



# Geochemia izotopów

---

Ewa Mucha  
Fizyka Techniczna  
Semestr VIII

*Datowanie materiałów organicznych  
metodą radiowęglową ze szczególnym  
uwzględnieniem kości i muszli*





## *Datowanie materiałów organicznych.*

---

Celem niniejszego seminarium jest przedstawienie: współczesnych poglądów na dokładność datowań materiałów organicznych, w szczególności kości i muszli, omówienie metodyki datowania stosowanej w gliwickim Laboratorium  $^{14}\text{C}$ , przedstawienie trudności spotykanych podczas pracy oraz sformułowanie ogólnych wymagań jakie powinny być spełnione dla uzyskania poprawnych dat radiowęglowych.

- ✦ Torfy, gytje i mułki
- ✦ Gleby kopalne
- ✦ Efekt rezerwuarowy
- ✦ Nacieki jaskiniowe

- ✦ Osady jeziorne
- ✦ Martwice wapienne
- ✦ Kości
- ✦ Muszle

# Torfy, gytje i mułki

Torfy i gytje detrytusowi zaliczane są do klasycznych materiałów nadających się znakomicie do datowania metodą  $^{14}\text{C}$ . Nieco gorzej jest z mułkami, zwłaszcza przy małej zawartości substancji organicznej w osadzie.

W preparatyce wstępnej wiarygodnym materiałem, nadającym się do pomiaru koncentracji  $^{14}\text{C}$  jest nierozpuszczalna część próbki RES, pozostała po odrzuceniu frakcji rozpuszczalnych w roztworach HCL i NaOH. Masa próbki po odrzuceniu tych frakcji jest z reguły zbyt mała do wykonania pomiaru w warunkach standardowych.



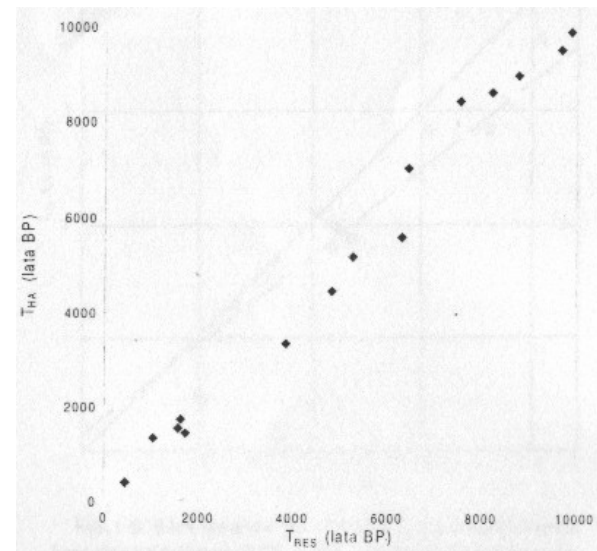
torf



gytja

# Torfy, gytje i mułki

Porównanie wyników datowań dla frakcji NaOH-SOL oraz frakcji RES (huminy) przedstawia nam wykres:



Dodatkowym czynnikiem ograniczającym dokładność datowania osadów w wieku przekraczającym 20 BP w skali konwencjonalnych lat radiowęglowych, są zmiany koncentracji radiowęglu w atmosferze w przeszłości.



## *Wiek BP*

---

Konwencjonalny wiek radiowęglowy datowanej próbki oznaczany jest zwykle skrótami: lat BP, ka BP,  $^{14}\text{C}$  BP lub wprost BP.

Wiek BP oznacza czas, który upłynął od momentu zaprzestania wymiany węgla pomiędzy materią z której została wzięta datowana próbka, a otoczeniem do arbitralnie określonej tzw. chwili obecnej, tj. do roku 1950 AD.



# Gleby kopalne

---

Główne źródła trudności:

- ✦ brak jednoznacznie określonego punktu odniesienia w pomiarze wieku,
- ✦ różny wiek poszczególnych składników gleby,
- ✦ duża możliwość odmłodzenia.

Gleba kopalna przez pewien czas zachowuje się jak układ otwarty ze względu na obieg węgla w przyrodzie, a dopiero od momentu przykrycia warstwy organicznej młodszym osadem zaczyna być układem zamkniętym, do którego mogą być stosowane typowe pojęcia chronometrii radiowęglowej.

Poziomy glebowe można dokładnie datować na podstawie obecnych w glebie węgla drzewnych lub fragmentów drewna. Metodyka ekstrakcji frakcji HCl, NaOH-SOL i RES pozwala na poprawne datowanie autogenicznych holocenijskich gleb kopalnych wytworzonych z piasków eolicznych.

Istotne znaczenie dla dokładności datowania ma:

- ✦ kompletne usunięcie korzeni roślin współczesnych,
- ✦ intensywne ekstrakcja kwasów fulwowych.



## *Efekt rezerwuarowy*

---

Główne trudności spotykane podczas datowania osadów węglanowych metoda  $^{14}\text{C}$  związane są z nieokreślona początkową koncentracją izotopu  $^{14}\text{C}$  w powstającej warstwie osadu. Konwencjonalny wiek radiowęglowy osadów węglanowych wyznaczony metodą radiowęglową, z reguły różni się od wieku rzeczywistego. Powodem jest pewien błąd systematyczny, który jest określany jako „efekt twardej wody” (1959), efekt rezerwuarowy (1977), a czasami jako tzw. wiek pozorny (1988).

Wzór określający konwencjonalny wiek radiowęglowy:  $T_K = 8033 \ln \frac{S_0}{A}$

gdzie:  $S_0$  jest aktywnością wzorca, zaś  $A$  – aktywnością datowanej próbki.

Zgodnie z prawem zaniku promieniotwórczego rzeczywisty wiek próbki  $T$  określony jest równaniem:

$$T = 8033 \ln \frac{A_0}{A}$$

Gdzie  $A_0$  jest aktywnością  $^{14}\text{C}$  w żyjącym organizmie, z którego powstała datowana próbka. W przypadku osadu węglanowego  $A_0$  można traktować jako aktywność izotopu  $^{14}\text{C}$  w powierzchniowej warstwie tworzącego się osadu.





## *Efekt rezerwuarowy*

---

Oznaczając przez  $q$  współczynnik rozcieńczenia izotopu  $^{14}\text{C}$  w badanej próbce, którego miarą jest stosunek aktywności izotopu  $^{14}\text{C}$  w powstającej warstwie do aktywności wzorca

$$q = \frac{A_0}{S_0}, \quad T_K = 8033 \ln \frac{A_0}{qA}$$

czyli

$$T_K = -8033 \ln q + 8033 \ln \frac{A_0}{A}$$

Współczynnik  $q$  wyrażony jest w procentach wzorca aktywności współczesnej biosfery, a jego jednostka to pMC (percent of Modern Carbon).

Konwencjonalny wiek radiowęglowy datowanego osadu może być więc przedstawiony jako suma:

$$T_K = T_R + T$$

$T$  - to rzeczywisty radiowęglowy wiek próbki

$T_R$  - miara wielkości efektu rezerwuarowego - wiek pozorny

$$T_R = -8033 \ln q$$



## *Osady jeziorne*

---

Osady wytrącone w jaskiniach w postaci bardzo różnorodnych form naciekowych uznawane są za najbardziej wiarygodny materiał dla datowania radiowęglowego. Przy małej szybkości sedymentacji nacieków, dużej wilgotności i stabilnych warunkach termicznych, wytrącanie osadu występuje w warunkach równowagi izotopowej, w tym izotopów węgla i tlenu.

Konstrukcja skali czasu dla sedymentacji kolejnych warstw nacieku jest ważnym elementem badań paleoklimatycznych.



Demanovska Jaskyna Slobody





## Osady jeziorne

---

Węgiel występuje w osadach w formie frakcji węglanowej i frakcji organicznej.

Na frakcję węglanową składa się:

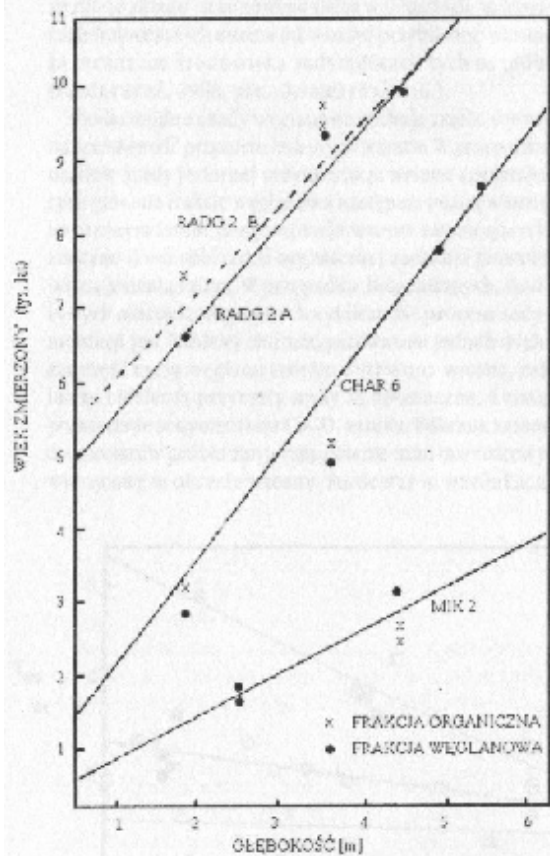
- +  $\text{CaCO}_3$  wytrącony z kwaśnych węglanów rozpuszczonych w wodzie,
- + Szczątki drobnych glonów wapiennych
- + Skorupki słodkowodnych ślimaków i małżów.

Frakcja organiczna pochodzi z osadzenia się szczątków roślin jeziornych nawodnych i podwodnych, szczątków zwierząt, planktonu roślinnego oraz materiału organicznego dostarczonego z lądu przez wiatr i rzeki.

Trudność w określeniu wieku radiowęglowego osadów jeziornych związana jest z dwoma czynnikami:

- + z małą ilością węgla zawartego w osadach pod postacią substancji organicznej,
- + nieokreśloną początkową koncentracją izotopu  $^{14}\text{C}$  w powstającej warstwie osadu.

# Osady jeziorne



Rys. 1.9. Wynik datowania  $^{14}\text{C}$  frakcji węglanowej i organicznej próbek osadów z rdzeni RADG 2 (Jezioro Raduńskie Górne), CHAR 6 (Jezioro Charzykowskie) i MIK 2 (Jezioro Mikołajskie)



## *Martwice wapienne*

---

Warunkiem uzyskania rzeczywistego wieku martwicy jest przede wszystkim autentyczność osadu. Oznacza to, że badany osad powinien być związany genetycznie z miejscem jego powstania oraz nie powinien podlegać dalszym procesom fizykochemicznym:

- + redepozycji, która powoduje zmianę położenia warstwy osadu w profilu
- + diagenzie, która powoduje zmianę w strukturze osadu.

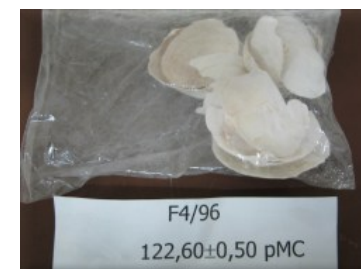
Radiowęglowa skala czasu dla przebiegu sedymentacji w profilach osadów martwic wapiennych jest równocześnie skalą czasu dla zdarzeń klimatycznych, zachodzących w przeszłości.

## *Kości i muszle*

Na możliwość datowania kości i muszli metodą  $^{14}\text{C}$  zwrócono uwagę w początkowym okresie rozwoju chronometrii radiowęglowej. Wówczas jednak wyniki były niezgodne z przewidywaniami opartymi na danych stratygraficznych czy kulturowych, jak i również z wynikami datowań innych podobnych próbek. Rozbieżności te wywołane są przede wszystkim dużą możliwością zanieczyszczeń próbki węglem obcego pochodzenia, a dokładniej mówiąc z trudnościami napotkanymi podczas usuwania tych zanieczyszczeń.

Kości i muszle zawierają węgiel głównie w postaci substancji nieorganicznej.

Wiek kości czy muszli, występujących w stanowiskach archeologicznych, jest z reguły dokładnie związany z datą pobytu grupy ludzkiej, w przeciwieństwie np. do węgla drzewnych czy fragmentów drewnianych zabudowań.





## *Kości – datowanie*

---

- Preparatyka kości metodą Longina, mimo że najprostsza i najmniej pracochłonna, wymaga znacznego czasu i nakładu pracy. Dużym problemem jest otrzymanie odpowiedniej ilości pudru kostnego. Kości kopalne są materiałem bardzo trwałym, mającym jednak pewną elastyczność. Rozdrabnianie na kawałki 5-10 mm wykonuje się ręcznie, a granulację na 0,2 mm uzyskuje się już w młynie wsypując próbkę małymi porcjami. Czas potrzebny na przygotowanie jednej próbki kości to 3-4 dni.
- Do wykonania oznaczenia wieku w warunkach standardowych za pomocą małego licznika proporcjonalnego potrzeba, w przypadku kości o wieku rzędu 1000 lat, około 200 g pudru kostnego. Jednak ze względu na skomplikowany proces obróbki i związane z tym większe niż dla innych typów próbek prawdopodobieństwo zniszczenia próbki wskutek błędu lub awarii masa kości przeznaczonych do datowania powinna przekraczać 400 g.
- Zawartość kolagenu w kościach zależy od ich wieku. Im kość jest starsza, tym jest wymagana większa waga próbki.



## Kości - datowanie

- Głównym źródłem błędów przy datowaniu kości jest zanieczyszczenie próbki kwasami humusowymi oraz węglanami obcego pochodzenia osadzonymi w porach kości.
- Duże znaczenie ma wybór odpowiedniej frakcji odpornej na zanieczyszczenia oraz bezbłędne przeprowadzenie procesu wydzielania tej frakcji ze skomplikowanego układu, jakim jest kość. Najbardziej odpowiednim do datowania składnikiem jest **kolagen**. Nie podlega on wymianie chemicznej ani izotopowej. Istotnym ograniczeniem jest niska zawartość kolagenu w kościach.
- Skład chemiczny współczesnych, odtłuszczonych i wysuszonych kości przedstawia tabela 1.

Tab.1. Skład chemiczny współczesnych kości i skład pierwiastkowy kolagenu

Materia mineralna		
		ok. 80%
Fosforan wapnia		60%
Węglan wapnia		7%
Fosforan magnezu		1%
Sole alkaiczne		1%
Woda		8%
Inne		3%
Materia organiczna		
		ok.20%
Kolagen		18%
Złożone proteiny		1%
Inne		1%
Kolagen		
Węgiel		50%
Tlen		25%
Azot		17,5%
Wodór		6,5%
Siarka		0,5%
Inne		0,5%





## *Kości - Metodyka wydzielenia kolagenu*

---

Głównym źródłem trudności przy wydzieleniu kolagenu z kości kopalnych jest jego nietrwałość. Kolagen jest wrażliwy na działanie podwyższonych temperatur oraz stężonych roztworów kwasów i zasad. Przypadku stosowania preparatyki nie niszczącej kolagenu istnieje ryzyko niecałkowitej eliminacji zanieczyszczeń i odwrotnie, spełnienie wymagania pełnego usunięcia zanieczyszczeń powoduje częściowe straty kolagenu.

Istnieje kilka metod ekstrakcji kolagenu:

- ✦ EDTA,
- ✦ HCL,
- ✦ Haynesa,
- ✦ Longina
- ✦ Kuegera.

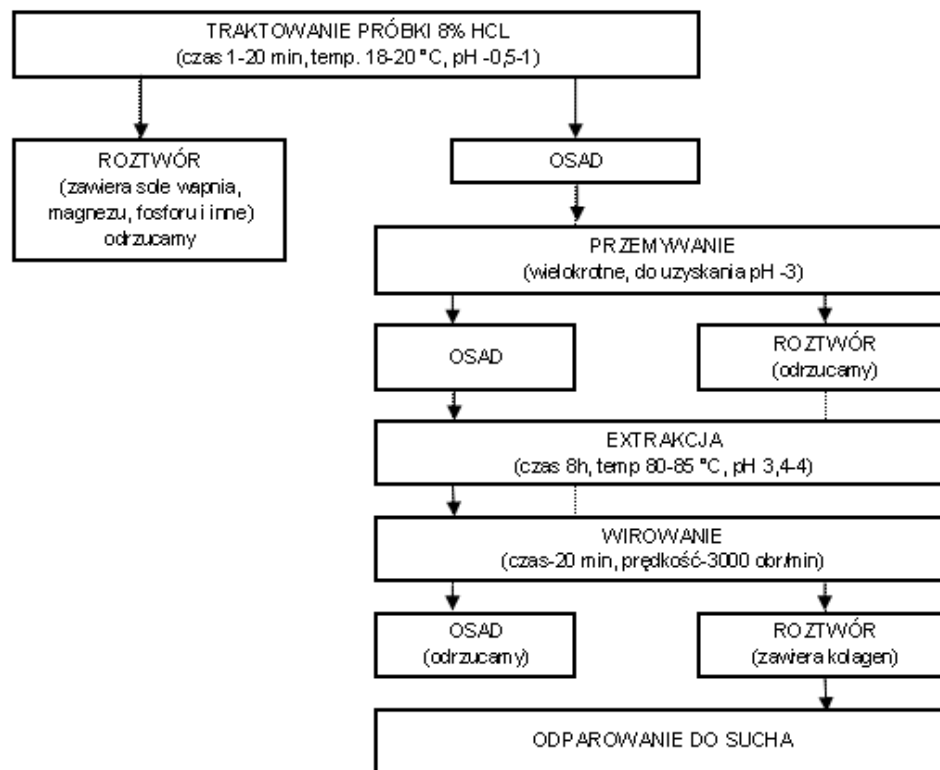
# Kości - Metodyka wydzielenia kolagenu

Etapy preparatyki:

- ✚ dokładne wielokrotne mycie kości,
- ✚ rozdrabnianie ich do granulacji 0,2 mm.
- ✚ Spalanie otrzymanego wysuszonego kolagenu
- ✚ oczyszczanie powstałego CO<sub>2</sub>

Znaczenie mają tu: granulacja, temperatura, odczyn pH, i czas traktowania.

Schemat procesu ekstrakcji kolagenu opisany przez Longina przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Schemat metody Longina (1971) wydzielenia kolagenu z kości kopalnych



## Przykład datowań kości

---

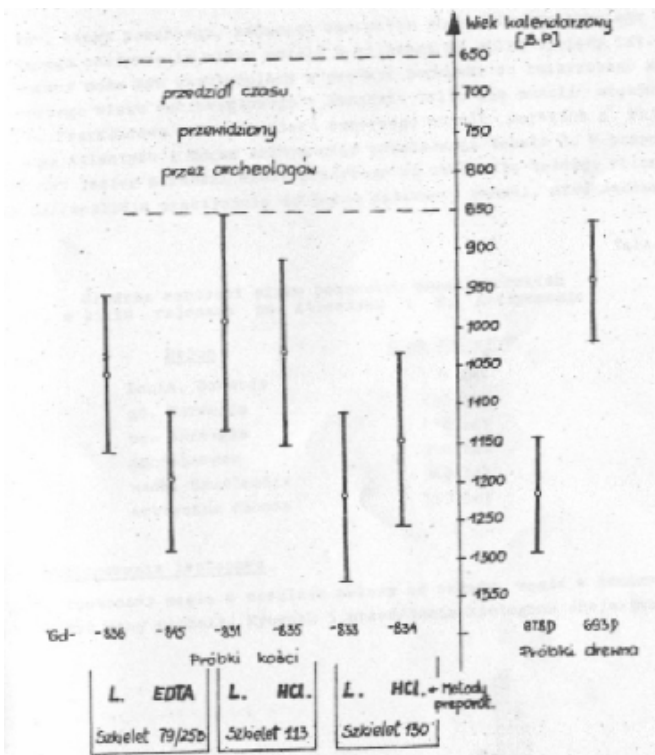
Seria 8 pomiarów wieku próbek z wczesnośredniowiecznego cmentarzyska w Czersku nad Wisłą. Datowano próbki z trzech grobów oraz dwie próbki drewna.

Dla każdej próbki kości ekstrakcje kolagenu przeprowadzone zostały dwiema metodami. Wyniki w postaci konwencjonalnych dat radiowęglowych zestawiono w tabeli poniżej.

<u>Próbka</u>	<u>Numer laboratoryjny</u>	<u>Wiek konwencjonalny BP</u>
Szkielet 79/25B	Gd - 836	1095 ± 70
Szkielet 79/25B	Gd - 845	1215 ± 50
Szkielet 113	Gd - 831	1040 ± 110
Szkielet 113	Gd - 835	1080 ± 90
Szkielet 130	Gd - 833	1240 ± 80
Szkielet 130	Gd - 834	1160 ± 85

## Przykład datowań kości

Wartości wieku z uwzględnieniem nieoznaczoności współczynnika frakcjonowania izotopowego oraz poprawek na zmiany koncentracji  $^{14}\text{C}$  w przeszłości przedstawia rys 2.



# *Datowanie muszli*



Datowanie muszli, podobnie jak kości, stwarza szereg trudności metodycznych jak i interpretacyjnych, wynikających głównie z ich budowy. Zawartość substancji organicznej w muszlach jest tak mała, że do datowania używa się węgla wapnia, stanowiącego około 95% masy muszli.

Podstawowymi trudnościami w datowaniu muszli są:

- ☞ duża podatność na zanieczyszczenie,
- ☞ zaniżenie początkowej koncentracji  $^{14}\text{C}$  w muszlach,
- ☞ frakcjonowanie izotopowe

# *Muszle – zanieczyszczenia*



Eliminacja zanieczyszczenia muszli węglem obcego pochodzenia jest praktycznie nie możliwa, gdyż głównym niebezpieczeństwem jest obecność obcego węgla pod postacią tego samego związku, występującego w tej samej postaci krystalicznej.

Jako kryteria pozwalające stwierdzić, że zanieczyszczenie nie miało miejsca, stosowane są:

- ☞ wykluczenie rekrytalizacji,
- ☞ dobry stan powierzchni muszli,
- ☞ zgodność dat radiowęglowych uzyskanych dla zewnętrznej i wewnętrznej części muszli.



## *Musze - Wiek pozorny*

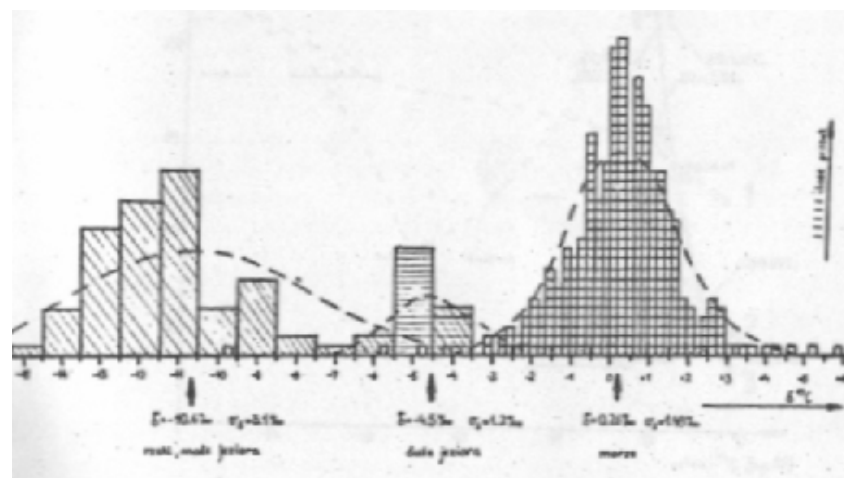
---

Zanizenie koncentracji izotopu  $^{14}\text{C}$  w muszli żyjącego mięczaka w porównaniu ze średnią koncentracją  $^{14}\text{C}$  w żyjącej biosferze, występuje dla wszystkich gatunków morskich i słodkowodnych. Konsekwencją tego jest występowanie tzw. wieku pozornego. Ma on charakter błędu systematycznego i powoduje postarzenie wieku muszli o kilkaset do kilku tysięcy lat. Przykładowe wartości wieku pozornego muszli morskich z rejonu północnego Atlantyku i Morza Arktycznego przedstawia tabela 3.

<b>Rejon</b>	<b>Wiek pozorny</b>
Dania, Szwecja	370 lat
Pd. Norwegia	430 lat
Pn. Norwegia	470 lat
Spitsbergen	510 lat
wsch. Grenlandia	560 lat
Arktyczna Kanada	750 lat

# Musze - Frakcjonowanie izotopowe

- Frakcjonowanie izotopowe to różnicowanie szybkości reakcji chemicznych i procesów fizycznych w zależności od masy izotopu.
- Skład izotopowy węgla w muszlach zależy od składu węgla w środowisku, w którym żył dany osobnik. Rysunek 3 przedstawia histogram obejmujący wartości  $\delta^{13}\text{C}$  zestawione na podstawie danych literaturowych.



Wykres ilustruje fakt istnienia wyraźnych grup wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla muszli mięczaków morskich, rzecznych i jeziornych.



## *Musze - Metodyka datowania*



Wstępna preparatyka muszli polega na usunięciu widocznych zanieczyszczeń oraz segregacji muszli według gatunków i stanu zachowania. Muszle ślimaków przed oczyszczeniem kruszy się. Do dalszej obróbki wybiera się dobrze zachowane całe muszle bądź ich duże fragmenty. Wyzwalanie  $\text{CO}_2$  przeprowadza się przez traktowanie 8%  $\text{HCl}$ , przy czym najpierw usuwa się około 20% masy muszli z wierzchniej warstwy traktując muszle  $\text{HCl}$  przed przyłączeniem próbki do aparatury próżniowej. Jeżeli masa próbki na to pozwala, rozkład muszli dzieli się na dwa etapy, a w rezultacie uzyskuje się dwie porcje  $\text{CO}_2$  z części zewnętrznej i wewnętrznej, wykonuje się również dwa oznaczenia wieku.



## *Przykład datowań muszli morskich*

---

W okresie ostatnich kilku lat wykonano w Laboratorium  $^{14}\text{C}$  w Gliwicach ponad 20 datowań muszli, z których na uwagę zasługują wyniki datowań muszli zebranych na terenach morskich Ziemi Oscara w rejonie Cieśniny Forlandsundet na Spitsbergenie.

Miały one pozwolić na określenie wieku poziomów terasowych i tempa wznoszenia izostatycznego skorupy ziemskiej po ustąpieniu lodowca fazy Billefjorden. Wystąpiła pewna trudność, mianowicie wiele gatunków mięczaków np. *Mya*, *Hiatella* żyje na głębokości do kilku metrów pod powierzchnią wody. Muszle takich gatunków mogą zostać osadzone poniżej aktualnego poziomu morza, w rezultacie dając nie dokładne informacje wielkości wyniesienia izostatycznego. Są również gatunki takie jak *Mytilus*, które żyją w wąskiej strefie pływów i mogą dać dokładne wyniki badań wynurzenia lądu.



# *Mapa Świata - Spitsbergen*

---





## *Przykład datowań muszli morskich*

---

Wyniki datowań przedstawiono w tabeli poniżej:

<b>Próbka</b>	<b>Numer laboratoryjny</b>	<b>Wiek BP konwencjonalny</b>	<b>Wiek BP skorygowany</b>
ZO-1 MYA	Gd - 788	10070 ± 10	9980 ± 120
ZO-1 HIA	Gd - 1254	10150 ± 100	10060 ± 110
ZO-2 MYT	Gd - 1258	9630 ± 100	9540 ± 110
ZO-3NIEB	Gd - 1255	9720 ± 120	9630 ± 130
ZO-3 PERŁ	Gd - 1257	9500 ± 100	9410 ± 110
ZO-4 OUT	Gd - 1244	9990 ± 80	9900 ± 90
ZO-4.IN	Gd - 1234	10090 ± 140	10000 ± 150
ZO-5 MYA	Gd - 789	10220 ± 150	10130 ± 160
ZO-6 OUT	Gd - 787	10260 ± 220	10170 ± 230
ZO-6.IN	Gd - 1253	9810 ± 100	9720 ± 110

Dla wszystkich próbek wykonano analizy rentgenowskie, wyniki ich świadczą, że muszle uległy rekrytalizacji w co najwyżej nie wielkim stopniu.



## *Wnioski :*

---

- ✦ Dokładne datowanie wieku bezwzględnego osadów możliwe jest jedynie na podstawie muszli mięczaków morskich.
- ✦ Do datowania powinny być brane muszle jednego gatunku o dobrze zachowanej powierzchni.
- ✦ Gdy tylko masa próbki na to pozwala, powinna być stosowana procedura usunięcia wierzchniej warstwy muszli oraz datowaniu części pozostałej na podstawie dwóch porcji gazu z części zewnętrznej i wewnętrznej.
- ✦ Masa próbki jaka powinna zostać dostarczona to około 30 g – 100 g. Przy większej masie próbki możemy zastosować inny licznik dający większą dokładność wieku konwencjonalnego.
- ✦ Z analiz dodatkowych istotne jest wykonanie analiz rentgenowskich w celu stwierdzenia lub wykluczenia rekrytalizacji.
- ✦ Pomiar współczynnika  $\delta^{13}\text{C}$  nie jest konieczne, jednak prowadzi on do uściślenia wieku.



## *Podsumowanie*

---

- Datowanie metodą radiowęglową. kopalnych kości i muszli mięczaków przedstawia pewne trudności. Trudności te dotyczą zarówno problemów metodyki pomiarów, jak również i zagadnień interpretacyjnych.
- Kolagen, zawarty w kościach jest jedyna frakcja przydatną do datowania. W gliwickim laboratorium kolagen wytwarzany jest metodą Longina. Metoda ta należy do najprostszych, aczkolwiek jest znacznie bardziej pracochłonna w porównaniu z metodami wstępnej chemicznej obróbki drewna i węgla drzewnych. Minimalna masa kości niezbędna do datowania wynosi około 100 g.
- Datowanie muszli mięczaków wykonuje się na nieorganicznej frakcji –  $\text{CaCO}_3$ . Niektórzy uważają muszle mięczaków słodkowodnych za nie przydatne do datowania metoda  $^{14}\text{C}$  z powodu nieokreślonej wartości ich wieku pozornego. Zalecane jest wykonywanie oznaczenia wieku na części zewnętrznej i wewnętrznej, po uprzednim usunięciu powierzchniowej warstwy muszli metodą trawienia w roztworze kwasu solnego. Niezbędna do datowania minimalna masa muszli o dobrym stanie zachowania wynosi około 30 g.



## *Literatura:*

---

- 1) Geochronometria nr 1, Datowanie  $^{14}\text{C}$  kości i muszli,
- 2) Anna Pazdur, Andrzej Bluszcz, Wojciech Stankowski, Leszek Starkel  
„Geochronologia górnego czwartorzędu Polski”
- 3) Strony internetowe:  
<http://www.carbon14.pl/c14lab/index.htm>  
<http://www.radiocarbon.pl/preprobek.htm>



*Dziękuję za uwagę*

---