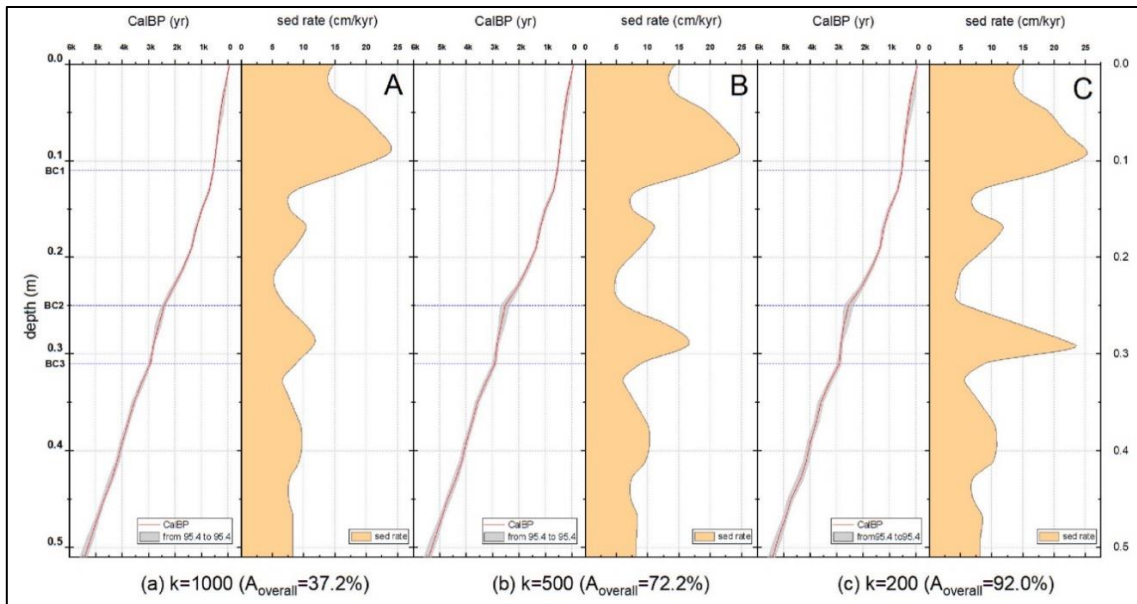


Figura 11. Graficul vârstă-adâncime OxCal 4.4 modelat cu $k=1000$, 500 și 200 m^{-1} și ratele de depunere asociate [58].

Modelele de vârstă-adâncime generate de OxCal 4.4 și Bacon 2.5.7 au rezultate favorabile, neexistând diferențe semnificative între mediile celor două distribuții, conform rezultatelor testului t aplicat seriei de vârstă, $t\text{-stat} (0,038) \ll t \text{ critic} (2,008)$ (figura 12 A, legenda tabelului). Diferența relativă între seriile de vârstă este apropiată de semnalul de zgomot alb. Cu toate acestea, cea mai mare diferență relativă între aceste două modele de vârstă-adâncime există în partea de sus a carotei, unde Bacon livrează o valoare a ratei de sedimentare mai mare comparativ cu OxCal, aceasta fiind în coincidență cu creșterea vitezei de sedimentare (figura 12 B).

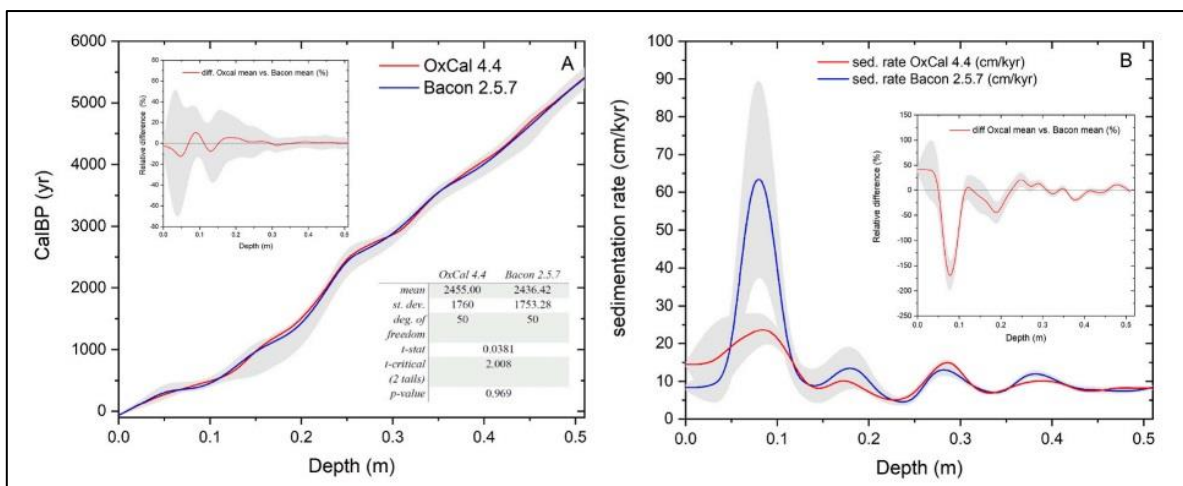


Figura 12. A. Modelele de vârstă-adâncime conform testului t ; B. Vitezele de sedimentare generate de OxCal 4.4 și Bacon 2.5.7 [58].

3.7 Calculul ratelor de sedimentare

Independent de valoarea parametrului k aleasă, principala caracteristică a modelului OxCal vârstă – adâncime este creșterea bruscă a vitezei de sedimentare începând cu secolul al XV-lea (primii 11 cm), urmată de o scădere în perioada modernă. Utilizând Bacon, această caracteristică pare mult mai semnificativă (figura 12 B).

Valorile ratelor de sedimentare, sunt calculate automat de OxCal din modelul vârstă-adâncime în timpul rulării MCMC în versiunile sale după 2018. După cum am menționat, una dintre constatări este creșterea substanțială a ratei de sedimentare pentru primii 11 cm comparativ cu restul carotei, de la o medie de cca. $8,75 \pm 2,67$ cm/kyr (figura 11 B), până la o medie de $19 \pm 4,19$ cm/kyr, cu un maxim de 24,7 cm/kyr corespunzător anului 1500 d.Hr.. Ulterior, viteza de depunere a sedimentelor scade la 14,5 cm/kyr în perioada Modernă. Pentru comparație, viteza de sedimentare medie obținută în Bacon pentru segmentul 51-11 cm este de $9,12 \pm 2,94$ cm/kyr, fiind foarte aproape de echivalentul OxCal de $8,75 \pm 2,67$ cm/kyr, dar apare o diferență evidentă pentru partea superioară a segmentului (11-0 cm). Aici, valoarea maximă obținută este de 66,67 cm/kyr, comparativ cu valoarea maximă obținută prin OxCal de 24,7 cm/kyr.

Această tendință de creștere a vitezei de sedimentare în partea superioară a carotei este în bun acord cu modelarea din bazinul hidrografic al Dunării, care arată un impact antropocentric important în regiunea Inferioară a Dunării din anul 1400 d.Hr. [34,76]. În timpul acestei perioade fluxul de sedimente din Dunăre a crescut dramatic în primul rând prin eroziunea dealurilor, proces ce s-a produs o dată cu reducerea suprafețelor de pădure și pajiște în bazinul inferior, inclusiv în regiunile cu cea mai mare rată de eroziune actuală de $2 - 4,5 \times 10^6$ kg/km²/an (Carpații și Subcarpații de Curbură, Podișul Getic și Podișul Moldovei) [77,78]. În consecință, reconstrucția evoluției Deltei Dunării în perioada Holocenului prezintă cele mai mari rate de depunere ale cantităților de sedimente din ultimele trei secole, acestea fiind aproximativ duble comparativ cu perioada precedentă [79].

Concluzii și perspective

Complexitatea temei de cercetare prezentată în această lucrare este oferită de îmbinarea mai multor tehnici fizico-chimice de analiză pentru obținerea unor date științifice privind evoluția mediului euxinic al Mării Negre din ultimii 5500 ani. Importanța acestui studiu multidisciplinar este datorată proprietăților geomorfologice pe care Marea Neagră le deține.

Marea Neagră este cel mai mare bazin euxinic din lume, în care o cronologie de înaltă rezoluție a sedimentelor este o caracteristică cheie pentru determinarea evoluției, condițiilor de mediu și a ratelor de sedimentare. Adicional cronologiei construite pe baza a 25 vârste ^{14}C au fost adăugate atât informații privind distribuția compoziției elementale și a conținutului radionuclizilor naturali și artificiali (^{210}Pb , ^{137}CS , ^{236}U , ^{239}Pu , ^{240}Pu și ^{241}Pu), cât și informații despre poluarea metalurgică și evenimentele istorice de influență naturală și antropologică din partea inferioară a Bazinelor Dunării și a Mării Negre.

Metoda datării cu radiocarbon a fost aplicată cu succes în cadrul laboratorului RoAMS, pe 25 de probe de materie organică, care au fost conservate în condițiile anoxice din regiunea de N-V a Mării Negre la o adâncime a apei de 658 m și a avut ca scop reconstrucția paleomediului. Deoarece principala provocare în cazul probelor marine este reprezentată de efectul de rezervor, au fost realizate analize suplimentare pentru determinarea originii materiei organice și astfel, corecțiile generale de vârstă pentru materia organică au fost împărțite în două categorii: corecția datorată efectului de rezervor și cea a carbonului organic detritic. Aceste categorii au fost stabilite în urma analizelor realizate pentru obținerea rapoartelor atomice C/N și a valorilor $\delta^{13}\text{C}$, conform articolului Meyers (1994) [32].

Astfel, a fost adoptat factorul de corecție de 640 ani, prezentat în Jones și Gagnon (1994) [26], valoare ce a condus la obținerea unor vârste corectate, respectiv la un model de sedimentare caracterizat de o suprapunere exactă a evenimentelor istorice cu impact asupra mediului și asupra sedimentelor Mării Negre. Mai mult, a fost demonstrată corelația strânsă dintre proveniența OM și vârsta ^{14}C , susținând în acest mod influența considerabilă a Dunării asupra geochimiei și cronologiei sedimentelor din bazinul de N-V al Mării Negre prin aportul considerabil de materie organică terigenă.

Geochimia sedimentelor, determinată cu ajutorul spectrometrului Bruker Trace S1 TITAN, a adus informații importante cu privire la fluctuațiile mediului euxinic. Astfel au fost evidențiate două perioade importante din evoluția Mării Negre, corespunzătoare Unităților I și II. Analiza concentrației elementelor majoritare a evidențiat un conținut terigen prezent în Unitatea II (Ti, K, Fe), respectiv unul de origine biogenă (autohtonă) în Unitatea I (Ca, Sr). De asemenea, determinarea raportului Ca/Al a indicat momentul de traziție de la Unitatea II la Unitatea I și perioadele în care au avut loc cele două invazii ale algelor *Emiliana huxleyi*. Analiza elementelor urmă a căror concentrație este în bun acord cu cantitatea de materie organică prezentă în sedimente, a confirmat tranziția de la Unitatea II la Unitatea I la

adâncimea de 25 cm și a adus noi informații referitoare la poluarea metalurgică, respectiv la creșterea nivelului de activitate umană.

Rezultatele obținute prin aplicarea spectrometriei gama pe sedimente deschid în mod clar noi perspective referitoare la distribuția poluării în Marea Neagră. Timpul mic de înjumătățire al radioizotopului ^{210}Pb face ca acesta să atingă nivelul de fond la o adâncime a carotei de 4 cm, perioada asociată acestei adâncimi fiind în concordanță cu perioada contaminării metalurgice.

Determinarea radionuclizilor artificiali (^{236}U , ^{239}Pu , ^{240}Pu și ^{241}Pu) a avut succes atât din punct de vedere al procesului radiochimic realizat pentru separarea și extragerea radionuclizilor, cât și a măsurătorii AMS la CNA. Validarea metodei radiochimice a fost realizată prin obținerea spectrelor AMS curate, fără alte interferențe și prin valorile obținute pe probele blank, valori specifice fondului. Astfel, rezultatele și spectrele obținute pe sedimentele euxinice prelevate din regiunea de N-V a Mării Negre de la o adâncime a apei de 1499 m, au evidențiat o contaminare specifică precipitațiilor globale. Rapoartele izotopilor de Pu au fost utilizate în identificare, respectiv justificarea originii contaminării, ca urmare a proprietăților sale de a se asocia cu particulele aflate în suspensie și de a fi incorporate în sedimente. Astfel, prin compararea puținelor rezultate existente în literatură [90], [91] cu valoarea obținută în acest studiu pentru raportul $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ s-a putut identifica o primă sursă de contaminare, și anume precipitațiile globale. De asemenea, rezultatele obținute prin analiza radioizotopilor de U, ne certifică existența unei contaminări de origine antropică. Compararea cu valorile existente în literatură, ne sugerează, încă o dată, o contaminare cauzată de precipitațiile globale. Puținele dar importante informații obținute în această parte a studiului, ne obligă să continuăm aprofundarea acestei teme de cercetare prin extinderea punctelor de prelevare ale probelor atât în zone apropiate actualului punct, cât și în zone precum gurile de vărsare ale Dunării și Niprului, locuri ce pot caracteriza debitul de contaminanți ce ajung în bazinul Mării Negre.

Modelarea bayesiană vârstă-adâncime, a evidențiat până și cele mai mici detalii ce au afectat evoluția Mării Negre, procesul de acumulare al sedimentelor dovedindu-se ca fiind unul neliniar. Funcția bayesiană P_{sequence} din programul OxCal 4.4 [126] a necesitat estimarea variației aleatorii de la o rată aproximativ constantă, și astfel au fost alese valori ale parametrului k de 200, 500 și 1000 m^{-1} , valori corespunzătoare treptelor de depunere de 5, 2 și 1 mm. De asemenea, studiile prezentate anterior în această lucrare, au fost fructificate prin alegerea unor puncte fixe, numite și granițe ce au schimbat liniaritatea procesului de depunere. Astfel, în cadrul modelării au fost stabilite 3 puncte de inflexiune specifice adâncimilor de 11, 25 și 31 cm. Corectitudinea rezultatelor obținute în urma datării cu ^{14}C este evidențiată de factorul de potrivire, notat A_{overall} , rezultat prin modelarea vârstă-adâncime. În literatura de specialitate factorul de potrivire acceptat trebuie să fie mai mare de 60%. Din acest motiv, parametrul k cu valoarea 500 m^{-1} a fost ales ca fiind cel mai potrivit, ducând la un factor de potrivire de 72,2%.

Pachetul Bacon 2.5.7 a fost folosit ca metoda alternativă pentru compararea și verificarea rezultatelor obținute prin utilizarea programului OxCal. Astfel, modelarea vârstă-

adâncime a putut fi validată prin obținerea a două distribuții similare, caracterizate de un rezultat favorabil al testui t ($t\text{-stat} = 0,038 \ll t\text{-critic} = 2,008$) și evidențierea creșterii bruște a vitezei de sedimentare începând cu adâncimea de 11 cm, adâncime corespunzătoare secolului al XV-lea.

Ca urmare al calculului realizat în programul OxCal pentru modelarea vârstă-adâncime, s-au determinat ratele de sedimentare ce au subliniat valori substantial mai mari, cu un maxim de 24,7 cm/kyr, pentru partea superioară a carotei (primii 11 cm), comparativ cu valorile medii de 8,75 cm/kyr pentru restul carotei. De asemenea, în perioada Modernă s-au evidențiat valori medii ale ratei de sedimentare de 14,5 cm/kyr.

Valorile relativ similare ale ratelor de sedimentare au subliniat buna concordanță dintre OxCal și Bacon, principala diferență fiind observată pentru intervalul de adâncime (5 – 11 cm), acolo unde Bacon a livrat rezultate de aproximativ trei ori mai mari.

Validarea rezultatelor obținute a putut fi realizată printr-un studiu privind impactul antropic în regiunea inferioară a Dunării. De asemenea, amprentele geochimice susțin aceste rezultate ale ratelor de sedimentare.

Variabilitatea nou găsită a vitezei de sedimentare denotă un proces de sedimentare accelerat, care a crescut de aproximativ trei ori începând cu Evul Mediu târziu în comparație cu perioada precedentă, fiind urmat de o reducere în perioada Modernă. Această tendință este susținută de defrișarea și reducerea vegetației lemnoase prin arderi, precum și prin activitatea agricolă care a sporit și mai mult pierderea umidității și a declanșat eroziunea solului.

Experiența dobândită în acești ani de studiu mi-au permis acumularea de noi cunoștințe atât în domeniul fizicii cât și în cel al geologiei și astfel am putut remarca necesitatea completării studiilor mai sus prezentate cu alte metode fizico-chimice de analiză (tomografie computerizată, radiografie digitală, analiza prin activare cu neutroni, etc.), dar și cu alte studii realizate pe alte carote prelevate de la diferite adâncimi și locații.

În acest sens, alte două carote au fost prelevate cu multicorer-ul din regiunea de N-V a Mării Negre, de la adâncimi de 684 și 1244 m, fiind secționare la 5 mm pentru obținerea unor rezultate cu o rezoluție mai bună. De asemenea, pentru extinderea studiului, alte patru carote cu lungimi cuprinse între 357 și 426 m, au fost prelevate cu carotierul gravitațional de la adâncimi cuprinse între 676 și 1681 m. Astfel, completarea rezultatelor obținute în această teză, va fi realizată într-un studiu viitor.

Lista publicațiilor

Articole cotate ISI

M. Ilie, T. Sava, O.G. Dului et al., A detailed chronology of the sedimentation in the Danube abyssal fan records the major episodes of the late-Holocene Black Sea evolution, 2022, Quat Geochronol. 70.

<https://doi.org/10.1016/j.quageo.2022.101279>.

M. Ilie, T. Sava, G. Cristea et al., The dataset for the chronology of the sedimentation in the Danube abyssal fan which records the major episodes of the late-Holocene Black Sea evolution, 2022, Data Brief. 43.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dib.2022.108444>.

V. Nagavciuc, R.H. Puscas, **M. Ilie** et al., Isotopic and Elemental Content of Deep-Sea Sediments from the Black Sea. Preliminary Results, 2021, Analytical Letters 54, 280–294.

<https://doi.org/10.1080/00032719.2020.1750624>.

L. Faur, V. Drăgușin, **M. Ilie** et al., Multi-proxy study of a holocene soil profile from Romania and its relevance for speleothem based paleoenvironmental reconstructions, 2021, Minerals 11.

<https://doi.org/10.3390/min11080873>.

M. Anghelinu, L. Niță, **M. Ilie** et al., Break vs. continuity: Techno-cultural changes across the LGM in the Eastern Carpathians, 2021, Quaternary International 241–257.

<https://doi.org/10.1016/j.quaint.2020.08.002>.

M. Anghelinu, M. Händel, **M. Ilie** et al., From Gravettian to Epigravettian in the Eastern Carpathians: Insights from the Bistricioara-Lutărie III archaeological site, 2020, Quaternary International 210–229. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2020.06.044>.

D. A. Mirea, **M. Ilie**, D.A. Iancu et al., PIXE, ED-XRF and optical analysis to authenticate the Garvăn gold monetary treasury, 2021, Archaeometry 63, 641–650.

<https://doi.org/10.1111/arcm.12620>.

Capitol de carte

A. Frînculeasa, R. Munteanu, **M. Ilie** et al., Turanici la Dunărea Inferioară – complexe cercetate recent în nordul Munteniei / Turanians at the Lower Danube – recently investigated contexts in the northern Wallachia, 2020, Materiale și cercetări arheologice 16(1), 199–228

Referințe bibliografice

- [1] D. A. Ross, E. T. Degens, Recent sediments of the Black Sea: The Black Sea Geology, Chemistry and Biology, 1974, The American Association of Petroleum Geologist, 183–199.
- [2] J. W. Murray, H. W. Jannasch, S. Honjo et al., Unexpected changes in the oxic/anoxic interface in the Black Sea, 1989, *Nature* 338, 411–413. <https://doi.org/10.1038/338411a0>.
- [3] O. G. Dului, STUDIUL CICLURILOR DEPOZITIONALE HOLOCENE DIN MAREA NEAGRA: RECONSTITUIRI PALEOENVIRONMENTALE, 2011, Universitatea din Bucuresti.
- [4] J. W. Murray, Z. Top, E. Ozsoy, Hydrographic properties and ventilation of the Black Sea, 1991, *Deep-Sea Research, Part A*. 38. [https://doi.org/10.1016/s0198-0149\(10\)80003-2](https://doi.org/10.1016/s0198-0149(10)80003-2).
- [5] E. Vespremeanu, M. Golumbeanu, The Black Sea: Physical, Environmental and Historical Perspectives, 2018, Springer.
- [6] D. A. Ross, Black Sea Stratigraphy, 1978, Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 42 Pt. 2, 17–26. <https://doi.org/10.2973/dsdp.proc.42-2.102.1978>.
- [7] J. Hay Bernward, Sediment accumulation in the central western Black Sea over the past 5100 years, 1988, *Paleoceanography* 3, 491–508. <https://doi.org/10.1029/PA003i004p00491>.
- [8] G. A. Jones, A. R. Gagnon, Radiocarbon chronology of Black Sea sediments, 1994, *Deep-Sea Research Part I*. 41, 531–557. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(94\)90094-9](https://doi.org/10.1016/0967-0637(94)90094-9).
- [9] M. A. Arthur, W. E. Dean, Organic-matter production and preservation and evolution of anoxia in the Holocene Black Sea, 1998, *Paleoceanography* 13, 395–411. <https://doi.org/10.1029/98PA01161>.
- [10] O. Ankindinova, A. E. Aksu, R. N. Hiscott, Holocene sedimentation in the southwestern Black Sea: Interplay between riverine supply, coastal eddies of the Rim Current, surface and internal waves, and saline underflow through the Strait of Bosphorus, 2020, *Mar Geol.* <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2019.106092>.
- [11] A. E. Aksu, R. N. Hiscott, D. Yasar et al., Seismic stratigraphy of Late Quaternary deposits from the southwestern Black Sea shelf: evidence for non-catastrophic variations in sea-level during the last 10 000 yr, 2022, *Mar. Geol.* 190, 61–94. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(02\)00343-2](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(02)00343-2).
- [12] A. E. Aksu, R.N. Hiscott, D. Yasar, Oscillating Quaternary water levels of the Marmara Sea and vigorous outflow into the Aegean Sea from the Marmara Sea-Black Sea drainage corridor, 1999, *Mar. Geol.* 153, 275–302. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(98\)00078-4](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(98)00078-4).
- [13] W. B. Ryan, W. C. Pitman III, K. Shimkus et al., An abrupt drowning of the Black Sea shelf, 1997, *Marine Geology* 138, 119-126
- [14] C. Major, W. Ryan, G. Lericolais et al., Constraints on Black Sea outflow to the Sea of Marmara during the last glacial – interglacial transition, 2002, *Mar Geol.* 190 (2002) 19–34. [http://dx.doi.org/10.1016/S0025-3227\(02\)00340-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-3227(02)00340-7).
- [15] A. Bahr, F. Lamy, H. Arz et al., Late glacial to Holocene climate and sedimentation history in the NW Black Sea, 2005, *Mar Geol.* 214 309–322. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2004.11.013>.
- [16] A. Hakala, H. Metropolitan, Meromixis as a part of lake evolution-Observations and a revised classification of true meromictic lakes in Finland, 2004, *BOREAL ENVIRONMENT RESEARCH* 9: 37–53. <https://www.researchgate.net/publication/228894579>.
- [17] W. G. Deuser, Evolution of anoxic conditions in the Black Sea during Holocene, 1974 *The Black Sea-Geology, Chemistry and Biology* (D.A. Ross, E.T. Degens, Eds.), The American Association of Petroleum Geologist, Pp. 133 – 136. <https://doi.org/10.1306/M20377C41>.
- [18] B. T. Glazer, G. W. Luther, S. K. Kononov et al., Spatial and temporal variability of the Black Sea suboxic zone, 2006, *Deep Sea Research Part II: Tropical Studies on Oceanography* 53, 1756–1768. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.03.022>.

- [19] J. W. Murray, K. Stewart, S. Kassakian et al., *Oxic, Suboxic and Anoxic Conditions in the Black Sea*, 2007, School of Oceanography, University of Washington
- [20] D. W. Dyrssen, *Framvaren and the Black Sea-Similarities and Differences*, 1999, *Aquatic Geochemistry* 5: 59–73.
- [21] K. Shimkus, *Modern sedimentation in Black Sea*, 1974, *The Black Sea—Geology, Chemistry, and Biology*, Egon T. Degens, David A. Ross. <https://doi.org/10.1306/M20377C23>.
- [22] G. Quarta, L. Maruccio, M. D’Elia et al., *Radiocarbon dating of marine samples: Methodological aspects, applications and case studies*, 2021, *Water (Switzerland)* 13. <https://doi.org/10.3390/w13070986>.
- [23] E. Q. Alves, K. Macario, P. Ascough et al., *The Worldwide Marine Radiocarbon Reservoir Effect: Definitions, Mechanisms, and Prospects*, 2018, *Reviews of Geophysics*. 56 278–305. <https://doi.org/10.1002/2017RG000588>.
- [24] W. G. Deuser, *Late-Pleistocene and Holocene history of the Black Sea as indicated by stable-isotope studies*, 1972, *Journal of Geophysical Research* 77, 1071–1077. <https://doi.org/10.1029/jc077i006p01071>.
- [25] D. Ross, *The Black Sea—Geology, Chemistry, and Biology*, 1974, American Association of Petroleum Geologists
- [26] G. A. Jones, A. R. Gagnon, *Radiocarbon chronology of Black Sea sediments*, 1994, *Deep-Sea Research I*, Vol. 41 (3), 531-557
- [27] B. S. Lee, J. L. Bullister, J. W. Murray et al., *Anthropogenic chlorofluorocarbons in the Black Sea and the Sea of Marmara*, 2002, *Deep-Sea Research I*, Vol. 49, 895-913
- [28] M. P. Hain, D. M. Sigman, G. H. Haug, *The Biological Pump in the Past*, 2013, *Treatise on Geochemistry: Second Edition*, Elsevier Inc., 485–517. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00618-5>.
- [29] J. F. P. Raven, *Oceanic sinks for atmospheric CO₂*, 1999, *Plant, Cell and Environment* 22 (6), 741–755. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3040.1999.00419.x>.
- [30] N. K. Taylor, *THE RÔLE OF THE OCEAN IN THE GLOBAL CARBON CYCLE: Part 1: The marine carbon pumps*, 1992, *Weather* 47, 146–151. <https://doi.org/10.1002/j.1477-8696.1992.tb07145.x>.
- [31] J. I. Hedges, R. G. Keil, *Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis*, 1995, *Marine Chemistry* 49, 81-115
- [32] P. A. Meyers, *Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter*, 1994, *Chemical Geology* 114, 289-302. [http://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90059-0](http://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90059-0).
- [33] C. B. Ramsey, *Deposition models for chronological records*, 2008, *Quaternary Science Reviews* 27, 42–60. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2007.01.019>.
- [34] B. J. Hay, *SEDIMENT ACCUMULATION IN THE CENTRAL WESTERN BLACK SEA OVER THE PAST 5100 YEARS*, 1988, *Paleoceanography* 3, 491-508.
- [35] E. Degens, *Warven-Chronologie und Frühdiagenetische Umsetzungen organischer Substanzen Holozäner Sedimente des Schwarzen Meeres*, 1980, *Neues Jahrbuch Geol. Palaontol. Monatsh.* 5, 65–86. <https://doi.org/https://doi.org/10.1127/njgpm/1980/1980/65>.
- [36] S. E. Calvert, R. E. Karlin, L. J. Toolin et al., *Low organic carbon accumulation rates in Black Sea sediments*, 1991, *Nature* 350, 692–695. <https://doi.org/10.1038/350692a0>.
- [37] W. S. Broecker, T. H. Peng, *Tracers in the Sea*, 1982, *Eldigeo*, Palisades, New York 690
- [38] J. W. Murray, Z. Top, E. Ozsoy, *Hydrographic properties and ventilation of the Black Sea*, 1991, *Deep-Sea Research, Part A*. 38. [https://doi.org/10.1016/s0198-0149\(10\)80003-2](https://doi.org/10.1016/s0198-0149(10)80003-2).
- [39] F. Guichard, S. Carey, M. A. Arthur et al., *Tephra from the Minoan eruption of Santorini in sediments of the Black Sea*, 1993, *Nature* 363, 610–612. <https://doi.org/10.1038/363610a0>.
- [40] S. G. Wakeham, J. A. Beier, C. H. Clifford, *ORGANIC MATTER SOURCES IN THE BLACK SEA AS INFERRED FROM HYDROCARBON DISTRIBUTIONS*, 1991, *Black Sea Oceanography*, 319-341.

- [41] B. J. Hay, M. A. Arthur, W.E. Dean et al., Sediment deposition in the late Holocene abyssal Black Sea with climatic and chronological implications, 1991, *Deep-Sea Research, Part A*. 38. [https://doi.org/10.1016/s0198-0149\(10\)80031-7](https://doi.org/10.1016/s0198-0149(10)80031-7).
- [42] C. Major, W. Ryan, G. Lericolais et al., Constraints on Black Sea outflow to the Sea of Marmara during the last glacial – interglacial transition, 2002, *Mar Geol.* 190 (2002) 19–34. [http://dx.doi.org/10.1016/S0025-3227\(02\)00340-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-3227(02)00340-7).
- [43] D. C. Lowe, W. Allan, A SIMPLE PROCEDURE FOR EVALUATING GLOBAL COSMOGENIC ¹⁴ C PRODUCTION IN THE ATMOSPHERE USING NEUTRON MONITOR DATA, 2002, *RADIOCARBON*, Vol 44, 149–157.
- [44] L. Faur, V. Drăgușin, **M. Ilie** et al., Multi-proxy study of a holocene soil profile from romania and its relevance for speleothem based paleoenvironmental reconstructions, 2021, *Minerals* 11. <https://doi.org/10.3390/min11080873>.
- [45] L. Wacker, M. Němec, J. Bourquin, A revolutionary graphitisation system: Fully automated, compact and simple, 2010, *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. 268, 931–934. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.10.067>.
- [46] D. J. Kalnicky, R. Singhvi, Field portable XRF analysis of environmental samples, 2001, *Journal of Hazardous Materials* 83, 93–122.
- [47] S. B. Gulin, V. Y. Proskurnin, I. G. Sidorov, Recent multi-tracer dating of the Black Sea sediments: Recovery of the late post-Chernobyl trends of radioactive contamination, 2019, *Journal of Environmental Radioactivity* 203, 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.03.016>.
- [48] V. Y. Proskurnin, N. N. Tereshchenko, A. A. Paraskivet al., Plutonium and americium in the deep Black Sea bottom sediments, 2021, *J Environ Radioact.* 229–230. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2021.106540>.
- [49] M. Charles, UNSCEAR Report 2000: sources and effects of ionizing radiation, 2001, *Journal of Radiological Protection* 21, 83-85. <https://doi.org/10.1088/0952-4746/21/1/609>.
- [50] Elena Chamizo Calvo, Medida de isótopos de plutonio, ²³⁹Pu y ²⁴⁰Pu, mediante espectrometría de masas con aceleradores de baja energía, 2009, Universidad de Sevilla.
- [51] M. López-Lora, E. Chamizo, M. Villa-Alfageme et al., Isolation of ²³⁶U and ^{239,240}Pu from seawater samples and its determination by Accelerator Mass Spectrometry, 2018, *Talanta* 178, 202–210. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.026>.
- [52] M. López-Lora, I. Levy, E. Chamizo, Simple and fast method for the analysis of ²³⁶U, ²³⁷Np, ²³⁹Pu and ²⁴⁰Pu from seawater samples by Accelerator Mass Spectrometry, 2019, *Talanta* 200, 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.03.036>.
- [53] E. Chamizo, J.M. López-Gutiérrez, A. Ruiz-Gómez et al., Status of the compact 1 MV AMS facility at the Centro Nacional de Aceleradores (Spain), 2008, *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. 266, 2217–2220. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.02.061>.
- [54] E. Chamizo, M. López-Lora, Accelerator mass spectrometry of ²³⁶U with He stripping at the Centro Nacional de Aceleradores, 2019, *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. 438, 198–206. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.04.020>.
- [55] F.G. Prah, J.R. Ertel, M.A. Goni et al., Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin, 1994, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 58, 3035-3048.
- [56] J. Jasper, The sources and deposition of organic matter in the late quaternary pygmy basin, gulf of Mexico, 1990, *Geochem. Cosmochim. Acta* 54, 117–1132. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90443-O](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90443-O).
- [57] **M. Ilie**, T. Sava, G. Cristea et al., The dataset for the chronology of the sedimentation in the Danube abyssal fan which records the major episodes of the late-Holocene Black Sea evolution, 2002, *Data Brief*. 43. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dib.2022.108444>.
- [58] **M. Ilie**, T. Sava, O.G. Dului et al., A detailed chronology of the sedimentation in the Danube abyssal fan records the major episodes of the late-Holocene Black Sea evolution, 2022, *Quat Geochronol.* 70. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2022.101279>.

- [59] O. Kwiecien, H.W. Arz, F. Lamy et al., Estimated reservoir ages of the black sea since the last glacial, 2008, *Radiocarbon*. 50, 99–118. <https://doi.org/10.1017/S0033822200043393>.
- [60] F. Lamy, H. W. Arz, G. C. Bond et al., Multicentennial-scale hydrological changes in the Black Sea and northern Red Sea during the Holocene and the Arctic/North Atlantic Oscillation, 2006, *Paleoceanography* 21. <https://doi.org/10.1029/2005PA001184>.
- [61] M. A. Arthur, W. E. Dean, Organic-matter production and preservation and evolution of anoxia in the Holocene Black Sea, 1998, *Paleoceanography* 13. 395–411. <https://doi.org/10.1029/98PA01161>.
- [62] A. Bahr, F. Lamy, H. Arz et al., Late glacial to Holocene climate and sedimentation history in the NW Black Sea, 2005, *Mar Geol.* 214, 309–322. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2004.11.013>.
- [63] P. J. Reimer, W. E. N. Austin, E. Bard et al., The IntCal20 Northern Hemisphere Radiocarbon Age Calibration Curve (0-55 cal kBP), 2020, *Radiocarbon*. 62, 725–757. <https://doi.org/10.1017/RDC.2020.41>.
- [64] R.A. Larson, G.R. Brooks, B. Devine et al., Elemental signature of terrigenous sediment runoff as recorded in coastal salt ponds: US Virgin Islands, 2015, *Applied Geochemistry* 63, 573–585. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.01.008>.
- [65] J. M. Kelley, L. A. Bond, T. M. Beasley, Global distribution of Pu isotopes and ²³⁷Np, 1999, *The Science of the Total Environment* 237 238, 483–500.
- [66] A. Sakaguchi, K. Kawai, P. Steier et al., First results on ²³⁶U levels in global fallout, 2009, *Science of the Total Environment*. 407, 4238–4242. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.058>.
- [67] M. Srncik, P. Steier, G. Wallner, Depth profile of ²³⁶U/²³⁸U in soil samples in La Palma, Canary Islands, 2011, *J Environ Radioact.* 102, 614–619. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.03.011>.
- [68] M. Lin, J. Qiao, X. Hou et al., 70-year anthropogenic uranium imprints of nuclear activities in Baltic Sea sediments, *Research Square*, <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-383698/v1>.
- [69] T. Lacourse, K. Gajewski, Current practices in building and reporting age-depth models, 2020, *Quaternary Research (United States)*. 96, 28–38. <https://doi.org/10.1017/qua.2020.47>.
- [170] C. B. Ramsey, Deposition models for chronological records, 2008, *Quat Sci Rev.* 27, 42–60. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2007.01.019>.
- [71] J. Haslett, A. Parnell, A simple monotone process with application to radiocarbon-dated depth chronologies, 2008, *Journal of the Royal Statistical Society, Applied Statistics* 57, 399–418.
- [72] M. Blaauw, J.A. Christeny, Flexible paleoclimate age-depth models using an autoregressive gamma process, 2011, *Bayesian Analysis* 6, 457–474. <https://doi.org/10.1214/11-BA618>.
- [73] S. P. E. Blockley, C. B. Ramsey, C. S. Lane et al., Improved age modelling approaches as exemplified by the revised chronology for the Central European varved lake Soppensee, 2008, *Quat Sci Rev* 27, 61–71. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2007.01.018>.
- [74] I. Hajdas, A. Michczyński, Age-depth model of lake soppensee (Switzerland) based on the high-resolution ¹⁴C chronology compared with varve chronology, 2010, *Radiocarbon* 52, 1027–1040. <https://doi.org/10.1017/S0033822200046117>.
- [75] A. J. Dougherty, Z. A. Thomas, C. Fogwill et al., Redating the earliest evidence of the mid-Holocene relative sea-level highstand in Australia and implications for global sea-level rise, 2019, *PLoS One* 14. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0218430>.
- [76] J. O. Kaplan, K. M. Krumhardt, N. Zimmermann, The prehistoric and preindustrial deforestation of Europe, 2009, *Quat Sci Rev.* 28, 3016–3034. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2009.09.028>.
- [77] N. Popa, Sheet and rill erosion, 2017, Radoane, M., Vespremeanu-Stroe, A. (Eds.), *Landform Dynamics and Evolution in Romania*. Springer Geography. Springer, Pp. 347–369.
- [78] M. Moțoc, Ritmul mediu de degradare erozionala a solului în R.S. Romania, 1983, *Bul. Inf. ASAS Bucuresti* 12 (in Romanian).
- [79] A. Vespremeanu-Stroe, F. Zăinescu, L. Preoteasa et al., Holocene evolution of the Danube delta: An integral reconstruction and a revised chronology, 2017, *Mar Geol.* 388, 38–61. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2017.04.002>.