P 3659/82

ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ

MATEMATYKA-FIZYKA

Z. 41
GLIWICE
1982

P.3359/82

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 741

MIECZYSŁAW F. PAZDUR

BADANIE DOKŁADNOŚCI DATOWANIA METODĄ ^{14}C PÓŹNOPLEJSTOCEŃSKICH I HOLOCEŃSKICH OSADÓW ORGANOGENICZNYCH

GLIWICE 1982

OPINIODAWCY

Prof. dr hab. Wojciech Stankowski

Doc. dr hab. Andrzej Zastawny

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Wiesław Gabzdyl (redaktor naczelny), *Sławomir Kończak* (redaktor działu), *Elżbieta Stinzing* (sekretarz redakcji)

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Anna Błażkiewicz

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0072-470X

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakł. 180+85 Ark. wyd. 4,43 Ark. druk. 5,125 Papier druk. kl. V 70x100 70 g
Oddano do druku 28.07.1982 Podpis. do druku 6.09.1982 Druk ukończ. we wrześniu 1982
Zam. 738/82 B-24 Cena zł 44,—

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

SPIS TREŚCI

Str.

1. WSTĘP 5
2. PODSTAWY CHRONOMETRII METODĄ ^{14}C 7
   2.1. Podstawowe założenia metody 7
   2.2. Definicja konwencjonalnej radiowęglowej skali czasu 8
   2.3. Metodyka oznaczania wieku 9
   2.4. Główne źródła błędów w chronometrii radiowęglowej 10
      2.4.1. Błędy pochodzenia laboratoryjnego 11
      2.4.2. Błędy wynikające z uproszczonego charakteru podstawowych założeń chronometrii radiowęglowej 13
      2.4.3. Błędy wywołane indywidualnymi własnościami datowanych próbek 15
   2.5. Dyskusja 17
3. DATOWANIA OSADÓW JEZIORNYCH 19
   3.1. Wprowadzenie 19
   3.2. Początkowa koncentracja izotopu ^{14}C w osadach jeziornych .. 19
   3.3. Wiek pozorny osadu jeziornego 22
   3.4. Metodyka datowania osadów jeziornych 25
      3.4.1. Określenie optymalnej wielkości próbki 25
      3.4.2. Preparatyka wstępna próbek 27
      3.4.3. Metodyka wyznaczania wieku pozornego i szybkości sedymentacji osadu 28
   3.5. Przykłady datowania osadów gytji wapiennej z jezior Późnonej Polski 30
   3.6. Dyskusja 34
   3.7. Podsumowanie i wnioski metodyczne 35
4. DATOWANIE GLEB 36
   4.1. Wprowadzenie 36
   4.2. Sformułowanie problemu i metodyka pracy 37
   4.3. Opisy badanych stanowisk i wyniki 39
      4.3.1. Stanowisko Troszyn 39
      4.3.2. Stanowisko Rabsztyn k/Olkusza 42
      4.3.3. Stanowisko Pomorsko 45
      4.3.4. Pojedyncze poziomy gleb kopalnych 47

Str.

4.4. Dyskusja wyników 48
4.5. Podsumowanie i wnioski 52
5. DOKŁADNOŚĆ DATOWANIA TORFÓW, GYTJI I MUŁKÓW 53
5.1. Wstęp. Sformułowanie zagadnienia 53
5.2. Wyniki pomiarów 54
5.3. Dyskusja i wnioski 63
6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW PRACY 65
LITERATURA 66
STRESZCZENIA 73

1. WSTĘP

Dzięki ogromnemu postępowi, jaki dokonał się w ostatnich latach w dziedzinie metodyki i techniki pomiarów radiowęglowych, w większości laboratoriów możliwe jest wyznaczenie koncentracji izotopu ^{14}C w szczątkach organicznych z błędem względnym nie przekraczającym kilku dziesiątych procenta. Oznacza to istotne zmniejszenie błędu laboratoryjnego pomiaru wieku przy jednoczesnym wydłużeniu zasięgu chronometrii radiowęglowej. Typowe błędy przy datowaniu próbek pochodzących z późnego glacjału i holocenu zawierają się w granicach od 40 do 100 lat, zaś maksymalny mierzalny wiek próbek wynosi 40-50 tysięcy lat, a przy zastosowaniu wzbogacenia izotopowego nawet 70 tysięcy lat.

Systematyczne badania podstaw chronometrii radiowęglowej doprowadziły do wykrycia i ilościowego udokumentowania szeregu zjawisk ubocznych, komplikujących interpretację dat radiowęglowych. Do zjawisk tych należą przede wszystkim zmiany koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości oraz frakcjonowanie izotopowe występujące podczas przyswajania węgla przez organizmy żyjące. Błędy wynikające z tych zjawisk mogą być wyeliminowane poprzez wykorzystanie odpowiednich tabel korekcyjnych. Ich całkowita eliminacja jest jednak niemożliwa, a w konsekwencji błąd laboratoryjny pomiaru wieku, wynikający ze statystycznych praw rządzących procesem pomiaru radioaktywności, nie może być uważany za jedyne czy też dominujące źródło niedokładności dat radiowęglowych. Sytuacja taka ma miejsce nawet w przypadku datowania powszechnie uznanych za najbardziej wiarygodne materiałów organicznych, jakimi są drewno, węgle drzewne itp. Jednocześnie potrzeby praktyczne narzucają konieczność datowania osadów organogenicznych, dla których podstawowe założenia chronometrii radiowęglowej są spełnione tylko częściowo. Wymienić tu należy między innymi osady jeziorne, gleby kopalne, węglanowe nacieki jaskiniowe, muszle itd.

Głównym celem pracy jest w miarę możności pełne wyświetlenie zagadnień związanych z dokładnością datowania metodą ^{14}C osadów czwartorzędowych o małej zawartości substancji organicznej i nieokreślonej początkowej koncentracji izotopu ^{14}C, począwszy od analizy procesów geochemicznych i biochemicznych, wpływających na koncentrację izotopu ^{14}C w osadzie, poprzez metodykę pobierania i preparatyki próbek, aż po ocenę możliwej do uzyskania dokładności i próbę sformułowania pełnej metodyki datowania dla rozpatrywanego typu osadu.

W rozdziale drugim przedstawiono w skrócie podstawy chronometrii radiowęglowej oraz dokonano szczegółowej analizy dokładności dat radiowęglowych, poświęcając szczególną uwagę dyskusji błędów wynikających z indywidualnych własności próbek. W rozdziałach trzecim i czwartym przedstawiono zagadnienia dokładności datowania osadów jeziornych oraz holoceńskich gleb kopalnych, wytworzonych z piasków wydmowych. Rozdział piąty poświęcony jest dyskusji błędów występujących przy datowaniu holoceńskich i późnoplejstoceńskich torfów, gytji, mułków organicznych itp.

Praca niniejsza została wykonana jako rozprawa habilitacyjna w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

2. PODSTAWY CHRONOMETRII METODĄ ^{14}C

2.1. Podstawowe założenia metody

Chronometria radiowęglowa, opracowana przez W.F. Libby'ego pod koniec lat czterdziestych (Libby, 1967), opiera się na wykorzystaniu naturalnego promieniotwórczego izotopu węgla ^{14}C, wytwarzanego w górnych warstwach atmosfery podczas reakcji neutronów z jądrami azotu:

$$n + {}^{14}N \longrightarrow {}^{14}C + {}^{1}H \qquad (2.1)$$

Powstałe w tej reakcji atomy ^{14}C reagują z tlenem obecnym w atmosferze, tworząc cząsteczki $^{14}CO_2$ "znakowane" izotopem ^{14}C, które mieszają się z nieaktywnym CO_2, są asymilowane przez rośliny, pochłaniane na powierzchni mórz i oceanów biorąc udział w obiegu węgla w przyrodzie. Każda substancja żyjąca zawiera niewielką domieszkę izotopu ^{14}C, która w czasie życia organizmu jest w przybliżeniu stała, gdyż ubytek ilości ^{14}C, powodowany rozpadem promieniotwórczym, jest kompensowany dopływem świeżego węgla na drodze asymilacji lub przyjmowania pożywienia. W momencie obumarcia organizmu stan równowagi dynamicznej zostaje zakłócony i od tej chwili następuje powolne zmniejszanie się liczby atomów ^{14}C zgodnie z prawem zaniku promieniotwórczego

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} t\right) \qquad (2.2)$$

gdzie:

- t - czas, jaki upłynął od obumarcia organizmu,
- A_0 - początkowa koncentracja izotopu ^{14}C w żyjącym organizmie,
- A - koncentracja izotopu ^{14}C w szczątkach organicznych po czasie t,
- $T_{1/2}$ - czas połowicznego zaniku izotopu ^{14}C.

Po przekształceniu równania (2.2) otrzymuje się czas, jaki upłynął od obumarcia organizmu, czyli wiek badanych szczątków organicznych:

$$T = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{A_0}{A} \qquad (2.3)$$

Wyznaczenie wieku ze wzoru (2.3) wiąże się z przyjęciem trzech podstawowych założeń:

1) koncentracja izotopu ^{14}C jest taka sama we wszystkich składnikach żyjącej biosfery,
2) koncentracja izotopu ^{14}C w atmosferze i żyjącej biosferze nie ulegała zmianom w czasie ostatnich kilkudziesięciu tysięcy lat,
3) po obumarciu organizmu żywego nie zachodziła wymiana węgla między datowanymi szczątkami organicznymi a otoczeniem.

2.2. Definicja konwencjonalnej radiowęglowej skali czasu

Dyskusje problemu unifikacji wyników pomiarów radiowęglowych, odbywające się na kolejnych międzynarodowych konferencjach chronometrii radiowęglowej, doprowadziły do sformułowania pojęcia "konwencjonalnego wieku radiowęglowego" oraz zaleceń zobowiązujących wszystkie laboratoria do podawania wyników datowań w postaci konwencjonalnych dat radiowęglowych wraz z błędem standardowym i numerem laboratoryjnym pomiaru. W myśl przyjętych definicji konwencjonalny wiek radiowęglowy oblicza się ze wzoru:

$$T_K = 8033 \ln \frac{S_o}{A} \qquad (2.4)$$

gdzie A oznacza szybkość zliczeń impulsów wywoływanych promieniowaniem ^{14}C datowanej próbki, S_o oznacza zmierzoną w tych samych warunkach szybkość zliczeń impulsów ^{14}C wzorca "oxalic acid NBS", skorygowaną ze względu na frakcjonowanie izotopowe, zaś współczynnik liczbowy (8033 lata) wynika ze wstawienia za $T_{1/2}$ we wzorze (2.3) tzw. wartości Libby'ego na czas połowicznego zaniku izotopu ^{14}C, wynoszącej 5568 lat. Standardowy błąd laboratoryjny pomiaru wieku określony jest wzorem:

$$T_K = 8033 \sqrt{(\frac{\Delta A}{A})^2 + (\frac{\Delta S_o}{S_o})^2} \qquad (2.5)$$

gdzie ΔA i ΔS_o oznaczają odpowiednio standardowe błędy pomiaru szybkości zliczeń próbki i wzorca.

Za początek konwencjonalnej skali radiowęglowej (rok zerowy) przyjęto umownie 1950 r. n.e. (Stuiver, Polach, 1977).

2.3. Metodyka oznaczania wieku

Na pełny proces wyznaczenia wieku bezwzględnego w laboratorium radiowęglowym składają się cztery podstawowe etapy:

1) preparatyka wstępna próbki,
2) spalanie próbki i oczyszczanie CO_2,
3) pomiar aktywności ^{14}C,
4) analiza statystyczna i obliczenie wieku.

Celem preparatyki wstępnej jest usunięcie wszelkich obcych domieszek, których obecność mogłaby zmienić koncentrację izotopu ^{14}C w datowanym materiale. Po usunięciu zanieczyszczeń makroskopowych (przede wszystkim korzonków roślin współczesnych) próbkę poddaje się sukcesywnemu traktowaniu roztworami kwasu solnego i zasady sodowej w celu usunięcia węglanów oraz kwasów fulwowych i huminowych, przy czym w różnych laboratoriach stosowane są nieco różne stężenia roztworów, temperatury i czasy traktowania. W klasycznej wersji chronometrii radiowęglowej (Libby, 1955, Olson, 1963) do datowania przeznacza się nierozpuszczalną część próbki, jaka pozostaje po traktowaniu roztworami HCL i NaOH. Części rozpuszczalne w HCl i w NaOH odrzucane są jako potencjalnie zanieczyszczone. Różne wersje standardowej preparatyki chemicznej, stosowane dotychczas w Laboratorium ^{14}C w Gliwicach opisane są w oddzielnej publikacji (Pazdur, Pazdur, 1979), natomiast szczegółowe opisy procedur, zastosowanych w niniejszej pracy, zamieszczone są w każdym z następnych rozdziałów.

Proces spalania oraz oczyszczania dwutlenku węgla przebiega podobnie dla wszystkich datowanych próbek (Pazdur et al, 1979a). Głównym celem chemicznego i próżniowego oczyszczania CO_2 jest usunięcie śladowych zanieczyszczeń gazami elektroujemnymi (O_2, para wodna itd.), których obecność istotnie zakłóca pracę licznika proporcjonalnego już przy stężeniach względnych rzędu 10^{-6} (Zastawny, 1972, 1974).
Próbki w postaci CO_2 muszą być po oczyszczeniu przechowywane przez co najmniej 3 tygodnie. Czas ten potrzebny jest dla zaniku promieniotwórczego izotopu ^{222}Rn, który ze względu na zbliżone do CO_2 własności fizykochemiczne nie może być usunięty podczas oczyszczania CO_2.

Pomiar aktywności ^{14}C odbywa się za pomocą licznika proporcjonalnego wypełnionego dokładnie odmierzoną ilością CO_2; pełny cykl pomiarowy każdej próbki składa się z 20-30 stuminutowych pomiarów cząstkowych. Wyniki pomiarów cząstkowych są automatycznie rejestrowane, a następnie podlegają szczegółowej analizie statystycznej, która ma za zadanie zbadanie stabilności pracy aparatury, wykrycie i odrzucenie pomiarów zaburzonych oraz wyznaczenie błędów pomiarowych (Pazdur, Walanus, 1979a). Średnio co 2 tygodnie wykonuje się pomiary tła detektora przy wypełnieniu go dwutlenkiem węgla otrzymanym ze spalania węgla kamiennego, a w nieco większych odstępach czasu prowadzone są pomiary kontrolne wzorców aktywności ^{14}C współ-

czesnej biosfery. Na podstawie wyników tych pomiarów kalibracyjnych określa się długookresową stabilność pracy aparatury pomiarowej oraz aktualne wartości średnie szybkości zliczeń tła i standardu aktywności ^{14}C (Pazdur, 1977, Pazdur, Walanus, 1979 b, c), a następnie ze wzorów (2.4) i (2.5) oblicza się wiek próbki oraz błąd wieku.

2.4. Główne źródła błędów w chronometrii radiowęglowej

Błędy występujące w chronometrii metodą ^{14}C można umownie podzielić, ze względu na ich pochodzenie, na trzy zasadniczo różne grupy; a mianowicie: na błędy laboratoryjne, błędy związane z uproszczonym charakterem podstawowych założeń metody oraz błędy wynikające z indywidualnych właściwości datowanych próbek. Kierując się tym podziałem, w tabeli 2.1 (zaczerpniętej z pracy Polacha, (1976), z modyfikacjami autora (Pazdur, 1980a)) dokonano podsumowania głównych źródeł błędów chronometrii radiowęglowej oraz próby oszacowania wielkości poszczególnych błędów na podstawie doświadczeń zebranych w Laboratorium w Gliwicach oraz analizy najnowszej dostępnej autorowi literatury.

Tablica 2.1

Źródła błędów w pomiarach wieku metodą ^{14}C

Źródło błędu	Wielkość i rodzaj błędu
1	2
1. Czynniki laboratoryjne	
A. Statystyka zliczeń i czynniki aparaturowe	błąd przypadkowy, mniej niż 1% mierzonej szybkości zliczeń, mniej niż 1% mierzonego wieku
B. Błąd odtworzenia wzorca aktywności ^{14}C współczesnej biosfery	mniej niż 40 lat
2. Uproszczony charakter podstawowych założeń metody	
A. okres połowicznego zaniku izotopu ^{14}C	tzw. wartość Libby'ego $T_{1/2}$ = 5568 lat zaniżona o ok. 3%; wiek zaniżony o ok. 3%
B. Frakcjonowanie izotopowe	od +500 lat do -120 lat

cd. tablicy 2.1

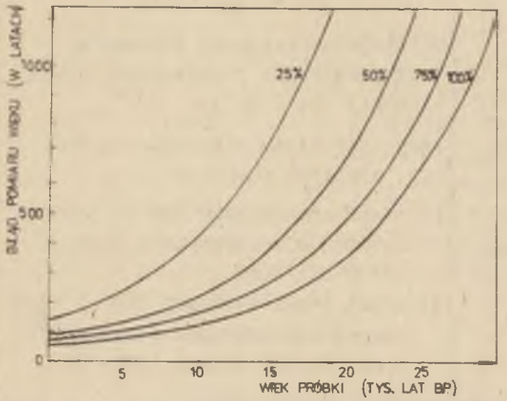
1	2
C. Długookresowe zmiany koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości	a) od -100 lat do +800 lat w przedziale od 0 do 8000 lat B.P. b) mniej niż 2000 lat w przedziale od 8 tys. do 30 tys. lat B.P. c) nieokreślony dla próbek starszych niż 30 tys. lat.
D. Krótkookresowe fluktuacje koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości	a) niejednoznaczność datowania w niektórych przedziałach wieku b) mniej niż $\pm$ 80 lat
E. Różnice początkowej koncentracji izotopu ^{14}C	zawyżenie wieku sięgające do 1600 lat, niekiedy 5000 lat
F. Zakłócenie środowiska naturalnego wywołane działalnością człowieka	a) efekt przemysłowy (po r. 1850); zaniżenie koncentracji izotopu ^{14}C o ok. 2,5% b) efekt bomby atomowej (po r. 1950) wzrost koncentracji izotopu ^{14}C o ok. 100% w latach 1961-1963
3. Indywidualne własności próbek.	
A. Zanieczyszczenie próbek węglem obcego pochodzenia	od -3000 do +3000 lat dla próbek młodszych niż 15 000 lat; dla próbek starszych niż 30 tys. lat spotyka się odmłodzenie o ponad 10 tys. lat
B. Wiek próbki	postarzenie; od kilku do kilkuset lat
C. Związek próbki i datowanego zdarzenia	wielkość błędu nieokreślona, od kilku lat do kilku tysięcy lat
4. Błędy grube (pomyłki)	wielkość błędu nieokreślona

2.4.1. Błędy pochodzenia laboratoryjnego

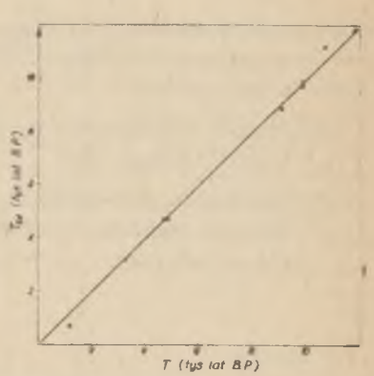
Zgodnie z konwencją, przedstawioną w p. 2.2 (por. Stuiver, Polach (1977)) podawany przez laboratorium radiowęglowe błąd wyznaczenia wieku uwzględnia tylko czynniki laboratoryjne, wynikające ze statystycznego charakteru procesu pomiaru aktywności ^{14}C próbki i wzorców oraz niedokładności aparatury pomiarowej.

Do podstawowych obowiązków laboratorium wykonującego datowanie należy minimalizacja tych błędów i jednoczesna dbałość o poprawne ich oszacowa-

nie. Problemy te były szczegółowo analizowane w pracy doktorskiej autora (Pazdur, 1977) oraz w licznych opracowaniach zespołowych (Pazdur et al, 1974, 1978, 1979a, Pazdur, Walanus, 1979a, b, c, Pazdur 1980a, Walanus, Pazdur, 1980, Zastawny et al, 1974). Najogólniej mówiąc, błąd pomiaru wieku zależy od wieku datowanej próbki oraz od ilości substancji organicznej w próbce. Przewidywane wartości błędu laboratoryjnego wyliczone dla jednego z zestawów pomiarowych aktualnie pracujących w Laboratorium C-14 w Gliwicach przedstawiono na rys. 2.1 w funkcji wieku próbki i ilości CO_2 otrzymanego z próbki.



Rys. 2.1. Błąd laboratoryjny pomiaru wieku w funkcji wieku próbki. Liczby przy poszczególnych krzywych oznaczają ilość CO_2 uzyskaną z próbki wyrażoną w procentach ilości CO_2 wymaganej dla wykonania pomiaru wieku w warunkach standardowych



Rys. 2.2. Wyniki międzylaboratoryjnej kontroli datowań T_{Gd} - wiek zmierzony w Laboratorium ^{14}C Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach, T - wiek wyznaczony w innych laboratoriach

Pomimo prowadzonej w sposób ciągły wszechstronnej kontroli warunków pracy aparatury pomiarowej nie można całkowicie wykluczyć występowania trudnych do uchwycenia błędów systematycznych, wynikających np. ze złej kalibracji liczników pomiarowych, aparatury elektronicznej, zanieczyszczenia wzorców, złej czystości radiochemicznej stosowanych odczynników, niezupełnego usuwania zanieczyszczeń próbek w procesie preparatyki wstępnej itd. Jedynym kryterium pozwalającym na wykrycie i oszacowanie tego typu błędów jest systematyczna międzylaboratoryjna kontrola datowań próbek różnych materiałów organicznych. Wyniki datowań kontrolnych próbek drewna, węgli drzewnych, zwęglonych ziaren i torfu, przeprowadzonych w latach 1978-1981 w ramach wymiany z laboratorami radiowęglowymi w Groningen, Hannowerze i Łodzi, przedstawione w tabeli 2.2 oraz na rys. 2.2, świadczą o poprawności pomiarów i braku zauważalnego błędu systematycznego.

Tabela 2.2

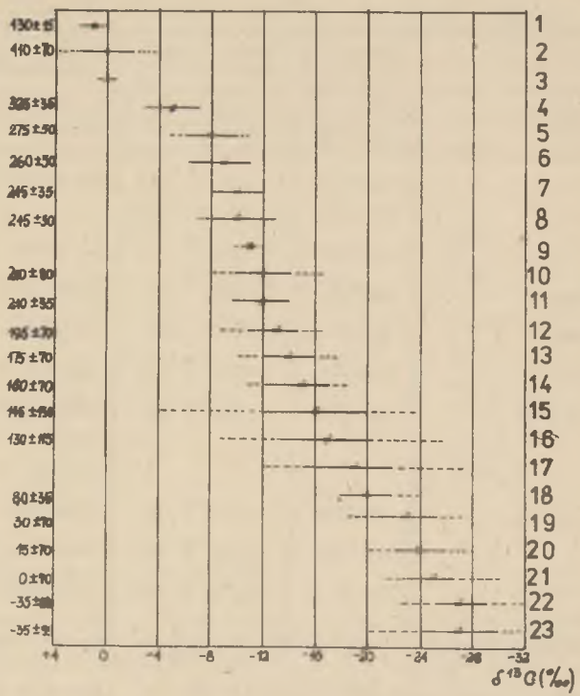
Wyniki międzylaboratoryjnej kontroli datowań

Datowany materiał	Wyniki datowań w Laboratorium Instytutu Fizyki Pol. Śląskiej		Wyniki datowań w innych laboratoriach	
	nr lab.	wiek B.P.	nr lab.	wiek B.P.
Drewno	Gd-558	11 940 ± 120	Hv-6958	11 850 ± 110
	Gd-1003	11 685 ± 105		
Drewno	Gd-559	9 805 ± 105	Hv-6960	9 915 ± 95
Węgle drzewne	Gd-567	3 190 ± 45	GrN-5250	3 235 ± 35
Węgle drzewne	Gd-1044	8 870 ± 95	R-5590	9 105 ± 105
Węgle drzewne	Gd-693	5 990 ± 60	Bln-2335	6 075 ± 50
Zwęglone ziarna	Gd-574	4 720 ± 55	GrN-5045	4 710 ± 40
			M-1846	4 860 ± 200
			Lod-1	4 670 ± 380
Zwęglone ziarna	Gd-560	685 ± 55	Hv-9105	1 230 ± 65
Torf	Gd-548	9 865 ± 105	Hv-9104	9 855 ± 315
Torf	Gd-541	11 190 ± 175	GrN-8890	10 710 ± 150

2.4.2. Błędy wynikające z uproszczonego charakteru podstawowych założeń chronometrii radiowęglowej

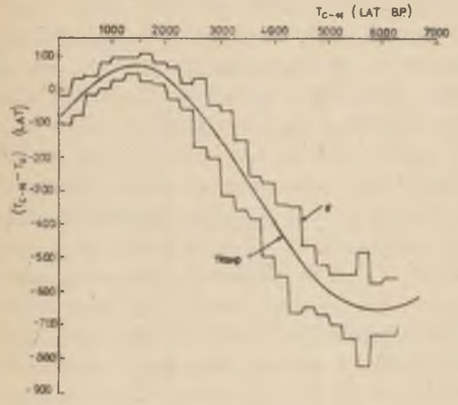
Błędy zaliczane do tej grupy, wymienione szczegółowo w tab. 2.1, wywoływane są dużym zespołem procesów geochemicznych, klimatycznych, astrofizycznych i biochemicznych. Procesy te i ich konsekwencje dla chronometrii radiowęglowej były szerzej omawiane w oddzielnej pracy (Pazdur, 1980 a, b), dlatego w tym miejscu zostaną przedstawione jedynie fakty najistotniejsze dla interpretacji datowań próbek geologicznych.

Uwzględnienie poprawnej wartości okresu połowicznego zaniku izotopu ^{14}C wymaga przemnożenia konwencjonalnego wieku radiowęglowego przez czynnik 1,03. Całkowite wyeliminowanie błędów wywoływanych zjawiskiem frakcjonowania izotopowego możliwe jest pod warunkiem wykonania pomiarów współczynnika $\delta^{13}C$ (Craig, 1957, 1961). Błędy te można uwzględnić w sposób przybliżony bez konieczności pomiarów współczynnika $\delta^{13}C$ na spektrometrze masowym, korzystając z zestawienia H.A. Polacha (Polach, 1976, Stuiver, Polach, 1977), przedstawionego na rys. 2.3. Dla większości typowych próbek organicznych (drewno, węgle drzewne, torf, szczątki wyższych roślin lądowych strefy umiarkowanej) odpowiednie poprawki nie są duże i w zasadzie



Rys. 2.3. Błędy wywoływane zjawiskiem naturalnego frakcjonowania izotopów węgla (wg Polacha, 1976). Na osi poziomej zaznaczono wartości współczynnika $\delta^{13}C$. Odcinki zaznaczone linią ciągłą przedstawiają średni rozrzut wartości $\delta^{13}C$ w poszczególnych typach substancji zawierających węgiel, przedłużenia linią przerywaną - maksymalny zakres spotykanych w przyrodzie wartości $\delta^{13}C$. Po lewej stronie rysunku zaznaczono średnie wartości błędu wieku oraz średnie przedziały ich zmienności

1 - HCO_3^- rozpuszczone w wodzie morskiej; 2 - $CO_3^=$ rozpuszczone w wodzie morskiej; 3 - wzorzec PDB; 4 - CO_2 zawarty w glebie; 5 - nacieki jaskiniowe; 6 - atmosferyczny CO_2; 7 - apatyt (kości); 8 - ziarna prosa i kukurydzy; 9 - wzorzec ANU Sucrose; 10 - rośliny morskie (podwodne); 11 - HCO_3^- rozpuszczony w wodach śródlądowych; 12 - trawy strefy pustynnej, papirus; 13 - słoma, len; 14 - organizmy morskie; 15 - rośliny słodkowodne (zanurzone); 16 - sukkulenty (kaktus, ananas, itp.); 17 - wzorzec Oxalic Acid NBS; 18 - kolagen (kości), celuloza; 19 - ziarna (pszenica, ryż, owies, itp.); 20 - drewno kopalne; 21 - drewno współczesne; 22 - liście drzew; 23 - torfy, humus



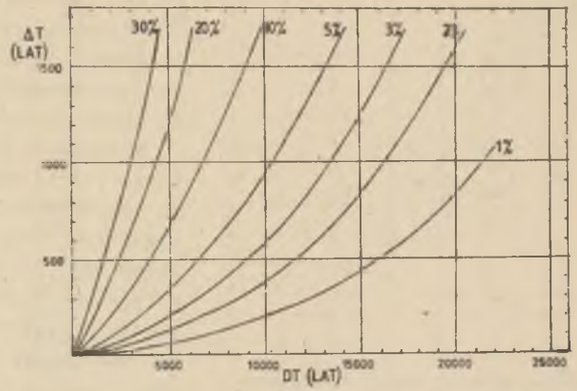
Rys. 2.4. Różnice między konwencjonalnym wiekiem radiowęglowym a wiekiem rzeczywistym wywoływane zmianami koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości (wg Damona et al, 1973)

mogą być pominięte, zwłaszcza dla próbek pochodzących z plejstocenu. Poprawki wynikające z dłuookresowych zmian koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości zostały dotychczas wyznaczone tylko dla przedziału czasu obejmującego ostatnie 7000 lat.

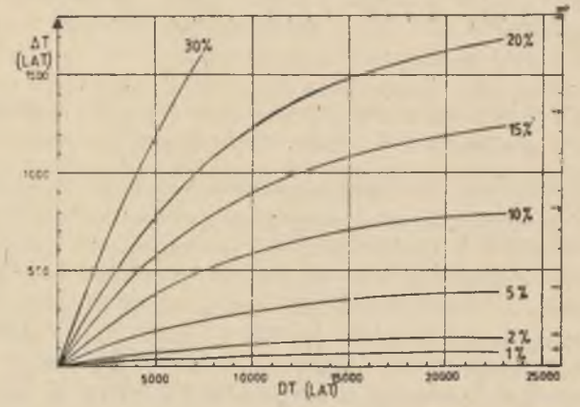
Wyznaczoną przez Damona et al (1973) krzywą korekcyjną przedstawia rys. 2.4. Krótkookresowe fluktuacje koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości są źródłem istotnych błędów jedynie przy datowaniu materiałów "krótkożyciowych", takich jak nasiona, szczątki ubioru itp., spotykanych często na stanowiskach archeologicznych, lecz stosunkowo rzadko występujących w profilach geologicznych. Eliminacji błędów wywoływanych różnicami początkowej koncentracji izotopu ^{14}C poświęcony jest następny rozdział niniejszej pracy. Efekt przemysłowy i efekt bomby atomowej (punkt 2.F w tab. 2.1), występują współcześnie i nie mają istotnego znaczenia przy datowaniach geologicznych.

2.4.3. Błędy wywoływane indywidualnymi własnościami datowanych próbek

Błędy zaliczane do tej grupy są najtrudniejsze do wykrycia i wyeliminowania, lub przynajmniej oszacowania ze względu na dużą różnorodność procesów biochemicznych i geochemicznych, towarzyszących powstawaniu osadu i zachodzących w mniejszym stopniu również po uformowaniu się osadu. Wpływ zanieczyszczenia próbek substancjami organicznymi obcego pochodzenia jest łatwy do teoretycznego wyznaczenia; aby wyliczyć błąd, powodowany zanieczyszczeniem, wystarczy znać procentową ilość węgla obcego pochodzenia w datowanej próbce oraz różnice wieku między materiałem próbki a materiałem domieszki. Wyniki takich obliczeń przedstawiono na rysunkach 2.5 i 2.6 (Olsson, 1974). W praktyce oba wyżej wymienione parametry są nieznane i raczej niemożliwe do wyznaczenia, a jedyną drogą eliminacji błędów powodowanych zanieczyszczeniem jest odpowiednia mechaniczna i chemiczna preparatyka próbek. Ostatnie dwa rodzaje błędów związane są z tym, iż z pomiaru koncentracji izotopu ^{14}C w próbce otrzymuje się czas, jaki upłynął od obumarcia organizmu, a nie od momentu umieszczenia szczątków organicz-



Rys. 2.5. Błąd pomiaru wieku wywoływany zanieczyszczeniem próbki młodszym materiałem obcego pochodzenia w funkcji różnicy wieku między próbką a materiałem domieszki dla różnych procentowych zawartości domieszki (wg Olsson, 1974)



Rys. 2.6. Błąd pomiaru wieku wywoływany zanieczyszczeniem próbki starszym materiałem obcego pochodzenia w funkcji różnicy wieku między próbką a materiałem domieszki dla różnych procentowych zawartości domieszki (wg Olsson, 1974)

nych w danej sekwencji osadów. Pod pojęciem błędu wynikającego z wieku próbki rozumie się fakt, że wiele rodzajów próbek organicznych, nawet strukturalnie jednorodnych, składa się z materii organicznej narastającej w ciągu pewnego, nieraz znacznego, przedziału czasu. Przy datowaniu otrzymuje się pewnego rodzaju średnią, postarzoną w stosunku do momentu zakończenia procesu akumulacji substancji organicznej. Postarzenie może wynosić od kilku do kilkuset lat i zależy od położenia dobranej do datowania próbki w sekwencji materii organicznej. Klasycznym przykładem tego efektu jest datowanie na podstawie pni drzew, gdzie różnica w latach między datami radiowęglowymi dla próbek pochodzących z zewnętrznej i centralnej części pnia równa jest (w przybliżeniu) liczbie słoi rocznych przyrostów.

Związek między datowaną próbką a odpowiadającym jej zdarzeniem geologicznym musi być zawsze przedmiotem szczególnej uwagi jako potencjalne źródło znacznych błędów. Najprostszym przykładem może tu być datowanie redeponowanych szczątków drewna z osadów rzecznych. Na przykład w serii najmłodszych osadów okrywających na stanowisku Grabiny-Latoszyn otrzymano dla węgli drzewnych datę Gd-1014: 105 ± 45 B.P., a dla obtoczonego kawałka drewna: Gd-597: 7990 ± 115 B.P. (Awsiuk et al, 1980).

2.5. Dyskusja

Przeprowadzona dyskusja błędów związanych z indywidualnymi własnościami próbek opiera się na wyidealizowanym i umownym wyróżnieniu trzech grup zjawisk, wymienionych w tab. 2.1 (p. 3A, B, C).

W praktyce zjawiska te często występują jednocześnie i niekiedy ich rozróżnienie jest trudne lub nawet niemożliwe przed wykonaniem datowań i dopiero po otrzymaniu wyraźnie niezgodnych dat radiowęglowych można przystąpić do analizowania przyczyn niezgodności i poszukiwania sposobu otrzymania dat obciążonych najmniejszym błędem. Jako szczególnie ciekawy przykład przytoczyć można datowania osadów organicznych z profilu Wisłoujście 1. Do datowania przekazano dwie próbki z głębokości 7,0 - 7,1 m oraz 9,0 - 9,3 m. Obie próbki składały się z okruchów bursztynu (zanieczyszczenie pochodzenia trzeciorzędowego!), kawałków drewna różnej wielkości i drobnego detrytusu roślinnego. Pomiary wieku wykonane dla fragmentów drewna wydzielonych z próbek dały wyniki: dla głębokości 7 m: Gd-1042: 2380 ± 55 B.P., i dla głębokości 9 m: Gd-608: 6435 ± 85 B.P. Ponieważ druga z dat (6435 B.P.) okazała się znacznie starsza od przewidywań geologicznych, wykonano dodatkowe pomiary wieku, tym razem dla drobnych szczątków roślinnych, co wymagało szczególnie troskliwego oddzielenia drobnych okruchów bursztynu, które mogły powodować postarzenie zmierzonego wieku radiowęglowego dla tej frakcji próbki.

Po wykonaniu pomiarów otrzymano dla głębokości 7 m datę Gd-638; 3555 ± 65 B.P., a dla głębokości 9 m datę Gd-639; 3860 ± 75 B.P. W rozpatrywanym przypadku nie występują żadne efekty mogące zaniżyć wiek próbki (np. przerosty współczesnych korzeni), dlatego też jako najbardziej zbliżone do rzeczywistych należy traktować daty najmłodsze. Datę Gd-638; 3555 ± 65 B.P. dla drobnych szczątków roślinnych należy traktować jako postarzoną; źródłem postarzenia mogą być albo najdrobniejsze okruchy bursztynu, które nie zostały usunięte całkowicie przed datowaniem, albo nieodróżnialne od właściwej próbki drobne szczątki roślinne o znacznie większym wieku.

Powyższy przykład wykazuje w dobitny sposób sztuczność wprowadzonego w p. 2.4.3 podziału. Pomimo sztuczności podział ten jest ważny, gdyż sugeruje on pewną metodykę postępowania, zmierzającą do uzyskania poprawnych dat radiowęglowych. Podstawowym elementem tej metodyki jest usunięcie widocznych lub przypuszczalnie występujących zanieczyszczeń materiałem obcego pochodzenia oraz w przypadku próbek o wyraźnie niejednorodnym składzie - wydzielenie odpowiednich frakcji. Uzyskane daty radiowęglowe powinny być analizowane pod względem ich zgodności ze stratygrafią, danymi geologicznymi, paleobotanicznymi itd. Szczególnie ważne wydaje się wypracowanie obiektywnych i w miarę możności uniwersalnych kryteriów oceny poprawności dat radiowęglowych, uniwersalnych, przynajmniej w odniesieniu do pewnych typów próbek organicznych.

3. DATOWANIE OSADÓW JEZIORNYCH

3.1. Wprowadzenie

Główne trudności napotykane podczas datowania osadów jeziornych metodą ^{14}C związane są z dwoma czynnikami, a mianowicie: z małą ilością węgla zawartego w osadzie pod postacią substancji organicznej oraz z nieokreśloną początkową koncentracją izotopu ^{14}C w powstającej warstwie osadu. Wiek osadów jeziornych, wyznaczony metodą radiowęglową, z reguły różni się znacznie od wieku rzeczywistego. Efekt ten został zaobserwowany już w początkowym okresie rozwoju chronometrii radiowęglowej i jest określany jako "efekt twardej wody" (ang. "hard - water effect", Blau et al, 1953, Broecker, Walton, 1959, Donner et al, 1971, Olsson, 1974) lub jako "efekt rezerwuarowy" (and. reservoir effect, Polach, 1976, Stuiver, Polach, 1977).

Węgiel występuje w osadzie w formie frakcji węglanowej i frakcji organicznej. Na frakcję węglanową składa się: $CaCO_3$ wytrącony z kwaśnych węglanów rozpuszczony w wodzie, szczątki drobnych glonów wapiennych oraz skorupki słodkowodnych ślimaków i małżów. Frakcja organiczna pochodzi z osadzenia się szczątków roślin jeziornych nawodnych i podwodnych, planktonu roślinnego oraz materiału organicznego dostarczonego z lądu przez wiatr i rzeki. Z kolei we frakcji organicznej osadu można jeszcze wyróżnić koloidalne produkty humusowe pochodzące z rozkładu materii organicznej, rozpuszczalne podczas traktowania zasadą sodową (frakcja NaOH- SOL) oraz nierozłożone szczątki roślinne, nierozpuszczalne podczas traktowania kwasem i zasadą (frakcja RES). Wymienione wyżej frakcje osadu potencjalnie nadają się do datowania metodą ^{14}C. Z reguły przy braku dostatecznej ilości materiału do datowania używa się frakcji węglanowej lub frakcji organicznej bez rozdzielania na frakcje NaOH-SOL i RES.

3.2. Początkowa koncentracja izotopu ^{14}C w osadach jeziornych

Z obszernego materiału doświadczalnego, zgromadzonego przez wielu autorów zajmujących się zagadnieniem zastosowania metody ^{14}C do określania wieku i pochodzenia wód lądowych, wynika, że koncentracja izotopu ^{14}C w kwaśnych węglanach wód powierzchniowych zmienia się w szerokich granicach, od 50% do 100% koncentracji ^{14}C w żyjącej biosferze. Najczęściej spotykane wartości leżą w przedziale od 85% do 90% (Münnich, 1957, 1959; Münnich, Vogel, 1959, Vogel, 1959, Brinkman et al, 1959, 1960, Ingerson, Pearson,

Tabela 3.1

Wartości koncentracji ^{14}C w równocześnie pobieranych próbkach roślin lądowych i wodnych

Data pobrania próbek	Roślinność lądowa			Roślinność wodna				autor
	nazwa próbki	nr lab.	Δ_1 [‰]	nazwa próbki	nr lab.	Δ_2 [‰]	Δ_1 i Δ_2	
	liście, gałązki i kłącze	Kal-136	754 ± 19	Potamogeton sp.*)	Kal - 134	159 ± 13	595	Donner et al (1971)
VI.1966	Carex elata	U-651	700 ± 13	rośliny zanurzone, niezident. rośliny podwodne, niezid. Characeae Characeae Algae	U-2083 U-2072 U-652 U-2068 U-2118	556 ± 12 579 ± 12 457 ± 9 406 ± 12 341 ± 10	144 121 243 294 359	Olsson et al (1969)
II.1969	Atmosferyczny CO_2	KI-326	547.1 ± 7	P.pectinatus Chara sp. P.perfoliatus	KI-323 KI-322 KI-324	218.5 ± 8 218.2 ± 8 211.5 ± 8	328.6 328.9 335.6	Erlenkeuser, Willkomm (1971, 1973)
II.1974	Carex sp. Carex elata Carex sp. Carex sp.	Lu-1012 Lu-1016 Lu-1010 Lu-1014	426.3 ± 6.6 425.8 ± 6.6 426.8 ± 6.5 425.3 ± 6.6	M. spicatum E. canadensis M. alterniflorum	Lu-1011 Lu-1015 Lu-1009	297.8 ± 6.7 287.9 ± 6.2 153.2 ± 6.0	128.2 138.1 272.8	Håkansson (1977, 1979)
X.1974	Carex sp.	Lu-1027	415.9 ± 6.5	Sium sp. Ceratophyllum sp.	Lu-1019 Lu-1026	283.4 ± 6.4 287.4 ± 6.4	132.5 128.5	Håkansson (1977, 1979)
II.1975	Molinia caerulea	Lu-1182	388.8 ± 6.5	E. canadensis E. canadensis P. perfoliatus M. spicatum M. alterniflorum M. alterniflorum	Lu-1184 Lu-1187 Lu-1186 Lu-1185 Lu-1181 Lu-1183	264.9 ± 6.5 260.3 ± 7.1 263.9 ± 6.2 284.7 ± 6.3 270.4 ± 6.3 123.4 ± 5.8	123.9 128.5 125.8 104.1 118.4 265.4	Håkansson (1977, 1979)
X.1975	Carex sp. Juncus sp.	Lu-1179 Lu-1180	393.1 ± 6.8 390.2 ± 6.5	Ceratophyllum sp.	Lu-1178	255.9 ± 6.2	135.8	Håkansson (1977, 1979)

P - Potamogeton; M-Myriophyllum, E-Elodea; *) P.pusillus L., P.obtusifolius M., P.alpinus Balb., P.praelongus Wulf

1964, Pearson, Hanshaw, 1970, Geyh, 1972, Wendt et al, 1967, Willkomm, Erlenkeuser, 1973, Wigley, 1976). Procesy geochemiczne wyznaczające stan równowagi w układzie woda - CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} - $CaCO_3$ - Ca^{2+} i prowadzące do określonej koncentracji izotopu ^{14}C w kwaśnych węglanach rozpuszczalnych w wodzie oraz w wytrąconym osadzie $CaCO_3$ badali m.in. Broecker i Walton (1967), Vogel (1960), Wendt et al (1967) i inni. Mook i Vogel (1968) wykazali, że również skład izotopowy muszli mięczaków słodkowodnych określony jest warunkami równowagi z kwaśnymi węglanami rozpuszczonymi w wodzie. Ponieważ stwierdzenie takie winno być słuszne także dla niższych organizmów żywych, wytwarzających struktury zawierające węglan wapnia, można przyjąć, że początkowa koncentracja izotopu ^{14}C frakcji węglanowej osadu jeziornego pokrywa się z koncentracją izotopu ^{14}C w kwaśnych węglanach.

Bardziej skomplikowana geneza frakcji organicznej osadu jeziornego uniemożliwia sformułowanie bezpośrednich zależności między koncentracją izotopu ^{14}C w powstającej warstwie osadu i kwaśnych węglanach rozpuszczonych w wodzie. Pomiary aktywności ^{14}C we współcześnie żyjących roślinach wodnych i lądowych, wykonywane w wielu laboratoriach, wykazują znacznie niższą zawartość izotopu ^{14}C w roślinach podwodnych w porównaniu z roślinnością lądową. W tabeli 3.1 zestawiono wyniki pomiarów koncentracji ^{14}C w równocześnie pobieranybh próbkach roślin lądowych i podwodnych.

Zmierzone koncentrmcje izotopu ^{14}C przedstawione są w postaci wartości współczynnika Δ , oznaczającego w promilach różnicę między aktywnością ^{14}C próbki i wzorca "NBS oxalic acid". Podane w ostatniej kolumnie tabeli 3.1 różnice współczynników Δ dla roślin lądowych i wodnych świadczą o znacznym zmniejszeniu koncentracji izotopu ^{14}C w żyjących roślinach wodnych, wykazując ponadto duży rozrzut dla próbek pobieranych w tym samym czasie w różnych zbiornikach wodnych. Bardziej szczegółowe badania zróżnicowania koncentracji ^{14}C przeprowadzili Erlenkeuser i Willkomm (1971, 1973), na przykładzie jeziora Ploner See. Otrzymane przez nich wartości przedstawia tabela 3.2. Jak można łatwo zauważyć, najniższą koncentrację ^{14}C zaobserwowano w kwaśnych węglanach rozpuszczonych w wodzie, zbliżone - chociaż nieco większe wartości Δ stwierdzono dla roślin podwodnych (Potamogeton i Chara), natomiast gatunek nawodny Nuphar luteum ma koncentrację izotopu ^{14}C praktycznie identyczną z koncentracją ^{14}C w atmosferycznym dwutlenku węgla. Podobne prawidłowości występują również dla wartości współczynnika frakcjonowania izotopowego $\delta^{13}C$. Z porównania wartości Δ i $\delta^{13}C$ dla próbek organicznych oraz wody, pobieranych w 1969 r. i 1971 r., wynika, że niewielka różnica tych współczynników nie jest powodowana błędami pomiarowymi, lecz ma istotne znaczenie. Różnica ta może być interpretowana jako wynik przyswajania przez rośliny podwodne niewielkich ilości atmosferycznego CO_2. Uogólniając przedstawione w tabelach 3.1 i 3.2 wyniki, można stwierdzić, że koncentracja izotopu ^{14}C w roślinach podwodnych (Potamogeton, Chara, Myriophyllum) jest zawsze niższa niż koncentra-

Tabela 3.2

Wyniki pomiarów koncentracji ^{14}C w próbkach z jeziora Ploner See (wg Willkomma i Erlenkeusera (1971, 1973)

Nr lab.	Próbka	Δ [‰]	$\delta^{13}C$ [‰]	Data pobrania
KI-326	Atmosferyczny CO_2	547.1 ± 7	- 21.5	XI.1969
KI-325	Nuphar luteum	530.2 ± 8	- 25.4	-"-
KI-323	Potamogeton pectinatus	218.5 ± 8	- 18.7	-"-
KI-322	Chara sp.	218.2 ± 8	- 21.0	-"-
KI-324	Potamogeton perfoliatus	211.5 ± 8	- 18.7	-"-
KI-321.01	Woda powierzchniowa	199.6 ± 7	- 8.3	-"-
KI-321.02	Woda powierzchniowa	176.8 ± 7	- 7.3	-"-
KI-320	Woda z głęb. 30 m	210.3 ± 7	-10.3	-"-
KI-318.01	Osad, głęb. 0 do 2,5 cm			
	frakcja organiczna	77.1 ± 7	-28.3	
	frakcja nieorganiczna	-111.6 ± 12	- 0.6	
KI-487	Rośliny wodne, niezident.	195.4 ± 7	- 14.1	IX. 1971
KI-486	Woda z głęb. 4 m	157.7 ± 7	- 3,8	-"-
KI-485	Woda z głęb. 26.5 m	168.9 ± 7	- 7.6	-"-

cja ^{14}C w atmosferycznym CO_2 i w roślinności nawodnej oraz lądowej i jest zbliżona do koncentracji izotopu ^{14}C w kwaśnych węglanach rozpuszczonych w wodzie. Ponieważ w skład frakcji organicznej osadu jeziornego wchodzą, w różnych proporcjach, szczątki roślin podwodnych, nawodnych i lądowych, zatem można przewidywać, że początkowa koncentracja izotopu ^{14}C we frakcji organicznej powstającej warstwy osadu jeziornego będzie niższa niż w równocześnie żyjącej roślinności lądowej, jednak nie mniejsza niż koncentracja izotopu ^{14}C w kwaśnych węglanach rozpuszczonych w wodzie.

3.3. Wiek pozorny osadu jeziornego

Podstawowym pojęciem chronometrii radiowęglowej jest tzw. konwencjonalny wiek radiowęglowy (KWR), którego definicja została szczegółowo omówiona w rozdz. 2. Zdefiniowany jest on wzorem:

$$T_K = 8033 \ln \frac{S_o}{A}, \qquad (3.1)$$

gdzie: S_o jest aktywnością wzorca, zaś A aktywnością datowanej próbki. Zgodnie z prawem zaniku promieniotwórczego rzeczywisty wiek próbki T określony jest równaniem:

$$T = 8033 \ln \frac{A_o}{A}, \qquad (3.2)$$

gdzie: A_o jest aktywnością ^{14}C w żyjącym organizmie, z którego powstała datowana próbka. W przypadku osadu jeziornego A_o należy traktować jako aktywność izotopu ^{14}C w powierzchniowej warstwie tworzącego się osadu (ewentualnie we frakcji węglanowej lub organicznej osadu w momencie jego odłożenia). Jako $_k$aktywność wzorca w chronometrii radiowęglowej przyjęto aktywność żyjącego drewna, która praktycznie pokrywa się ze średnią aktywnością ^{14}C żyjącej roślinności lądowej. Z przeprowadzonej powyżej dyskusji i przytoczonych wyników pomiarów wynika, że w przypadku osadów jeziornych A_o jest zawsze mniejsze niż S_o. W konsekwencji wiek osadu, wyznaczony ze wzoru (3.1) będzie zawsze większy od wieku rzeczywistego.

Oznaczając przez α stosunek aktywności izotopu ^{14}C w powstającej warstwie osadu do aktywności wzorca

$$\alpha = \frac{A_o}{S_o} \qquad (3.3)$$

otrzymuje się, że:

$$T_K = 8033 \ln \frac{A_o}{\alpha A} \qquad (3.4)$$

czyli

$$T_K = - 8033 \ln \alpha + 8033 \ln \frac{A_o}{A} \qquad (3.5)$$

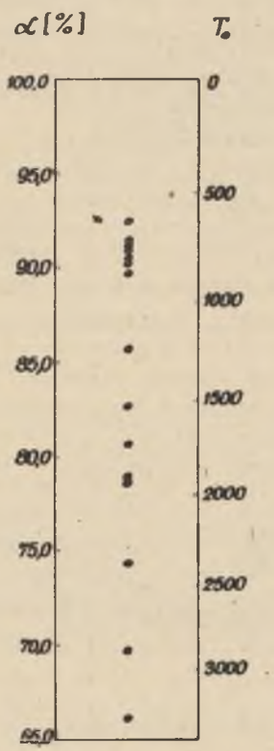
Konwencjonalny wiek radiowęglowy datowanego osadu może być więc przedstawiony jako suma

$$T_K = T_o + T \qquad (3.6)$$

gdzie T jest rzeczywistym wiekiem próbki, zaś

$$T_o = - 8033 \ln \alpha \qquad (3.7)$$

jest tzw. wiekiem pozornym. Ponieważ w wyniku pomiaru wieku otrzymuje się konwencjonalny wiek radiowęglowy, wyznaczenie wartości α lub wieku pozornego T_o ma podstawowe znaczenie przy datowaniu osadów jeziornych. Ze względu na skażenie współczesnej biosfery wskutek gwałtownie wzrastającej emisji nieaktywnego CO_2 pochodzącego ze spalania węgla kamiennego i paliw płynnych (efekt Suessa), a przede wszystkim wskutek wprowadzenia do atmosfery dużych ilości izotopu ^{14}C wytworzonego podczas próbnych wybuchów jądrowych i termojądrowych niemożliwe jest wyznaczenie wieku pozornego poprzez wykonanie pomiaru aktywności ^{14}C w powierzchniowej warstwie osadu. Przy takim postępowaniu dodatkowym źródłem błędów byłoby zaburzenie warstwy powierzchniowej i jej przemieszanie z warstwami starszymi, wywołane obecnością fauny dennej (zob. np. Berger, Johnson, 1978).



Rys. 3.1. Wartości współczynnika α oraz wieku pozornego T_o wyznaczone na podstawie danych z tabel 3.1 i 3.2

Z pewnym przybliżeniem można oszacować wiek pozorny frakcji węglanowej osadu oraz poszczególnych składników frakcji organicznej na podstawie pomiarów koncentracji izotopu ^{14}C we współcześnie żyjących roślinach wodnych i lądowych z bezpośredniego otoczenia zbiornika oraz w kwaśnych węglanach rozpuszczonych w wodzie i w atmosferycznym CO_2. Oszacowania takie nie mają jednak znaczenia praktycznego, gdyż w przypadku frakcji organicznej wiek pozorny T_o determinowany jest, oprócz współczynnika α, także wagowymi udziałami roślinności podwodnej, nawodnej i lądowej, które są z reguły nieznane. W przypadku frakcji węglanowej głównym źródłem błędu w tego typu obliczeniach jest wynoszące kilka lat opóźnienie w dochodzeniu do stanu równowagi izotopowej między węglem zawartym w kwaśnych węglanach rozpuszczonych w wodzie a gwałtownie zmieniającym się w ostatnich 25 latach składem izotopowym węgla w atmosferycznym CO_2. Efekt ten jest wyraźnie widoczny w danych zamieszczonych w tabeli 3.2 jako różnica pomiędzy koncentracjami izotopu ^{14}C w próbkach wody z różnych głębokości. Dla orientacji wykonano odpowiednie obliczenia wartości α i T_o dla poszczególnych rodzajów i gatunków roślin wodnych, wymienionych w tab. 3.1. Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 3.1. Większość otrzymanych wartości zawiera się w przedziale od 0.8 do 0.9, a odpowiednie wartości wieku pozornego leżą w

granicach od ok. 750 lat do 1750 lat. Niekiedy spotykane są jednak znacznie większe wartości T_o; np. dla próbek ze szczegółowo badanego stanowiska Montezuma Well otrzymano wartości T_o: pancerz żółwia (Kinosternon sonoriense) - 25000 lat (A - 538, Haynes et al, 1966); Potamogeton illinoensis, 24 750 ± 400 (A - 439; Damon et al, 1964); Chara sp., 17 300 ± 400 (A - 438, Damon et al, 1964); Potamogeton foliosus, 11 400 lat (A - 539, Haynes et al 1967).

W niektórych przypadkach można wyznaczyć wiek pozorny osadu poprzez datowanie drewna przypadkowo pobranego wraz z osadem (np. rdzeń A z Pretty Lake, Ohio, USA; Ogden, Hay, 1969) lub datowanie torfu znajdującego się w spągu osadu. Przypadki takie są jednak stosunkowo rzadkie.

3.4. Metodyka datowania osadów jeziornych

3.4.1. Określenie optymalnej wielkości próbki

W konsekwencji małej zawartości węgla do datowania konieczne są duże objętościowo próbki osadu, więc przy próbkach pobieranych z rdzeni o niewielkiej średnicy wymagane jest wycięcie odpowiednio dużego wycinka. Przy pomiarze wieku otrzymuje się wtedy wartość uśrednioną po całym datowanym wycinku i zazwyczaj traktuje się ją jako przybliżony wiek odpowiadający środkowi datowanego fragmentu rdzenia. Wynika stąd oczywiste ograniczenie dokładności datowania, a optymalna wielkość datowanej próbki musi być dobrana na drodze kompromisu między wymaganiami laboratoryjnymi, określającymi w jednoznaczny sposób zależność błędu pomiaru od wielkości próbki oraz jej wieku bezwzględnego, a wymaganiami chronologicznymi narzuconymi przez specyficzne cechy badanego problemu. W pewnych warunkach optymalną wielkość datowanej próbki można określić w sposób obiektywny na podstawie prostego kryterium:

$$\Delta T_{geol} = \Delta T_{lab} \qquad (3.8)$$

które oznacza, że wielkość błędu laboratoryjnego ΔT_{lab}, oszacowanego na podstawie dokładności pomiaru aktywność ^{14}C próbki oraz wzorców, winna równać się wielkości błędu ΔT_{geol}, wynikającego z różnicy wieku między dolnym i górnym końcem datowanego wycinka rdzenia. Przy założeniu stałej szybkości sedymentacji b otrzymuje się

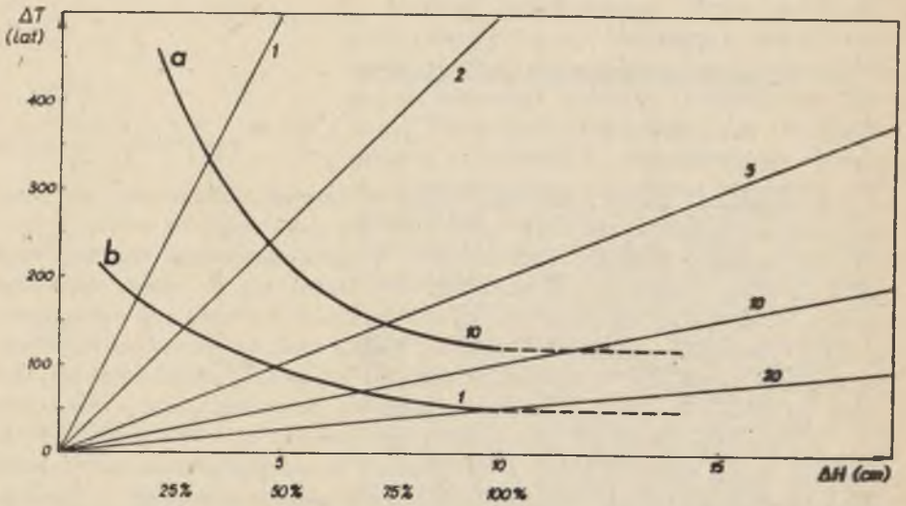
$$\Delta T_{geol} = b \cdot \Delta H, \qquad (3.9)$$

gdzie ΔH jest miąższością datowanej warstwy, a szybkość sedymentacji b wyrażona jest w latach/m.

Optymalna miąższość datowanej warstwy wynosi zatem

$$\Delta H = \frac{1}{b} \cdot \Delta T_{lab} \qquad (3.10)$$

Ponieważ szybkość sedymentacji b z reguły nie jest znana przed wykonaniem datowań wzór (3.10) pozornie nie ma zastosowania praktycznego. Dla przedyskutowania wniosków, wynikających z wprowadzonego kryterium, na rys. 3.2 wykreślono zależność ΔT_{geol} i ΔT_{lab} od miąższości datowanej warstwy. Poszczególne linie proste przedstawiają wykresy ΔT_{geol} dla różnych, podanych na rysunku, wartości szybkości sedymentacji b. Krzywe a i b

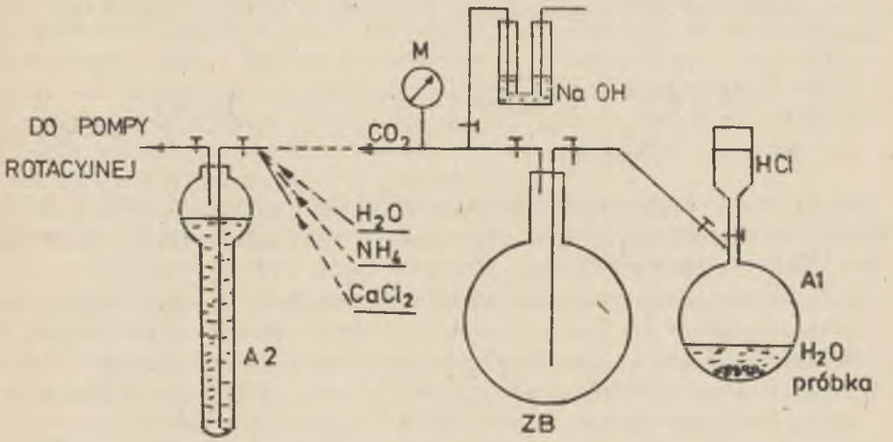


Rys. 3.2. Wykresy błędu wyznaczenia wieku w funkcji miąższości datowanego wycinka rdzenia. Linie proste przedstawiają wartość błędu ΔT_{geol}, podane przez nich liczby oznaczają szybkości sedymentacji (w cm/100 lat). Linie krzywe przedstawiają wykresy błędu laboratoryjnego ΔT_{lab} dla próbki o wieku 1 000 lat (krzywa 1) i 10 000 lat (krzywa 10)

przedstawiają wykresy zależności ΔT_{lab} (por. rys. 2.1) otrzymane przy założeniu, że średnica datowanego rdzenia i zawartości węgla w osadzie są takie, iż do wykonania pomiaru wieku w warunkach standardowych, gwarantujących minimalną wartość błędu laboratoryjnego ΔT_{lab}, wystarcza wycinek rdzenia o ΔH = 10 cm. Przyjmijmy, że szybkość sedymentacji wynosi np. 5 cm/100 lat. Wówczas zgodnie z wprowadzonym kryterium optymalna miąższość datowanego wycinka rdzenia wynosi: przy wieku 1000 lat - ok. 5 cm, a przy wieku 10 000 lat - ok. 7,5 cm. Błąd pomiaru wieku wynosi przy tym w pierwszym przypadku około 75 lat, a w drugim około 150 lat. Przy użyciu do datowania wycinków o długości 10 cm błąd laboratoryjny wyniosłby odpowiednio 50 i 120 lat, a więc byłby znacznie mniejszy niż przedział czasu w jakim powstała warstwa o tej miąższości, gdyż wtedy ΔT_{geol} = 200 lat.

3.4.2. Preparatyka wstępna próbek

Proces preparatyki wstępnej próbek osadów jeziornych jest stosunkowo prosty i polega w zasadzie na wydzieleniu dwóch frakcji: frakcji węglanowej (FW) i frakcji organicznej (FO). Wydzielenie frakcji węglanowej przeprowadza się w prostej aparaturze próżniowej, przedstawionej na rys. 3.3.



Rys. 3.3. Schemat aparatury próżniowej używanej do wydzielania frakcji węglanowej

A1 - naczynie reakcyjne z próbką; A2 - kolba absorpcyjna; ZB - zbiornik pośredni o poj. ok. 10l; M - manometr tarczowy

Próbkę osadu wraz z niewielką ilością wody destylowanej umieszcza się w naczyniu reakcyjnym A1, nad którym umieszczony jest pojemnik z 2N roztworem HCl. Naczynie A1, zbiornik buforujący ZB oraz przewody są następnie odpompowywane za pomocą pompy rotacyjnej dla usunięcia znajdującego się w nich powietrza wraz z aktywnym atmosferycznym CO_2. Po odpompowaniu do aparatury podłącza się naczynie absorpcyjne A2 zawierające nasycony roztwór wodny amoniaku. Dwutlenek węgla uwalniany z węglanów znajdujących się w próbce jest absorbowany w naczyniu A2. Zbiornik ZB o pojemności ok. 10 l służy do gromadzenia szumowin powstających wskutek silnego burzenia się próbki podczas dodawania HCl i uniemożliwia ich przedostawanie się do kolby absorpcyjnej A2. Podczas całego procesu ciśnienie powstającego CO_2 jest wskazywane przez manometr tarczowy M i regulowane przez odpowiednie ustawienie szybkości dopływu kwasu solnego. Po zakończeniu procesu rozkładu węglanów zbiera się resztki CO_2 z naczynia A1 i ZB oraz przewodów, odłącza się kolbę absorpcyjną A2 od reszty aparatury, która jest za-

powietrzona przez układ płuczek zawierających roztwór zasady sodowej. Do kolby absorpcyjnej A2 dodawany jest w nadmiarze gorący roztwór $CaCl_2$, co powoduje wytrącenie się czystego węglanu wapnia, który następnie jest płukany gorącą wodą destylowaną dla usunięcia amoniaku. Otrzymany czysty węglan wapnia jest rozkładany w dużej aparaturze próżniowej, a otrzymany CO_2 jest ostatecznie oczyszczany w taki sam sposób jak przy wszystkich pomiarach chronometrycznych (Pazdur et al, 1979a). Pozostałe w naczyniu A1 resztki próbki oraz szumowiny z naczynia ZB i przewodów są zbierane, płukane w wodzie destylowanej aż do odczynu obojętnego, a następnie suszone w suszarce elektrycznej i spalane w strumieniu tlenu. Otrzymany z tej części próbki CO_2 jest oczyszczany w standardowy sposób (Pazdur et al, 1979a).

3.4.3. Metodyka wyznaczania wieku pozornego i szybkości sedymentacji osadu

Do wyznaczania wieku pozornego T_o, współczynnika α oraz rzeczywistych wieków poszczególnych wycinków rdzenia konieczne jest przyjęcie następujących upraszczających założeń:

a) szybkość sedymentacji jest stała na całej długości rdzenia, objętej pomiarami wieku,
b) współczynnik α, oznaczający początkową koncentrację izotopu ^{14}C w osadzie (a zatem i wiek pozorny T_o), jest stały w przedziale czasu objętym pomiarami wieku,
c) poprawki wynikające ze zjawiska frakcjonowania izotopowego są zaniedbywalne,
d) poprawki wynikające z długookresowych zmian koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości są pomijalne w pierwszym, przybliżonym etapie obliczeń.

Założenie a) formułuje warunki zerowego przybliżenia na wstępnym etapie obliczeń. Jeżeli liczba datowań wykonanych dla badanego rdzenia nie jest duża (od 2 do 4), wówczas przyjęcie jakiegokolwiek innego założenia jest bezpodstawne, gdyż przy tak niewielkiej ilości danych doświadczalnych nie można wysuwać bardziej szczegółowych twierdzeń. Jeżeli natomiast liczba datowanych wycinków rdzenia jest większa (od 5 do 10) wówczas założenie a) może być zmodyfikowane w kolejnym etapie obliczeń, po wstępnym wyznaczeniu przybliżonej wartości wieku pozornego i średniej wartości szybkości sedymentacji. Przyjęcie powyższych założeń jest równoważne stwierdzeniu liniowej zależności między konwencjonalnym wiekiem radiowęglowym a głębokością, z jakiej pochodzą datowane próbki. Wyniki pomiarów wieku można zatem aproksymować funkcją:

$$T_K = T_o + b\,h, \tag{3.11}$$

gdzie: T_o - wiek pozorny, b - szybkość sedymentacji, h - głębokość datowanej próbki. Nieznane parametry T_o i b występujące w równaniu (3.11) można wyznaczyć metodą najmniejszych kwadratów (Brandt, 1976, str. 141-142). Znając T_o i b można wyznaczyć przybliżoną wartość wieku T_{Pi} dla próbek z poszczególnych głębokości h_i ze wzoru:

$$T_{Pi} = T_{Ki} - T_o, \tag{3.12}$$

gdzie: T_{Ki} oznacza zmierzoną wartość KWR dla i-tej próbki z głęb. h_i.

Wyznaczone w powyższy sposób wartości T_o i b oraz T_{Pi} są wartościami przybliżonymi, gdyż - zgodnie z założeniem - w obliczeniach zaniedbano poprawki na zmiany koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości. Poprawki uwzględniające ten efekt sięgają 750-800 lat dla próbek o wieku w przedziale 5000-6000 lat i mogą spowodować istotną zmianę wyznaczonych wartości T_o, b oraz wieków dla poszczególnych głębokości.

W ostatnich latach opublikowano kilka wersji kalibracji radiowęglowej skali czasu (Suess, 1970, 1979, Ralph et al, 1973, Switsur, 1973, Damon et al, 1973, Clark, 1975), jednak do chwili obecnej nie uznano żadnej z wersji za najbardziej wiarygodną i obowiązującą. Najbardziej odpowiednią dla interpretacji datowania osadów jeziornych wydaje się wersja opracowana przez Damona et al (1973), charakteryzująca się największym stopniem uśrednienia. Korzystając z tabel korekcyjnych zamieszczonych w pracy Damona et al otrzymuje się przybliżone skorygowane wartości wieku T_{si} poszczególnych próbek w astronomicznej skali czasu. Błąd tych dat jest większy niż błąd, jakim obarczony jest konwencjonalny wiek radiowęglowy, ze względu na konieczność uwzględnienia błędu wyznaczenia wartości T_o oraz błędów poprawek dendrochronologicznych Δ_d i wynosi:

$$\Delta T_s = \sqrt{\Delta T_k^2 + \Delta T_o^2 + \Delta_d^2} \tag{3.13}$$

Drugi etap obliczeń polega na ponownej aproksymacji skorygowanych wartości "pomiarowych" T_{si} funkcją postaci:

$$T_s \approx T_o + B\,h \tag{3.14}$$

Nieznane współczynniki T_o i B wyznaczane są ponownie metodą najmniejszych kwadratów. Parametr T_o w równaniu (3.14) ma sens poprawki do wyznaczonego uprzednio wieku pozornego T_o, a B jest poprawną wartością szybkości sedymentacji. Jeżeli liczba datowanych wycinków rdzenia jest dostatecznie duża, a ponadto wartości T_{si} przedstawione na wykresie w funkcji głębokości wykazują istotne odstępstwa od zależności prostoliniowej, wówczas założenie o stałej szybkości sedymentacji powinno być zmodyfikowane. Odpowiada to zastąpieniu liniowej funkcji aproksymującej (3.14) np. przez funkcję kwadratową:

$$T_s = T_o + B_1 h + B_2 h^2 \qquad (3.15a)$$

lub funkcję postaci:

$$T_s = T_o + a h^b \qquad (3.15b)$$

Parametry T_o, B_1, B_2, a i b występujące w tych funkcjach muszą być, jak uprzednio, wyznaczone metodą najmniejszych kwadratów (Brandt, 1976, s. 141-142 lub 160-165). Szybkość sedymentacji jest w obu przypadkach funkcją głębokości i wynosi odpowiednio:

$$B = B_1 + 2 B_2 h \qquad (3.16a)$$

lub

$$B = a b h^{b-1} \qquad (3.16b)$$

Wybór konkretnej postaci funkcji aproksymującej nie jest jednoznaczny; winien on być poparty innymi dostępnymi informacjami o strukturze osadu i przebiegu procesu sedymentacji, a także, jeżeli liczba wykonywanych datowań jest dostatecznie duża, metodami statystycznej weryfikacji hipotez.

3.5. Przykłady datowania osadów gytii wapiennej z jezior Północnej Polski

W latach 1977-1978 na zamówienie Instytutu Geofizyki PAN wykonano serię datowań próbek osadów jeziornych z trzech jezior z terenu Północnej Polski. Do datowania wytypowano: 4 próbki z rdzenia CHAR 6 z Jez. Charzykowskiego na Pojezierzu Pomorskim, 3 próbki z rdzenia RADG 2 z Jeziora Raduńskiego Górnego na Pojezierzu Kaszubskim oraz 2 próbki z Jez. Mikołajskiego w Krainie Wielkich Jezior. Próbki przeznaczone do datowania dostarczone były w postaci wycinków rdzenia o średnicy 5 cm, pobranego sondą typu Mackeretha. Środek centralnego 10-centymetrowego wycinka rdzenia, oznaczonego numerem 1, położony był na głębokości odpowiadającej maksimum deklinacji ziemskiego pola magnetycznego. Sąsiednie, pięciocentymetrowe wycinki położone symetrycznie względem wycinka centralnego przeznaczone były do ewentualnego uzupełnienia. Głębokość położenia środka centralnego wycinka przyjmowano jako nominalną głębokość zalegania datowanej próbki. Dla każdej z próbek przeprowadzono rozdzielenie frakcji węglanowej (FW) i frakcji organicznej (FO) w sposób opisany w p. 3.4.2. Pomiary aktywności ^{14}C wykonywane były za pomocą liczników proporcjonalnych L1 i L3 wypełnionych CO_2 do ciśnienia 1 atm (Mościcki, Zastawny, 1977). W wielu przypadkach ilość CO_2 uzyskanego z poszczególnych frakcji była zbyt mała dla wykonania pomiaru aktywności w warunkach standardowych i stosowano rozcień-

Tabela 3.3

Wyniki pomiarów wieku metodą ^{14}C dla rdzeni RADG2, CHAR6 i MIK2 (wg Pazdur, Pazdur, 1980)

Symbol próbki	Głębokość nominalna [cm]	Numer laboratoryjny pom.	Wiek konwencjonalny [lata B.P]
RADG2/I/1-5/FO	150	Gd-442	6610 ± 150
RADG2/I/1/FW	150	Gd-454	7430 ± 190
RADG2/II/1-5/FO	340	Gd-446	9360 ± 300
RADG2/II/1/FW	340	Gd-439	9470 ± 270
RADG2/II/2-3/FW	340	Gd-438	9740 ± 300
RADG2/III/1-3/FO	450	Gd-449	9940 ± 210
RADG2/III/1/FW	450	Gd-445	9610 ± 210
CHAR6/I1-3/FO	150	Gd-451	2850 ± 170
CHAR6/I-1-3/FW	150	Gd-475	3270 ± 160
CHAR6/II/1-3/FO	350	Gd-452	4870 ± 150
CHAR6/II/1/FW	350	Gd-476	6220 ± 120
CHAR6/III/1/FW	500	Gd-460	7770 ± 220
CHAR6/IV/1/FW	560	Gd-458	8670 ± 220
MIK2/I/1-3/FO	225	Gd-461	1640 ± 140
MIK2/I/1-3/FW	225	Gd-471	1850 ± 120
MIK2/II/1-5/FO	440	Gd-472	3150 ± 130
MIK2/II/1-3/FW	440	Gd-464	2740 ± 150
MIK2/II/4-5/FW	440	Gd-470	2700 ± 130

czenie CO_2 otrzymanego z próbki nieaktywnym CO_2 pochodzącym ze spalania węgla kamiennego. W konsekwencji wyznaczone wartości KWR obarczone są znacznymi błędami pomiarowymi, w większości przypadków przekraczającymi ± 150 lat. Otrzymane wartości KWR dla datowanych próbek przedstawione są w tabeli 3.3. Wyniki pomiarów wieku w funkcji głębokości dla wszystkich trzech rdzeni przedstawiono na rys. 3.4.

Przy analizie wyników pomiarów zastosowano dwustopniową procedurę obliczeniową, opisaną w p. 3.4.3. Dla rdzenia RAD G2 obliczenia wykonano dwukrotnie; w wersji A do obliczeń użyto jedynie wyników datowań dla frak-

Rys. 3.4. Wyniki datowań dla rdzeni RADG 2, CHAR 6 i MIK 2 oraz proste przybliżenia zerowego

cji organicznej; w wersji B uwzględniono wszystkie pomiary wieku. Dla rdzenia CHAR 6 obliczenia przeprowadzono wykorzystując 4 pomiary wieku wykonane dla frakcji węglanowej. W obliczeniach dla rdzenia MIK 2 wykorzystano wszystkie pomiary. Linie proste na rys. 3.4 przedstawiają wyznaczone metodą najmniejszych kwadratów proste przybliżenia zerowego. Punkt przecięcia prostej z osią rzędnych wyznacza przybliżoną wartość wieku pozornego dla odpowiedniego rdzenia. W tabeli 3.4 przedstawiono wyniki obliczeń wieku pozornego T_o, współczynnika α oznaczającego stosunek początkowej koncentracji izotopu ^{14}C w osadzie do koncentracji izotopu ^{14}C w atmosferze oraz współczynnika sedymentacji b, otrzymane dla poszczególnych rdzeni przy zastosowaniu opisanej wyżej metodyki. Dla porównania w tabeli 3.4 zamieszczono również przybliżone wartości otrzymane w pierwszym etapie obliczeń, tj. przy zaniedbaniu poprawek wynikających z długookresowych zmian koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości. Oprócz wartości parametru b w tabeli podano też jego odwrotność, czyli szybkość sedymentacji wyrażoną w cm/100 lat.

Jak widać z przytoczonych danych, różnice pomiędzy wartościami wieku pozornego i szybkość sedymentacji otrzymane w pierwszym i drugim kroku obliczeń znacznie przekraczają dokładność wyznaczenia tych wielkości. Świadczy to o istotnym znaczeniu wprowadzonych poprawek dendrochronologicznych i drugiego etapu wygładzania.

Otrzymane wartości α dla badanych trzech rdzeni, wynoszące odpowiednio ok. 55%, 85% i 95%, potwierdzają przytoczone wyżej dane innych autorów o zmienności początkowej koncentracji izotopu ^{14}C w roślinności wodnej i wieku pozornym osadów jeziornych. Dla rdzenia RAD G2 z Jez. Raduńskiego Górnego w dwóch wersjach obliczeń otrzymano znacznie różniące się od siebie wartości wieku pozornego, jednak wyznaczone wartości szybkości sedymentacji pokrywają się ze sobą w granicach błędu.

Tabela 3.4

Wyniki obliczeń dla poszczególnych rdzeni

	RAG G2: wersja A		RADG2: wersja B		CHAR 6		MIK 2	
	wart. przybl.	wart. końc.	wart. przybl.	wart. końc.	wart. przybl.	wart. końc.	wart. przybl.	wart. końc.
T_o [lat]	4930±220	4550±220	5520±170	5140±170	1440±120	1315±120	575±100	430±100
α	0,540	0,577	0,503	0,537	0,836	0,849	0,931	0,948
b $\left[\frac{lat}{m}\right]$	1150±200	1410±200	1030±140	1270±140	1290±80	1465±80	520±100	570±100
$\frac{\Delta h}{\Delta t}$ $\left[\frac{cm}{100\ lat}\right]$	8,71±1,52	7,90±1,52	9,72±1,28	7,89±1,28	7,75±0,36	6,82±0,36	19,2±3,5	17,5±3,5

3.6. Dyskusja

Wyznaczone w poprzednim punkcie wartości szybkości sedymentacji dla datowanych rdzeni oraz wynikające stąd wartości wieku bezwzględnego dla próbek pochodzących z poszczególnych głębokości wykazują zadowalającą zgodność z wynikami analiz pyłkowych oraz wynikami badań paleomagnetycznych (Creer et al, 1980). Dla rdzeni CHAR 6 z Jez. Charzykowskiego lepszy i bardziej zgodny z innymi danymi obraz uzyskuje się przy wyznaczeniu szybkości sedymentacji na podstawie pomiarów wieku wykonanych dla frakcji organicznej wydzielonej z dwóch najwyżej położonych próbek. Sytuacja taka wydaje się zrozumiała, gdyż węgiel występujący pod postacią węglanu wapnia może w bardzo łatwy sposób podlegać wymianie izotopowej (Wendt et al, 1967, Pazdur et al, 1979b). Ponadto w konkretnym przypadku rdzenia CHAR 6 wiek najstarszej z datowanych próbek wykraczał poza przedział czasu objęty kalibracją dendrochronologiczną i odpowiednią poprawkę wyznaczono poprzez ekstrapolację istniejących danych, co również może być źródłem znacznego błędu. Można przypuszczać, że również w przypadku rdzenia RAD G2 bardziej zbliżone do rzeczywistych są wartości wyznaczone na podstawie obliczeń wykonanych w wersji A, gdy uwzględniono tylko pomiary wieku dla frakcji organicznej. Potwierdzeniem tego przypuszczenia jest widoczny na rys. 3.4 znaczny rozrzut dat otrzymanych dla frakcji węglanowej. Podobnie nieregularne wyniki dla frakcji węglanowej osadów jeziornych obserwowali Stuiver (1964, 1969), Yamasaki et al (1970) oraz Ogden i Hay (1964, 1965, 1969). Analiza danych zawartych w cytowanych pracach, jak również w innych publikacjach, prowadzi do wniosku, że występowanie wieku pozornego jest nieodłączną cechą wszystkich osadów jeziornych i jedynie wartość wieku pozornego wykazuje związek z twardością wody.

Decydującym czynnikiem jest obecność w wodzie szczątków roślinności podwodnej. Jako ilustrację tego stwierdzenia można przytoczyć wyniki uzyskane przez Fundera (1978) podczas badań w rejonie Scoresby Sund we Wschodniej Grenlandii. W przytoczonej pracy opisane są wyniki badań botanicznych rdzeni z czterech niewielkich jezior, mianowicie Hugin Sø, Bramgassø, Morten Sø i Potamogetonsø. W serii osadów jeziornych nie stwierdzono nawet śladów $CaCO_3$, jedynie w części minerogenicznej osadu występowało do 5% $CaCO_3$. Wyniki datowań metodą ^{14}C dla osadów z dwóch pierwszych jezior nie wykazują zauważalnego wieku pozornego i charakteryzują się stosunkowo dobrą regularnością. W Bramgassø nie występuje żadna roślinność podwodna, w Hugin Sø w płytkiej wodzie wzdłuż brzegów występują pojedyncze okazy Equisetum variegatum, Eriophoron schenzeri, Koenigia inslandica, Ranunculus hyperborea i Cardamine pratensis. W Morten Sø w płytkiej wodzie przybrzeżnej rosną pojedyncze okazy Hippuris vulgaris, Potamogeton filiformis i Ranunculus hyperboreus, zaś w Potamogetonsø dno na głębokości 2 m pokryte jest gęsto gatunkami Potamogeton perfoliatus i P. praelongus, a w płytkiej wodzie przybrzeżnej występują pojedyncze okazy Hippuris

vulgaris, Potamogeton filiformis i Ranunculus confervoides (Funder, 1978, s. 41-46). W osadach obu tych jezior widoczny jest efekt wieku pozornego, przynajmniej we współczesnej, stropowej części. Przybliżona wartość wieku pozornego w obu osadach wynosi ok. 1000 lat; wyniki datowań radiowęglowych z Potamogetonsø wykazują ponadto bardzo duże nieregularności na wykresie wieku w funkcji głębokości. Według interpretacji podanej przez Fundera (1978, s. 33) przyczyną tych nieregularności są lokalne wahania w dostawie mułu i piasku do jeziora. Obfite występowanie gatunków Potamogeton perfoliatus i P. praelongus, których udział w powstawaniu wieku pozornego został jednoznacznie udokumentowany (poz. tab. 3.1 i 3.2) świadczy, że interpretacja ta słuszna jest tylko do pewnego stopnia. Niewątpliwie drugą z przyczyn obserwowanych nieregularności jest zmienny w czasie udział szczątków roślinności podwodnej w procesie powstawania osadu.

3.7. Podsumowanie i wnioski metodyczne

Rozważania przeprowadzone w niniejszym rozdziale i wynikające z nich wnioski metodyczne można streścić w następujących punktach:

1. Przy datowaniu wszelkiego typu osadów jeziornych należy liczyć się z wystąpieniem błędu systematycznego w postaci wieku pozornego osadu, niezależnie od stopnia twardości wody i występowania $CaCO_3$ w osadzie.
2. Przyczyną występowania wieku pozornego jest zaniżenie koncentracji izotopu ^{14}C w kwaśnych węglanach rozpuszczonych w wodzie oraz w roślinności podwodnej w stosunku do koncentracji izotopu ^{14}C w roślinności lądowej.
3. Przedstawiono w p. 3.4 metodyka interpretacji wyników datowań pozwala na poprawne i w pełni autonomiczne datowanie osadów jeziornych.
4. Do datowania za pomocą opisanej metodyki nadają się osady o jednolitej strukturze, bez wyraźnych przerw sedymentacyjnych i różnic litologicznych.
5. Liczba datowanych wycinków rdzenia winna być stosunkowo duża - zbliżona do 10. Analiza przeprowadzona na podstawie małej liczby datowanych wycinków (mniejszej niż 5) jest z natury niedokładna i obarczona wieloma zastrzeżeniami.
6. Datowanie pojedynczych fragmentów rdzeni osadów jeziornych jest praktycznie bezużyteczne.

4. DATOWANIE GLEB

4.1. Wprowadzenie

Pierwsze próby zastosowania metody radiowęglowej do określania wieku gleb kopalnych pochodzą już z początkowego okresu rozwoju metody (Broecker et al, 1956, de Vries, 1958), jednak dopiero ostatnie 15 lat przyniosły istotny rozwój badań w tej dziedzinie. W licznych opracowaniach krytycznych (Costin, Polach, 1969, Campbell et al, 1967 a, b, Perrin et al, 1964, Lüders et al, 1970, Geyh, 1970, Geyh et al, 1971, Scharpenseel, 1971, 1975a, 1979, Scharpenseel, Schiffmann, 1977, Zavielski,1977) dyskutowane są problemy metodyczne i interpretacyjne wynikające przy datowaniu gleb metodą ^{14}C. Jako główne źródła trudności wymienia się:

1) brak jednoznacznie określonego punktu odniesienia w pomiarze wieku, wywołany trwaniem samego procesu sedymentacji, jak również następującego po nim procesu glebotwórczego, oraz różny wiek poszczególnych składników gleby,

2) dużą możliwość odmłodzenia, wywołaną przerostami współczesnych korzeni, działalnością drobnych zwierząt i mikroorganizmów oraz infiltracją rozpuszczalnych w wodzie substancji organicznych.

Dla podkreślenia tych zastrzeżeń przy interpretacji wyników datowania gleb używa się takich pojęć, jak: "wiek średni" (Geyh et al, 1971), "średni czas przebywania węgla" (Campbell et al, 1967 a, b, Scharpenseel, 1971), "średni radiometryczny czas przebywania" (Geyh et al, 1971), "wiek pozorny" (Guillet, Robin, 1972, Olsson, 1974, Zavielski, 1977) i "pozorny średni czas przebywania" (Scharpenseel, 1975a). Pomimo poważnych trudności interpretacyjnych wyniki datowań radiowęglowych gleb kopalnych pozwoliły na rozwiązanie szeregu konkretnych problemów chronologicznych (Costin, Polach, 1973, Beckman, 1971, Ruhe et al, 1971, Goh et al, 1977, Blackburn et al, 1979, Scharpenseel, Zakosek, 1979). Badania składu izotopowego węgla w profilach glebowych, oprócz możliwości określenia ich chronologii, wykorzystywane są również do uzyskania informacji na temat mechanizmów procesu glebotwórczego (Nakhla, Delibrias, 1967, Goh, Stout, 1972, Scharpenseel, 1972, Rafter, Stout, 1970, Stout, O'Brien, 1972), kolejności tworzenia poszczególnych frakcji humusu (Lobo et al, 1974, Oberlander, Roth, 1968, Simonart, Mayaudon, 1966, Scharpenseel, 1975 b), szybkości rozkładu materii organicznej w glebie (Jenkinsen, 1965, 1971, Smith, 1966, Zeller et al, 1966), wpływu uprawy i nawożenia na strukturę gleby (Martel, Paul,

1974). Prowadzone są też studia nad wykorzystaniem do celów chronometrycznych węglanów i konkrecji węglanowych zawartych w glebach obszarów suchych i pustynnych (Hendy et al, 1972, Bowler, Polach, 1971, Williams, Polach, 1969, 1971).

Z pewnym uproszczeniem można stwierdzić, że metodyka badań nad datowaniem gleb metodą ^{14}C zdominowana jest dwoma odmiennymi koncepcjami dynamiki rozwoju i przekształcenia się materii organicznej gleby. Pierwsza z koncepcji operuje pojęciem zaniku (w pierwszym przybliżeniu eksponencjalnego) poszczególnych frakcji gleby. Interpretacja wyników datowania metodą ^{14}C dowolnej frakcji gleby prowadzi w myśl tej koncepcji do silnej zależności zamierzonego wieku od czasu rozkładu, charakterystycznego dla tej frakcji (Geyh et al, 1971). Koncepcję zaniku eksponencjalnego potwierdzają do pewnego stopnia wyniki sztucznych eksperymentów ze znakowanymi izotopem ^{14}C składnikami gleby (Sauerbeck, Johnen, 1973) oraz wyniki modeli matematycznych (Lobo et al, 1974), jednak uzyskane tymi sposobami charakterystyczne czasy rozkładu, zawarte w przedziale od 10 do 100 lat, przeczą datom uzyskiwanym dla najgłębszych warstw w wielu profilach współcześnie aktywnych gleb. Druga z koncepcji, wysuwana przez Gerasimowa (1971, 1973), postuluje istnienie dwóch zasadniczo odmiennych składników substancji organicznej gleby.

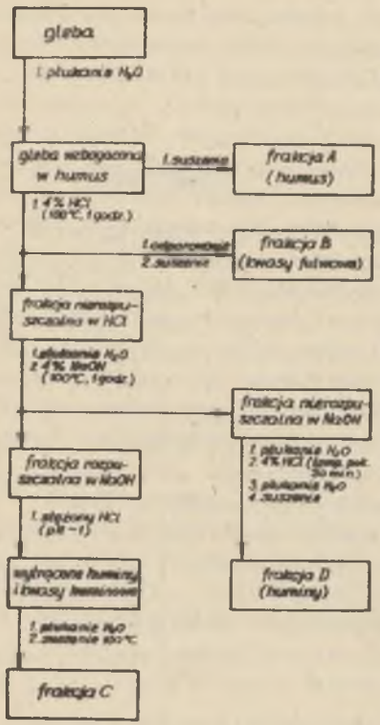
Składnik biologicznie aktywny zawierać ma węgiel, będący w stanie równowagi dynamicznej z węglem obecnym w atmosferze i biosferze, zaś składnik biologicznie nieaktywny stanowić ma układ zamknięty ze względu na obieg węgla w glebie. Próbom wydzielenia takiej frakcji gleby poświęca się szczególnie dużo wysiłku (Scharpenseel, 1975 a, 1977, Stout et al, 1977, Rafter et al, 1972).

4.2. Sformułowanie problemu i metodyka pracy

Przedmiotem przeprowadzonych badań są gleby kopalne powstałe na podłożu piasków wydmowych. Powszechnie przyjmuje się, że poziomy glebowe można dokładnie datować na podstawie równoczesnych z glebą węgli drzewnych lub fragmentów drewna. Istnieje jednak duża liczba znanych i opisanych w literaturze stanowisk z poziomami glebowymi, nie zawierającymi tych typowych materiałów nadających się do datowania metodą ^{14}C. Podstawowym celem badań jest sprawdzenie możliwości datowania metodą ^{14}C gleb kopalnych nie zawierających węgli drzewnych poprzez wykonanie szeregu datowań dla różnych frakcji gleb z poziomów glebowych, mających wyraźnie zdefiniowany punkt odniesienia w postaci dokładnych datowań węgli drzewnych.

Mając na uwadze efekty praktyczne oraz techniczne możliwości laboratorium wybrano najprostszą i najmniej pracochłonną metodykę rozdzielenia frakcji gleby, odbiegającą od metod stosowanych w badaniach gleboznaw-

czych, a polegającą na sukcesywnym traktowaniu gorącymi roztworami kwasu solnego i zasady sodowej.



Rys. 4.1. Schemat procesu wydzielania frakcji z próbek gleby

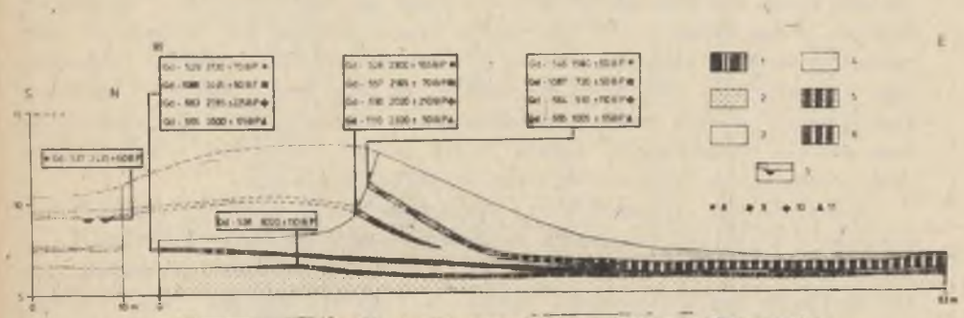
Przed poddaniem próbki preparatyce chemicznej przeprowadzano dokładne usuwanie widocznych korzonków, szczątków drewna, kory, węgli drzewnych, nasion itp. (najpierw ręczne wybieranie pincetą, a następnie przemywanie na sitach) oraz oddzielenie większości piasku na drodze osadzania w wodzie destylowanej. Tak przygotowane próbki, znacznie wzbogacone w substancję organiczną, poddawano preparatyce chemicznej, której schemat przedstawiono na rys. 4.1. Pierwszym etapem procesu było traktowanie 4% roztworem HCl w temperaturze 100°C (gotowanie) przez 1 godz. Po osadzeniu się próbki zlewano część rozpuszczalną, a nierozpuszczalną pozostałość zalewano gorącą wodą destylowaną. Po dokładnym zamieszaniu i ponownym osadzeniu się próbki zlewano dodatkową porcję części rozpuszczalnej w kwasie. Otrzymane w ten sposób dwie porcje były łącznie odparowywane wstępnie na palniku gazowym, a następnie suszone w suszarce elektrycznej w temperaturze 100°C. Frakcję tę oznaczano symbolem HCl - SOL; reprezentuje ona przede wszystkim frakcję gleby, określaną w nomenklaturze glebowznawczej mianem kwasów fulwowych. Nierozpuszczalną pozostałość, otrzymaną po zlaniu części rozpuszczalnej w HCl, płukano w wodzie destylowanej aż do uzyskania odczynu obojętnego, a następnie traktowano 2% roztworem NaOH w temperaturze 100°C (gotowanie) przez 1 godz, lub w innej wersji w temperaturze pokojowej przez ok. 24 godziny. Część rozpuszczalną jak poprzednio zlewano do oddzielnego naczynia, gdzie po dodaniu odpowiedniej ilości HCl następowało wytrącenie drugiej frakcji gleby, oznaczonej symbolem NaOH-SOL, a zawierającej kwasy huminowe (oraz część huminów w przypadku ekstrakcji w temperaturze 100°C). Nierozpuszczalna pozostałość, składająca się z huminów, oznaczana była symbolem RES. Obie frakcje, tzn. NaOH-SOL i RES, płukano w wodzie destylowanej aż do uzyskania odczynu obojętnego, a frakcję RES poddawano jeszcze krótkotrwałemu (przez ok. 30 min) traktowaniu 2% roztworem HCl dla usunięcia atmosferycznego CO_2, który mógł zostać zaabsorbowany podczas traktowania roztworem zasady sodowej. Po wy-

suszeniu w suszarce elektrycznej wszystkie frakcje spalano w identyczny sposób w strumieniu tlenu, a otrzymany CO_2 oczyszczano w standardowy sposób (Pazdur et al, 1979 a). Dla niektórych próbek gleby wykonywano również pomiary wieku dla całości substancji organicznej (oznaczonej symbolem ORG), bez poddawania jej działaniu HCl i NaOH.

4.3. Opisy badanych stanowisk i wyników

4.3.1. S t a n o w i s k o T r o s z y n

W wydmie poprzecznej we wsi Troszyn na Pomorzu Zachodnim występują w piaskach eolicznych trzy poziomy gleb kopalnych (Karczewski, Nowaczyk, 1978). Przekrój geologiczny przez wydmę przedstawiony jest na rys. 4.2.



Rys. 4.2. Przekrój geologiczny przez wydmę w Troszynie

1 - gytja detrytusowa; 2 - piaski terasowe; 3 - piaski eoliczne; 4 - gleby kopalne; 5 - torf zmieszany z piaskiem; 6 - torf; 7 - jamy ze śladami palenisk; 8 - daty dla węgli drzewnych; 9 - daty dla całości substancji organicznej (frakcja ORG); 10 - daty dla kwasów fulwowych (frakcja HCl-SOL); 11 - daty dla kwasów huminowych (frakcja NaOH-SOL). (Wg.: Nowaczyk, Pazdur, 1982)

Bliższy opis geologiczny i geomorfologiczny zawarty jest w przygotowanej do druku publikacji (Nowaczyk, Pazdur, 1982). Systematyczne badania geomorfologiczne wydmy prowadzone są od 1976 r. przez N. Nowaczyka. W południowej części wydmy stwierdzono obecność poziomu glebowego z jamami zawierającymi ślady palenisk oraz szczątki ceramiki, datowane przez T. Wiślańskiego na Halstadt C/D. We wszystkich trzech poziomach glebowych, stwierdzonych w części północnej wydmy, występowały liczne węgle drzewne, przy czym w najniższej glebie występowały one w postaci warstwy pożarowej w stropie warstwy organicznej. W pierwszym etapie pracy wykonano datowania dla 4 próbek węgli drzewnych oraz gytji. Wyniki tych datowań pozwoliły na skorelowanie gleby zawierającej ślady palenisk z artefaktami ze środkową z trzech gleb występujących w części północnej wydmy. W roku 1978 z trzech poziomów glebowych pobrano próbki gleby do badań metodą ^{14}C. Dla

każdej z próbek wydzielono cztery frakcje w sposób opisany w p. 4.2, przy czym dla żadnej z nich nie uzyskano frakcji RES w ilości pozwalającej na wykonanie dokładnego pomiaru wieku. Wyniki datowań węgli drzewnych oraz próbek gleby przedstawione są w tabeli 4.1.

Można łatwo zauważyć, że daty dla frakcji HCl-SOL są młodsze od wszystkich pozostałych dat dla danego poziomu organicznego. Prawidłowość ta zachodzi nawet dla poziomu III, dla którego można przyjąć, że data dla węgli drzewnych wyznacza koniec akumulacji warstwy organicznej. Podobną prawidłowość można stwierdzić również w pomiarach wykonanych przez Scharpenseela i Schiffmana (1977). Wynika stąd wniosek o nieprzydatności kwasów fulwowych jako frakcji nadającej się do datowania metodą ^{14}C. Przeciwko wykorzystaniu frakcji HCl-SOL przemawia również fakt, że dla żadnej z trzech datowanych próbek gleby nie uzyskano tej frakcji w ilości pozwalającej na wykonanie pomiaru wieku w warunkach standardowych. W rezultacie pomiary wieku dla frakcji HCl-SOL obarczone są dużymi błędami laboratoryjnymi, sięgającymi 10-20% mierzonego wieku, podczas gdy dokładność pozostałych datowań zbliżona jest do 5%. Wyniki datowań kwasów fulwowych mogą być przydatne jedynie w tym sensie, że przy braku innego, bardziej wiarygodnego, punktu odniesienia wyznaczają minimalne daty dla rozwoju danego poziomu organicznego. Zawsze jednak należy liczyć się z możliwością odmłodzenia wieku wskutek domieszki współczesnego węgla.

Porównanie dat otrzymanych dla frakcji NaOH-SOL, złożonej z kwasów huminowych i częściowo huminów, z datami dla węgli drzewnych świadczy o przydatności tej frakcji jako podstawy datowania poziomów glebowych nie zawierających węgli drzewnych. Zgodnie z przewidywaniami dla frakcji NaOH-SOL z poziomu III otrzymano wiek starszy niż dla węgli drzewnych. Dla poziomu II wiek frakcji NaOH-SOL zawiera się między dwoma praktycznie identycznymi datami dla węgli drzewnych. Opierając się na tej zgodności można przypuszczać, że również dla poziomu I wiek frakcji NaOH-SOL odpowiada w przybliżeniu rzeczywistemu wiekowi humusu. Ze względu na niewielką głębokość tego poziomu w stosunku do powierzchni wydmy, pokrytej współczesną glebą i porośniętej lasem, możliwe jest odmłodzenie dat wskutek obecności korzonków oraz ułatwionej infiltrakcji związków organicznych rozpuszczalnych w wodzie deszczowej. Ocenę wielkości odmłodzenia można przeprowadzić posługując się wykresami opracowanymi przez Olsson (1974). Zakładając, że rzeczywisty wiek gleby wynosi 1500 lat, zaś domieszka jest materiałem współczesnym, z rys. 2.5 otrzymuje się, że przy 30% domieszki odmłodzenia wynosi 500 lat, przy 20% - około 300 lat, a przy 10% - około 150 lat. Ponieważ trudno sobie wyobrazić tak znaczne ilości niezauważonego współczesnego materiału, można przypuszczać, że odmłodzenie dat dla frakcji humusu z poziomu I nie powinno być większe niż około 100-150 lat.

Wynika stąd, że data dla frakcji NaOH-SOL próbki humusu z poziomu I winna być traktowana na równi z datami dla frakcji NaOH-SOL z pozostałych poziomów glebowych.

Tabela 4.1

Wyniki pomiarów wieku gleb kopalnych z wydmy w Troszynie

Datowana próbka	Poziom I		Poziom II		Poziom III		Poziom IV	
Węgle drzewne	Gd-546	1580± 65	Gd-528	2300±165	Gd-529	3130± 70	-	
			Gd-537	2435±60				
Frakcja ORG	Gd-1087	720±50	Gd-657	2165±70	Gd-1088	3495±60	-	
Frakcja HCl-SOL (kw. fulwowe)	Gd-664	510±110	Gd-690	2020±210	Gd-683	2785±225	-	
Frakcja NaOH-SOL (kw. huminowe)	Gd-665	1005±65	Gd-1100	2320±50	Gd-666	3600±65	Gd-538	8020±110

Dla wszystkich trzech datowanych poziomów glebowych występuje regularny układ dat radiowęglowych

$$T_{HCl\text{-}SOL} < T_{ORG} < T_{NaOH\text{-}SOL}$$

przy czym różnice pomiędzy datami dla frakcji ORG i frakcji NaOH-SOL nie są znaczne, zwłaszcza dla dwóch starszych gleb.

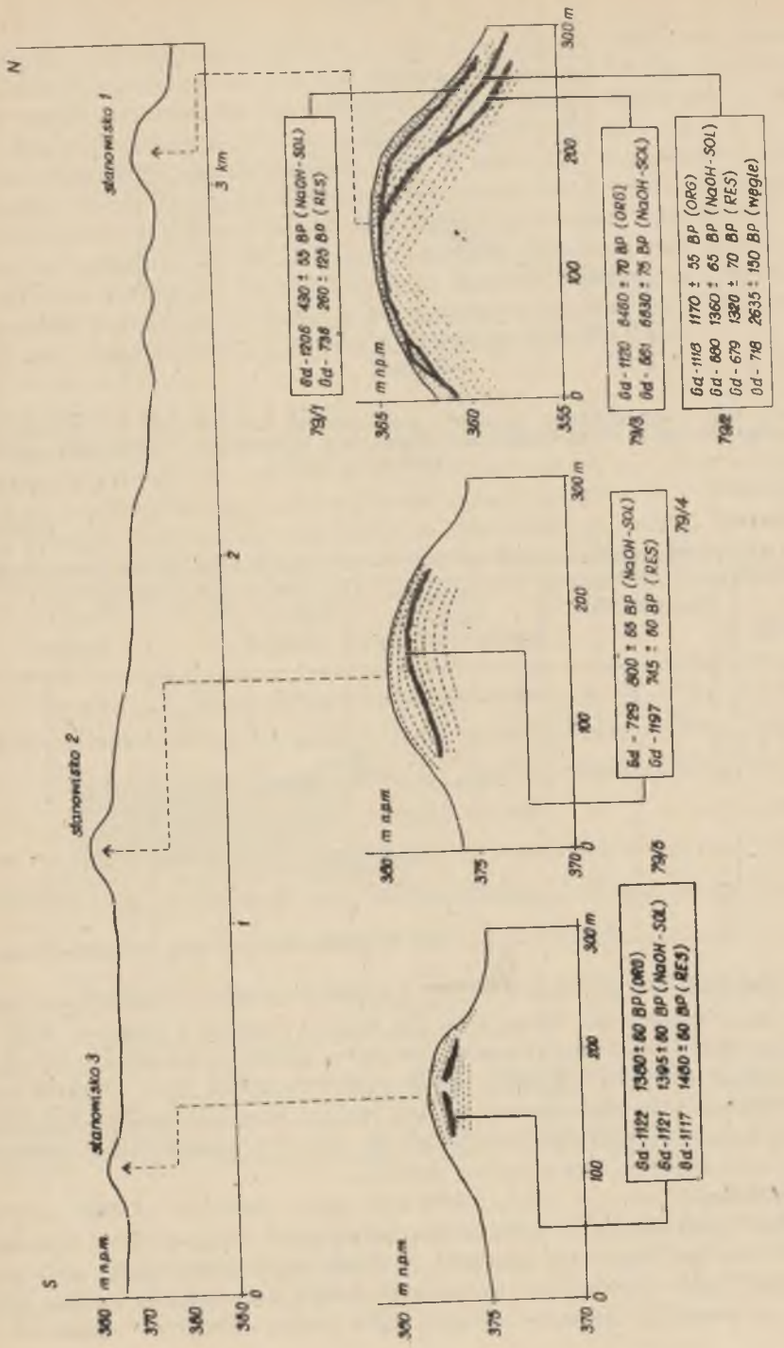
4.3.2. Stanowisko Rabsztyn k. Olkusza

W dolinie w okolicach Rabsztyna k. Olkusza znajduje się stosunkowo duża wydma, w której zaobserwowano trzy poziomy gleb kopalnych, rozdzielających poszczególne serie piasków wydmowych. Jeden z tych poziomów jest znacznie rozprzestrzeniony i spotykany jest, z przerwami, w różnych częściach wydmy. W okolicach Rabsztyna prowadzone są systematyczne badania geomorfologiczne wydm. Przekrój geologiczny z zaznaczeniem miejsc pobrania próbek humusu przedstawia rys. 4.3. Szczegółowy opis geomorfologiczny i geologiczny wydmy, wyniki analiz granulometrycznych i innych przedstawiono w oddanej do druku pracy (Nowaczyk, Pazdur, Szczypek, 1982). Próbki do badań metodą ^{14}C pobrane zostały w 1979 r. przez T. Szczypka i B. Nowaczyka.

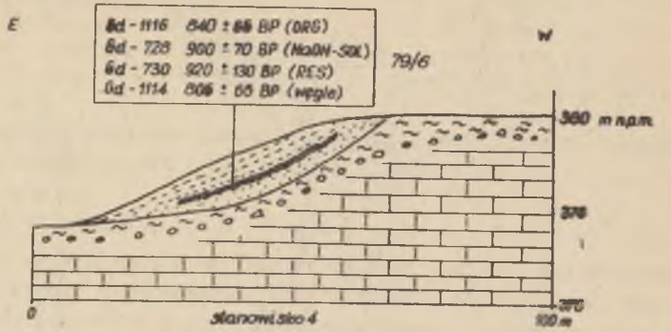
W dwóch poziomach glebowych stwierdzono występowanie węgli drzewnych; poziom oznaczony symbolem 79/6 zawierał duże ilości węgli drzewnych o rozmiarach powyżej 10 mm, a nawet pojedyncze fragmenty przepalonych niewielkich pni sosny, natomiast w poziomie 79/2 zaobserwowano obecność niewielkiej ilości bardzo drobnych węglików.

Próbki z poziomów 79/1 i 79/4, położonych na stosunkowo niedużej głębokości, zawierały bardzo duże ilości korzonków współczesnych roślin, dlatego też zrezygnowano dla nich z datowania frakcji ORG (całości substancji organicznej). Dla sześciu pobranych próbek humusu wykonano łącznie 15 datowań dla różnych frakcji gleby oraz 2 datowania dla węgli drzewnych. Wyniki pomiarów wieku przedstawiono w tabeli 4.2. Ponieważ w przeprowadzonych wcześniej pomiarach ^{14}C dla próbek gleb z wydmy w Troszynie stwierdzono wyraźne odmłodzenie dat otrzymywanych dla kwasów fulwowych (frakcja HCl-SOL), przy pomiarach próbek gleb z wydmy w Rabsztynie zrezygnowano z datowania tej frakcji.

Analiza wyników pomiarów wieku wykazuje zadowalającą zgodność dat otrzymanych dla różnych frakcji wydzielonych z poszczególnych próbek humusu. Jedynie dla próbki 79/2 występuje wyraźna niezgodność daty dla węgli drzewnych, wynoszącej 2635±150 B.P. z trzema datami dla frakcji humusu, które są o ok. 1300 lat młodsze. Biorąc pod uwagę zgodność wewnętrzną pozostałych trzech dat dla frakcji humusu z tego poziomu glebowego oraz wyniki otrzymane przy datowaniu frakcji gleby i węgli drzewnych z wydmy w Troszynie, można przypuszczać, że drobne węgle drzewne obecne w tym pozio-



Rys. 4.3a



Rys. 4.3. Uproszczony przekrój geologiczny przez wydmę w Rabsztynie w rozmieszczeniem datowanych poziomów gleb kopalnych. (Nowaczyk, Pazdur, Szczypek, 1982)

Tabela 4.2

Wyniki datowań poziomów glebowych z wydmy w Rabsztynie koło Olkusza

Nr próbki	Frakcja ORG		Frakcja NaOH-SOL (kwasy huminowe)		Frakcja RES (huminy)		Węgle drzewne	
79/1	-	-	Gd-1206	430±55	Gd-736	260±125	-	-
79/2	Gd-1118	1170±55	Gd-680	1360±65	Gd-679	1320±70	Gd-718	2635±150
79/3	Gd-1120	6460±70	Gd-681	6630±75	-	-	-	-
79/4	-	-	Gd-729	800±65	Gd-1197	745±60	-	-
79/5	Gd-1122	1380±60	Gd-1121	1395±60	Gd-1117	1480±60	-	-
79/6	Gd-1116	840±65	Gd-728	900±70	Gd-730	920±130	Gd-1114	805±65

gnie humusowym są materiałem obcym i zostały nawiane w bliżej niewyjaśnionych okolicznościach. Druga data dla węgli drzewnych z poziomu 79/6, wynosząca 805 ± 65 B.P., zgadza się dobrze z datami dla frakcji humusu. We wszystkich czterech próbkach, dla których wykonywane były pomiary wieku dla frakcji ORG, stwierdzono dla tej frakcji wiek młodszy niż dla pozostałych, jednak występujące różnice nie są duże i w zasadzie nie wykraczają poza statystycznie dopuszczalne granice.

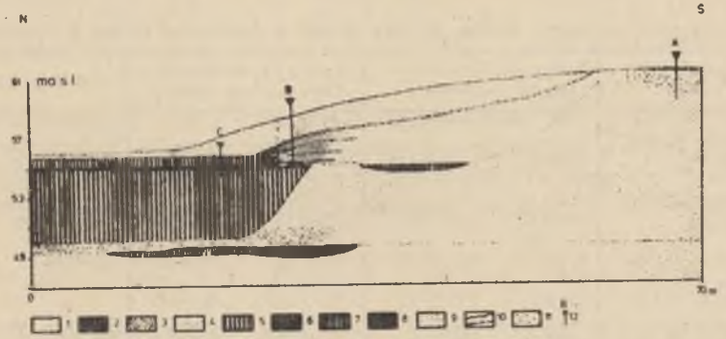
Porównanie dat dla frakcji NaOH-SOL (kwasy huminowe) i RES (huminy) możliwe jest dla pięciu próbek. Dla próbki 79/1 wiek huminów jest mniejszy o 170 lat (tzn. o blisko 40%) od wieku kwasów huminowych. Jest to zrozumiałe, gdyż w próbce tej należy spodziewać się znaczącej ilości nieusuniętych drobnych korzonków współczesnych roślin. Obecność korzonków win-

na przejawić się przede wszystkim w odmłodzeniu frakcji RES, nie można jednak całkowicie wykluczyć również pewnego odmłodzenia frakcji NaOH-SOL. W pozostałych próbkach różnice dat dla huminów i kwasów huminowych są znikome i wynoszą odpowiednio: 40 lat, 55 lat, 85 lat i 20 lat.

Ze statystycznego punktu widzenia daty te muszą być traktowane jako identyczne. Tak dobra zgodność dat dla tych dwóch frakcji może być uznana za wiarygodne kryterium ich poprawności, nawet przy braku odniesienia w postaci dat dla węgli drzewnych w trzech spośród czterech wyżej wymienionych poziomów glebowych. Wniosek ten można uogólnić również na przypadek najstarszego poziomu 79/6, dla którego wykonano tylko dwa datowania, dla frakcji ORG; 6460 ± 70 BP, dla frakcji NaOH-SOL, 6630 ± 75 B.P.

4.3.3. S t a n o w i s k o P o m o r s k o

Wydma poprzeczna w Pomorsku, położona w zachodniej części Pradoliny Warszawsko-Berlińskiej, zawierająca serię plejstoceńskich i holoceńskich gleb była przedmiotem szczegółowych badań geomorfologicznych (Nowaczyk, 1976). Przekrój geologiczny przez wydmę w interesującej części, zawierającej hydrogeniczne gleby kopalne murszowe i torfiaste, przedstawiony jest na rys. 4.4. Badania paleopedologiczne gleb były prowadzone przez Kowal-



Rys. 4.4. Przekrój geologiczny wydmy w Pomorsku w części zawierającej gleby kopalne

1 - piaski terasowe; 2 - gytja wapienna (Allerod); 3 - starsze piaski eoliczne facji wodnej, pierwsza połowa Młodszego Dryasu; 4 - starsze piaski eoliczne facji subarealnej, pierwsza połowa Młodszego Dryasu; 5 - gytja wapienna z drugiej połowy Młodszego Dryasu i Holocenu; 6 - gytja wapienna z muszlami; 7 - torf słabo rozłożony; 8 - torf słabo rozłożony z piaskiem; 9 - młodsze piaski eoliczne; 10 - holoceńskie gleby kopalne; 11 - poziom glebowy Bv z drugiej połowy Młodszego Dryasu; 12 - wkopy. (Wg Nowaczyka, 1976)

kowskiego (1977 a, b). W szczytowej części wydmy, w przekroju A zaznaczonym na rys. 4.4, występuje poziom Bv z licznymi artefaktami krzemiennymi, należącymi do kultur: świderskiej, arenburskiej, komornickiej i janisła-

wickiej. Próbki gleby do badań metodą ^{14}C pobrane zostały w 1978 r. przez autora i B. Nowaczyka w pobliżu profilu B zaznaczonego na rysunku.

Z najmłodszej, pierwszej od góry gleby kopalnej pobrano dwie próbki, mianowicie 1A ze stropu i 1B ze spągu, z poziomu drugiego od góry pobrano również dwie próbki obejmujące cały poziom humusowy, z punktów oddalonych od siebie o ok. 2 m, z dwóch najstarszych gleb kopalnych pobrano po jednej próbce humusu. Ponadto w warstwie piasków wydmowych, zalegającej pod najstarszą z gleb kopalnych a nad gytją wapienną, stwierdzono występowanie licznych dobrze zachowanych szyszek sosnowych i niezidentyfikowanych kawałków drewna.

Dla stanowiska w Pomorsku wykonano łącznie 18 datowań, w tym 15 dla frakcji gleby. Datowania wykonano dla frakcji HCl-SOL, NaOH-SOL oraz RES, przy czym dla trzech próbek gleby nie uzyskano frakcji RES w ilości pozwalającej na wykonanie pomiarów wieku z zadowalającą dokładnością. Opierając się na wcześniejszych wynikach Scharpenseela i Schiffmana (1977), dotyczących gleb hydromorficznych, zrezygnowano z wykonania datowań dla frakcji ORG. Wydzielenia poszczególnych frakcji dokonano dokładnie według metodyki przedstawionej na rys. 4.1.

Tabela 4.3

Wyniki pomiarów wieku próbek gleby i drewna z wydmy w Pomorsku

Nazwa próbki	Frakcja HCl-SOL (kwasy fulwowe)		Frakcja NaOH-SOL (kwasy huminowe)		Frakcja RES	
Humus 78/1A (strop)	Gd-739	1100±210	Gd-1064	710±40	-	
Humus 78/1B (spąg)	Gd-642	1255±70	Gd-634	1370±55	-	
Humus 78/2A	Gd-636	1850±55	Gd-1067	2435±60	Gd-648	2195±65
Humus 78/2B	Gd-637	1785±95	Gd-1068	2265±55	-	
Humus 78/3	Gd-641	2770±60	Gd-1070	3065±65	Gd-1069	2575±55
Humus 78/4	Gd-653	3645±80	Gd-1086	4110±60	Gd-655	3475±70
Szyszki 78/5A	-		-		Gd-1043	7095±50
Drewno 78/5B	-		-		Gd-643	10200±120
Drewno	-		-		Gd-378	11380±275

Wyniki datowań przedstawiono w tabeli 4.3. Otrzymane wartości wieku radiowęglowego dla poszczególnych frakcji wykazują duże nieregularności i znaczny rozrzut w porównaniu z rezultatami datowań gleb ze stanowisk w Troszynie i Rabsztynie. Interpretację dat radiowęglowych dla frakcji gleby komplikuje ponadto fakt, że w żadnym z poziomów glebowych nie stwierdzono obecności węgli drzewnych, które mogłyby stanowić punkt odniesienia.

Jedyna widoczna w tabeli 4.3 prawidłowość polega na tym, że daty dla frakcji NaOH-SOL są starsze zarówno od dat dla frakcji HCl-SOL (z wyjątkiem próbki 79/1A), jak też od dat dla frakcji RES. Porównanie dat dla frakcji HCl-SOL i frakcji RES możliwe jest dla trzech próbek gleby - w jednym przypadku otrzymano starszy wiek dla frakcji RES (próbka 78/2A), w dwóch pozostałych przypadkach (próbki 78/3 i 78/4) wiek frakcji RES jest młodszy o 200 lat od wieku frakcji HCl-SOL.

Opierając się na wynikach uzyskanych dla frakcji humusu z autogenicznych gleb wydmowych w Troszynie i Rabsztynie można przyjąć, że dla hydromorficznych gleb z wydmy w Pomorsku najbardziej zbliżone do rzeczywistych są daty otrzymane dla frakcji NaOH-SOL. Wielkość odmłodzenia tych dat jest jednak niemożliwa do oszacowania i w świetle przedstawionych wyników należy uznać, że gleby hydromorficzne nie nadają się do precyzyjnego datowania metodą ^{14}C.

4.3.4. Pojedyncze poziomy gleb kopalnych

Oprócz opisanych wyżej stanowisk gleb kopalnych zawierających trzy lub więcej poziomów humusowych wykonano datowania dla dwóch próbek gleb kopalnych również pochodzących z wydm śródlądowych. Datowane próbki pochodzą z wydm na terenie Wielkopolski, badanych pod kierunkiem S. Kozarskiego.

Tabela 4.4

Wyniki datowań próbek gleb kopalnych z wydm w Budzyniu i Grodzewie

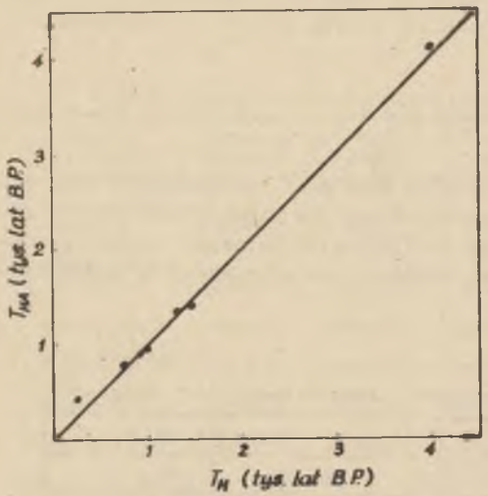
Datowana frakcja	Budzyń 17/BN/79		Grodzewo 78/3H	
	Nr lab.	Wiek BP	Nr lab.	Wiek BP
NaOH-SOL	Gd-1208	965±65	Gd-779	4120±130
RES	Gd-1209	995±55	Gd-783	4000±180
Węgle drzewne	Gd-1201	1125±65	-	-

Wyniki datowań przedstawiono w tabeli 4.4. Dla obu próbek humusu ekstrakcję kwasów huminowych (frakcję NaOH-SOL) przeprowadzono w temperaturze pokojowej, traktując próbki 2% roztworem NaOH przez ok. 24 godziny.

Próbka Grodzewo 78/3H zawierała bardzo drobne węgle drzewne, jednak po ich wydzieleniu i spreparowaniu uzyskano bardzo małą ilość, która nie pozwalała na wykonanie pomiaru wieku z zadowalającą dokładnością. Dla obu badanych próbek widoczna jest znakomita zgodność dat otrzymanych dla kwasów huminowych i huminów; otrzymane dla próbki Budzyń 17/BM/79 różnice między wiekiem węgli drzewnych a wiekami frakcji humusu tylko nieznacznie przekraczają błąd pomiaru wieku.

4.4. Dyskusja wyników

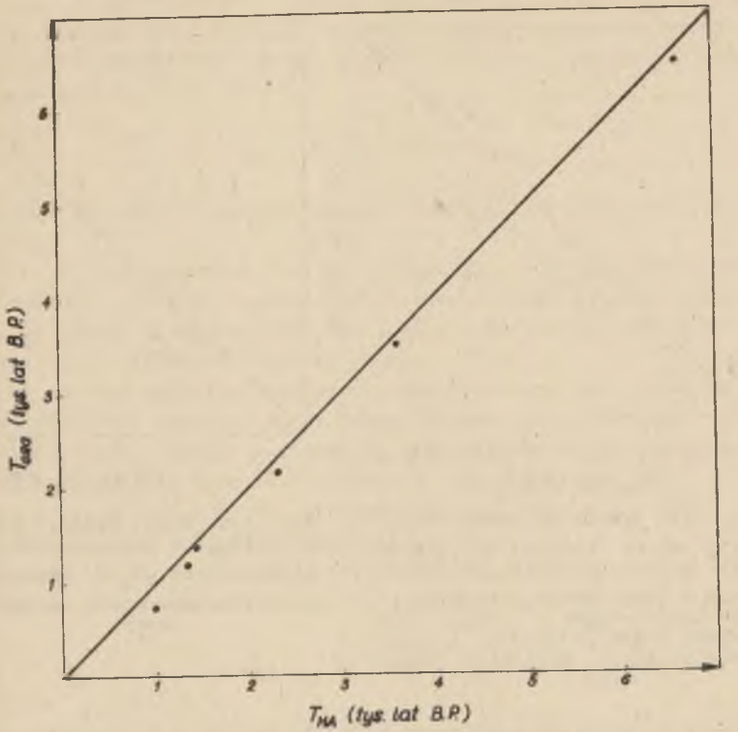
Przed przystąpieniem do dyskusji wyników przedstawionych w niniejszym rozdziale należy przypomnieć, że gleba kopalna przez pewien czas zachowuje się jak układ otwarty ze względu na obieg węgla w przyrodzie, a dopiero od momentu przykrycia warstwy organicznej młodszym osadem zaczyna być układem zamkniętym, do którego mogą być stosowane typowe pojęcia chronometrii radiowęglowej. Ściślej mówiąc, że względu na łatwość penetracji korzonków oraz infiltracji rozpuszczalnych w wodzie substancji zawierającej atomy ^{14}C gleba winna być uważana raczej za układ "półotwarty". Datowania radiowęglowe nie mogą dać odpowiedzi na pytania o wiek konkretnych, ściśle zdefiniowanych zdarzeń takich jak początek procesu sedymentacji substancji organicznej, czy też moment pokrycia gleby osadem mineralnym, mogą być tylko pewnymi przybliżeniami dat rzeczywistych. Łatwość odmłodzenia wskutek domieszek zawierających węgiel współczesny sugeruje traktowanie dat radiowęglowych jako minimalnych wartości wieku.



Rys. 4.5. Zależność wieku kwasów huminowych (T_{HA}) od wieku huminów (T_H) dla gleb autogenicznych. Linia prosta przedstawia "prostą równych wieków"

Dla łatwiejszego zinterpretowania stwierdzonych zależności wyniki datowania gleb opisanych w poprzednim punkcie przedstawiono na wykresach 4.5 - 4.8.

Na każdym z wykresów zaznaczono linię prostą, wyznaczającą zbiór punktów dla których $T_y = T_x$, czyli tzw. prostą równych wieków. Zgrupowanie się punktów doświadczalnych pod lub nad tą prostą świadczy o systematycznym zaniżeniu dat dla jednej z frakcji względem dat wyznaczonych dla drugiej



Rys. 4.6. Zależność wieku wyznaczonego dla całości substancji organicznej gleby (R_{ORG}) od wieku kwasów huminowych dla gleb autogenicznych z zaznaczoną "prostą równych wieków"

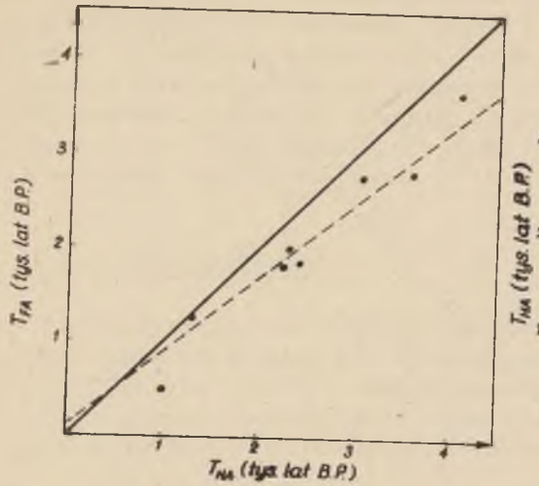
z frakcji. Dla każdego zbioru punktów doświadczalnych wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów zależność eksperymentalną w postaci prostej o równaniu:

$$T_y = a + b\,T_x, \tag{4.1}$$

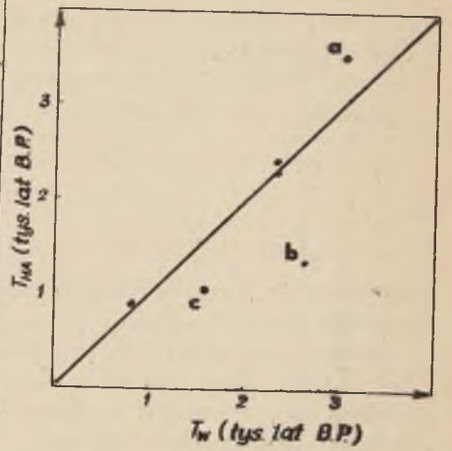
rozrzut punktów doświadczalnych względem prostej (4.1) określony wzorem:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n}\sum(T_{yi} - a - b \cdot T_{xi})^2} \tag{4.2}$$

oraz współczynnik korelacji r.



Rys. 4.7. Wiek kwasów fulwowych (T_{FA}) w funkcji wieku kwasów huminowych (T_{HA}) dla próbek gleb autogenicznych z Troszyna i gleb hydrogenicznych z Pomorska. Linia ciągła - prosta równych wieków; linia przerywana - prosta najmniejszych kwadratów (równ. 4.5)



Rys. 4.8. Wiek kwasów huminowych (T_{HA}) w funkcji wieku węgli drzewnych (T_W) towarzyszących poziomom gleb autogenicznych

Na rys. 4.5 przedstawiono zależność wieku T_{HA} dla frakcji NaOH-SOL (kwasów huminowych) od wieku T_H otrzymanego dla frakcji RES (huminów). Wykonane pomiary dają możliwość porównania par dat T_{HA} i T_H dla siedmiu poziomów gleb kopalnych (z porównania wyłączono wyniki datowań hydrogenicznych gleb kopalnych z Pomorska).

Punkty przedstawiające wyniki pomiarów składają się dokładnie wzdłuż prostej $T_{HA} = T_H$. Doświadczalne stwierdzona zależność między T_{HA} i T_H, wyznaczona metodą najmniejszych kwadratów, ma postać:

$$T_{HA} = 20 + 1.011\ T_H \qquad (4.3)$$

i pokrywa się praktycznie z prostą o równaniu $T_{HA} = T_H$. Wartość parametru s wynosi 80 lat, jest więc zbliżona do błędów doświadczalnych, jakimi obardzone są poszczególne daty radiowęglowe, współczynnik korelacji r = = 0.998.

Na rys. 4.6 przedstawiono zależność wieku T_{ORG} otrzymanego dla całości substancji organicznej gleby (frakcja ORG) od wieku T_{HA} dla kwasów huminowych. Porównanie możliwe jest dla siedmiu poziomów glebowych z wydm w Troszynie i Rabsztynie. Punkty doświadczalne układają się wzdłuż prostej

$T_{ORG} = T_{HA}$, jednak wszystkie leżą poniżej prostej. Świadczy to o zaniżeniu wieku frakcji ORG w stosunku do wieku kwasów huminowych, spowodowanym obecnością we frakcji ORG młodych kwasów fulwowych. Dopasowana prosta najmniejszych kwadratów ma postać

$$T_{ORG} = - 135 + 0.997\ T_{HA}, \qquad (4.4)$$

rozrzut punktów doświadczalnych wynosi s = 85 lat, współczynnik korelacji r = 0.999.

Na rys. 4.7 przedstawiono wartości wieku T_{FA}, dla frakcji HCl-SOL (kwasów fulwowych) w funkcji odpowiednich wartości wieku T_{HA} dla kwasów huminowych. Otrzymano 9 par wartości dla poziomów glebowych z wydmy w Troszynie (tabl. 4.1) i wydmy w Pomorsku (tabl. 4.3).

Wyniki datowań wykazują znaczny rozrzut, widoczne jest również systematyczne zaniżenie wartości wieku kwasów fulwowych w porównaniu z odpowiednimi datami dla kwasów huminowych, występujące dla obu typów gleb, tzn. autogenicznych gleb z wydmy w Troszynie i hydrogenicznych gleb z Pomorska. Tylko dla jednej z próbek otrzymano większy wiek dla kwasów fulwowych niż dla kwasów huminowych. Pomiar ten (Gd-739; 1100 ± 210 B.P.) obarczony jest znacznym błędem pomiarowym i nie można przypisywać mu większego znaczenia. Równanie prostej najmniejszych kwadratów ma postać:

$$T_{FA} = 515 + 0.629\ T_{HA} \qquad (4.5)$$

Wartość parametru s = 315 lat znacznie przekracza dokładność poszczególnych pomiarów wieku, stosunkowo niski jest współczynnik korelacji, równy r = 0.751.

Porównanie dat dla kwasów huminowych z wiekiem T_w otrzymanym dla węgli drzewnych towarzyszących glebie możliwe jest dla sześciu próbek i zostało przedstawione na rys. 4.8.

Dla trzech par dat widoczna jest dobra zgodność wieku kwasów huminowych i węgli drzewnych (są to próbki Rabsztyn 6/79, Budzyń 17/BN/79 oraz Troszyn 2/78), natomiast w pozostałych trzech przypadkach występują znaczne różnice wieku. Dla punktu oznaczonego symbolem (a) na rysunku 4.8 występowanie różnicy wieku jest zrozumiałe, gdyż węgle drzewne pochodzą z warstwy pożarowej znajdującej się nad warstwą humusu, a zatem wiek kwasów huminowych powinien być większy (por. po. 4.3.1). Punkt oznaczony symbolem (c) odnosi się do najmłodszej gleby kopalnej z wydmy w Troszynie, zalegającej na niewielkiej głębokości, wynoszącej ok. 2 m od powierzchni wydmy, porośniętej drzewami. Odmłodzenie wieku humusu z tej próbki jest prawdopodobne.

4.5. Podsumowanie i wnioski

Wykonano pomiary wieku dla jedenastu poziomów gleb autogenicznych wytworzonych z piasków eolicznych w wydmach w Troszynie, Rabsztynie, Grodzewie i Budzyniu oraz dla czterech poziomów gleb hydrogenicznych z wydmy w Pomorsku. Badane próbki gleb traktowane były roztworami HCl i NaOH w celu wydzielenia frakcji: HCl-SOL (kwasy fulwowe), NaOH-SOL (kwasy huminowe) oraz RES (huminy). Dla 9 próbek wykonano również pomiary wieku dla całości substancji organicznej gleby, a dla sześciu próbek wykonano datowania węgli drzewnych towarzyszących poziomem glebowym. Z przeprowadzonej szczegółowej dyskusji wyników datowań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Zastosowana w niniejszej pracy prosta metodyka ekstrakcji frakcji HCl-SOL, NaOH-SOL i RES pozwala na poprawne datowanie autogenicznych holoceńskich gleb kopalnych wytworzonych z piasków eolicznych z błędem nieznacznie przekraczającym typowe laboratoryjne błędy pomiarów wieku.
2. Istotne znaczenie dla dokładności datowania ma kompletne usunięcie korzonków roślin współczesnych oraz intensywna ekstracja kwasów fulwowych.
   Zadowalające wyniki można otrzymać przy oddzieleniu kwasów fulwowych przez traktowanie próbki humusu 4% roztworem HCl w temperaturze 100°C przez 1 godzinę.
3. Najdokładniejsze wyniki uzyskuje się przy datowaniu frakcji NaOH-SOL (kwasów huminowych), chociaż w niektórych przypadkach dla gleb autogenicznych można uzyskać zadowalające rezultaty również przy datowaniu całości substancji organicznej gleby.
4. W świetle wyników uzyskanych dla czterech poziomów hydrogenicznych gleb kopalnych z wydmy w Pomorsku należy stwierdzić, że datowanie metodą ^{14}C frakcji gleb typu hydromorficznego nie mają istotnej wartości chronometrycznej. Najbardziej wiarygodne daty uzyskuje się dla frakcji NaOH-SOL, jednak otrzymane daty muszą być interpretowane jako minimalne.

5. DOKŁADNOŚĆ DATOWANIA TORFÓW, GYTJI I MUŁKÓW

5.1. Wstęp. Sformułowanie zagadnienia

Torfy i gytje detrytusowe zaliczane są do klasycznych materiałów nadających się znakomicie do datowania metodą ^{14}C i pozwalających na uzyskanie precyzyjnych wyznaczników chronologicznych. Nieco mniejsze zaufanie budzą datowania mułków organicznych, mamułów torfiastych i podobnych osadów, zwłaszcza przy małej zawartości substancji organicznej w osadzie. Sytuacja staje się szczególnie krytyczna przy datowaniu próbek o wieku zbliżonym do granicznego wieku mierzalnego przy użyciu konkretnej aparatury pomiarowej.

Z praktyki Laboratorium ^{14}C w Gliwicach, jak również z danych publikowanych w czasopiśmie „Radiocarbon" można przytoczyć liczne przykłady nieudanych datowań osadów holoceńskich, a zwłaszcza późnoplejstoceńskich.

Klasyczna koncepcja preparatyki wstępnej próbek organicznych, w tym również torfów, gytji, mułków organicznych i innych osadów, pochodząca jeszcze od de Vriesa, polega na sukcesywnym traktowaniu próbki roztworami HCl, NaOH i ponownie HCl. W myśl tej koncepcji wiarygodnym materiałem, nadającym się do pomiaru koncentracji ^{14}C i wyznaczenia wieku, jest nierozpuszczalna część próbki, pozostała po odrzuceniu frakcji rozpuszczalnych w roztworach HCl i NaOH.

W praktyce stosowanie takiej procedury nastręcza niekiedy trudności, gdy masa próbki otrzymana po odrzuceniu frakcji HCL-SOL i NaOH-SOL jest zbyt mała dla wykonania pomiaru wieku w warunkach standardowych. Sytuacja taka jest typowa przy datowaniu próbek pobieranych sondami o niewielkiej średnicy, gdy masa próbki przeznaczonej do datowania jest ograniczona i praktycznie niemożliwa do uzupełnienia. Zdarza się również, że przy próbkach pobieranych z odsłonięć lub wykopów, gdy możliwe jest pobranie dużych ilości materiału, ocena stopnia humifikacji i potrzebnej do datowania masy próbki jest błędna i dopiero w laboratorium, po przeprowadzeniu preparatyki wstępnej, okazuje się, że ilość materiału nadającego się do datowania jest zbyt mała.

Punktem wyjścia dla badań przedstawionych w dalszej części tego rozdziału jest stwierdzenie, że wymienione wyżej typy osadów organogenicznych charakteryzują się, podobnie jak gleby, niejednorodnym składem i dużą podatnością na zanieczyszczenie substancjami organicznymi obcego pochodzenia, chociaż oczywiście w znacznie mniejszym stopniu, z uwagi na mniej-

szą rolę procesów biochemicznych i geochemicznych towarzyszących powstawaniu i przekształceniu się osadu.

5.2. Wyniki pomiarów*)

W celu określenia błędów datowania, wywoływanych naturalnymi warunkami powstawania i zalegania osadu, wykonano kilkadziesiąt datowań dla wybranych próbek osadów holoceńskich i plejstoceńskich. Zastosowano identyczną metodę preparatyki wstępnej próbki jak przy datowaniu poziomów glebowych (por. rozdz. 4.2). Dla większości próbek odrzucono frakcję HCl-SOL, a pomiary wieku wykonano dla frakcji NaOH-SOL i frakcji RES.

5.2.1. Osady holoceńskie i późnoglacjalne

Wyniki otrzymane dla 15 próbek holoceńskich torfów, gytji i mułków przedstawiono w tabeli 5.1 i graficznie na rys. 5.1. Uzyskane wartości wieku obu frakcji są w większości próbek zbliżone do siebie, a punkty doświadczalne układają się w przybliżeniu symetrycznie względem prostej "równych wieków". Prosta najmniejszych kwadratów, wyznaczona dla 15 par wartości (T_{HA}, T_{RES}), ma równanie

$$T_{HA} = -85 + 1.025\, T_{RES} \qquad (5.1)$$

i praktycznie pokrywa się z zaznaczoną na rysunku linią. Współczynnik korelacji r (T_{HA}, T_{RES}) wynosi 0.992, rozrzut punktów doświadczalnych względem prostej (wzór 5.1), określony wzorem (4.2) wynosi S = 400 lat. Powyższe liczby świadczą o tym, że wartości wieku frakcji NaOH-SOL (która będzie w dalszym ciągu nazywana kwasami huminowymi) i frakcji RES nie wykazują systematycznego przesunięcia względem siebie, jednak różnice dat dla poszczególnych próbek znacznie przekraczają rozrzut, wynikający z dokładności pomiarów wieku. Identyczne wnioski uzyskuje się, stosując metody statystycznej weryfikacji hipotez. Dla weryfikacji hipotezy o braku systematycznego przesunięcia dat radiowęglowych dla frakcji NaOH-SOL względem dat dla frakcji RES zastosować można test wykorzystujący zmienną t Studenta (Brandt, 1976, s. 111 i nast.) zdefiniowaną jako

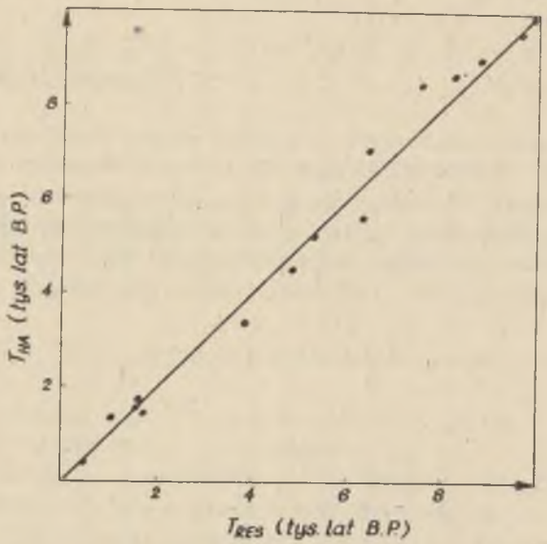
$$t = \frac{\bar{\Delta}}{s_{\Delta}} \qquad (5.2)$$

*) Datowania przedstawione w tym rozdziale zostały wykonane częściowo w ramach zleceń Instytutu Geologicznego CUG, Zakładu Geomorfologii i Hydrologii Niżu IGiPZ PAN w Toruniu oraz Instytutu Geografii UAM w Poznaniu.

Tabela 5.1

Wyniki datowań frakcji NaOH-SOL i RES próbek torfów, gytji i mułków

Nr	Rodzaj próbki	Frakcja RES		Frakcja NaOH-SOL		$\Delta_i = T_{RES} - T_{HA}$	$k_i = \frac{s_{\Delta}}{\Delta i}$
		Gd	T_{RES} (lat B.P.)	Gd	T_{HA} (lat B.P.)		
1	Torf	770	445±65	1236	410±45	35±79	0,443
2	Torf	1215	1035±65	748	1350±70	- 315±96	- 3.281
3	Torf	525	1560±55	524	1560±60	±82	0,000
4	Torf	1211	1015±80	747	1750±75	- 135±110	- 1,227
5	Torf	726	1715±70	1195	1480±55	255±89	2.865
6		735	2650±100	733	3360±145	490±176	2.784
7	Torf	745	4820±105	746	4475±225	345±248	1.391
8		740	5255±245	741	5205±455	50±290	0,172
9		1204	6295±65	1207	5615±75	680±99	6,869
10	Torf	715	6425±140	1132	7050±70	- 625±193	- 3.238
11		1200	7520±100	1199	8450±105	- 930±145	- 6.414
12	Torf	1216	8205±100	749	8640±200	- 435±224	- 1.942
13	Torf	716	8760±220	1136	8995±75	- 235±232	- 1.013
14		1202	9660±110	732	9540±240	120±264	0.455
15	Torf	1233	9870±110	766	9926±95	20±156	0.128



Rys. 1. Zależność wieku frakcji NaOH-SOL (T_{HA}) od wieku frakcji RES dla próbek torfu, gytji i mułków organicznych datowanych w laboratorium gliwickim

gdzie

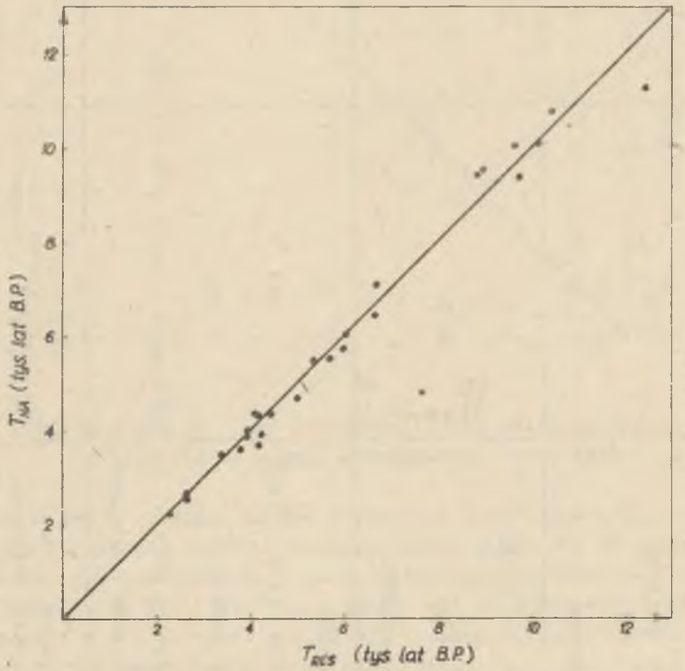
$$\bar{\Delta} = \frac{1}{n} \sum_{i} \Delta_i ; \quad \Delta_i = T_{RESi} - T_{HAi} \tag{5.3}$$

$$s_{\bar{\Delta}} = \sqrt{\frac{\sum (\Delta_i - \bar{\Delta})^2}{n(n-1)}} \tag{5.4}$$

Wartości różnic $\Delta_i = T_{RESi} - T_{HAi}$ podane są w siódmej kolumnie tabeli 5.1. Wartość krytyczna $t_{\alpha,f}$ dla poziomu istotności $\alpha = 0.005$ i liczby stopni swobody $f = 14$ wynosi $t_{\alpha,f} = 2.63$, ponieważ obliczona na podstawie danych z tab. 5.1 wartość $t_{exp} = -0.416$ nie wykracza poza obszar krytyczny, tzn. $|t_{exp}| < t_{\alpha,f}$, należy uznać powyższą hipotezę za prawdziwą. Z kolei dla zweryfikowania hipotezy o nadmiernym rozrzucie różnic pomiędzy datami T_{HA} i T_{RES} wystarczy zauważyć, że zmienna M zdefiniowana wzorem

$$M = \sum_{i} k_i^2 \tag{5.5}$$

gdzie $k_i = \frac{\Delta i}{s_{\Delta_i}}$ są unormowanymi wartościami różnic, podanymi w ostatniej kolumnie tab. 5.1, ma rozkład zbliżony do standardowego rozkładu χ^2 o f=n stopniach swobody (Brandt, 1976). Obliczona wartość M = 134.22 znacznie przekracza wartość krytyczną $\chi^2_{\alpha,f}$ dla $\alpha = 0.0001$ i f = 15, wynoszącą $\chi^2_{\alpha,f} = 37.70$. Jak łatwo zauważyć z danych zamieszczonych w tab. 5.1, największy wkład do obliczonej wartości M wynoszą pomiary dla próbek nr 9 i nr 11. Odpowiednie wartości parametru k_i wynoszą 6.869 i - 6.414, co oznacza, że różnice dat dla frakcji RES i NaOH-SOL ponad sześciokrotnie przekraczają oszacowaną laboratoryjną dokładność pomiaru wieku. Pomijając wyniki datowania tych dwóch próbek otrzymuje się M = 45.90, $\chi^2_{\alpha,f} = 34.53$, $\alpha = 0.001$, f = 13. Obliczona wartość M ponownie wykracza poza obszar krytyczny zmiennej χ^2, potwierdzając prawdziwość hipotezy o nadmiernych rozbieżnościach dat dla frakcji NaOH-SOL i RES. Równanie prostej najmniejszych kwadratów dla 13 próbek, pozostałych po odrzuceniu próbek nr 9 i 11, ma postać

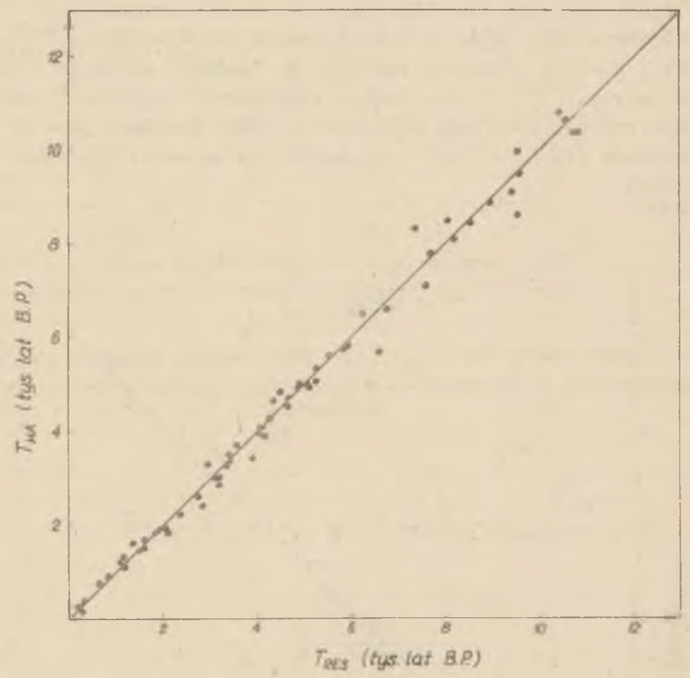


Rys. 5.2. Zależność wieku frakcji NaOH-SOL (T_{HA}) od wieku frakcji RES dla próbek gytji, mułków organicznych itp. datowanych w innych laboratoriach

$$T_{HA} = -45 + 1.017\ T_{RES} \qquad (5.6)$$

współczynnik korelacji r = 0.996, średni rozrzut punktów pomiarowych S = = 300 lat.

Dla porównania podobną analizę przeprowadzono dla zestawu danych zebranych z dostępnymi autorowi źródeł (Radiocarbon, tomy 11-21 z lat 1969-1979, niektóre wcześniejsze numery czasopisma "Radiocarbon" oraz zestawienia z pracy Shepparda et al, 1979).



Rys. 5.3. Zależność wieku frakcji NaOH-SOL (T_{HA}) od wieku frakcji RES dla próbek torfu datowanych w innych laboratoriach

Z uwagi na większą liczbę dostępnych danych analizę przeprowadzono w dwóch grupach. Do pierwszej grupy zaliczono próbki, określane w wykazach czasopisma "Radiocarbon" jako gytje, mułki lub ogólniej, bez sprecyzowanych określeń genetycznych, jako osady organiczne, zaś do drugiej grupy zaliczono próbki torfu. Z analizy wykluczono te próbki, dla których otrzymano (dla jednej lub obu frakcji) wiek współczesny. Ostatecznie do pierwszej grupy zaliczono 26 pomiarów wieku próbek gytji, mułków itp., zaś do drugiej grupy 68 pomiarów wieku próbek torfu. Analizowane wyniki datowań obejmują przedział wieku od późnego glacjału do ok. 200 lat B.P. Zebrane

Tabela 5.2

Wyniki analizy statystycznej datowań frakcji NaOH-SOL i RES dla gytji, mułków itd. oraz torfów

Obliczane parametry statystyczne	Pomiary laboratorium C-14 w Gliwicach torfy i gytje	Pomiary z innych laboratoriów	
		gytje, mułki itd.	torfy
Prosta najmniej. kwadrat. $T_{HA} = a + b\ T_{RES}$	$T_{HA} = -45 + 1.017\ T_{RES}$	$T_{HA} = -35 + 1.001\ T_{RES}$	$T_{HA} = 35 + 0.979\ T_{RES}$
Wsp. korelacji r	0.996	0.991	0.995
S (por. równ.(4.2)) [lat]	300	370	305
Liczba próbek n	13	26	68
TEST chi - kwadrat			
$M = \sum k_i^2$	45.90	110.3	299.7
$\chi^2_{\alpha,f}$ $\alpha = 0.001$	34.53	54.05	109.8
Test Studenta			
t_{exp}	- 0.380	0.378	1.55
$t_{\alpha,f}$ $\alpha = 0.01$	3.06	2.80	2.65

wyniki datowań, przedstawione na rys. 5.2 i 5.3, układają się w przybliżeniu symetrycznie wokół linii ciągłych, przedstawiających proste "równych wieków", nie wykazując żadnej tendencji systematycznej. W celu wyciągnięcia bardziej udokumentowanych wniosków datowania z obu grup poddano analizie statystycznej identyczne jak datowania zamieszczone w tab. 5.1. Wyniki obliczeń podsumowano w tabeli 5.2. Dla żadnej z trzech analizowanych grup datowań nie stwierdzono systematycznych różnic pomiędzy wartościami wieku dla frakcji NaOH-SOL i frakcji RES; świadczą o tym zarówno wartości współczynników prostej najmniejszych kwadratów (wyraz wolny zbliżony do zera, znacznie mniejszy niż typowy błąd pojedynczego pomiaru wieku, wartość b zbliżona do jedności), jak również wyniki testu Studenta. Wyniki testu chi - kwadrat wskazują natomiast jednoznacznie na występowanie nadmiernych różnic pomiędzy wartościami wieku dla frakcji NaOH-SOL i frakcji RES. Nadmierny rozrzut dat dla tych frakcji widoczny jest we wszystkich trzech analizowanych grupach próbek; za jego miarę liczbową można przyjąć parametr S, zdefiniowany wzorem (4.2). Obliczone dla trzech grup próbek wartości parametru S są praktycznie równe sobie i nieznacznie przekraczają 300 lat (średnia ważona wartość S wynosi S_w = 320 lat). Można przyjąć, że obserwowane rozbieżności wywoływane są równoczesnym działaniem dwóch zasadniczo różnych czynników: a) niedokładnością pomiaru koncentracji izotopu ^{14}C w próbce (czynnik laboratoryjny) oraz b) istotnymi różnicami wieku poszczególnych składników próbki (czynnik zewnętrzny - pozalaboratoryjny), związanymi z mechanizmem depozycji osadu, procesami geochemicznymi i biologicznymi, zanieczyszczeniem itd. Zakładając niezależność tych dwóch czynników, otrzymuje się związek

$$S^2 = S^2_{lab} + S^2_{ext} \qquad (5.7)$$

Przyjmując za S_{lab} typowy błąd pomiaru wieku, wynoszący 100 lat, a za S podaną wyżej średnią ważoną S_w = 320 lat, można oszacować, na podstawie zebranych wyników pomiarów, wielkość błędu wywoływanego czynnikami zewnętrznymi.

Z (5.7) otrzymuje się, po wstawieniu wartości liczbowych

$$S_{ext} = \sqrt{S^2_w - S^2_{lab}} = 300 \text{ lat} \qquad (5.8)$$

5.2.2. O s a d y p l e j s t o c e ń s k i e

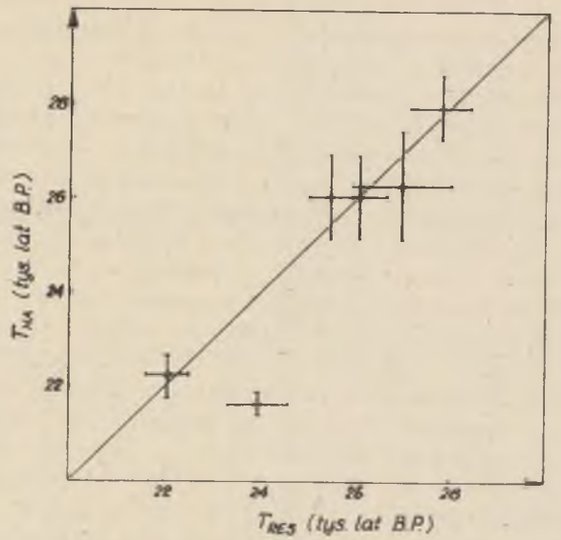
Wyniki pomiarów wieku dla różnych frakcji próbek osadów plejstoceńskich o wieku przekraczającym 20 tysięcy lat przedstawiono w tabeli 5.3. Dla siedmiu badanych próbek uzyskano daty skończone, porównanie wartości wieku dla frakcji NaOH-SOL i frakcji RES tych próbek zawiera rys. 5.4. W pięciu przypadkach uzyskano zgodne ze sobą daty dla obu frakcji, jedynie w przypadku próbki gleby z profilu Jarosław (Maruszczak, 1980) różnica

Tabela 5.3

Wyniki datowania wybranych próbek późnoplejstoceńskich osadów organicznych

Nr	Typ osadu	Frakcja RES		Frakcja NaOH-SOL		Frakcja HCl-SOL	
		nr lab.	wiek B.P.	nr lab.	wiek B.P.	nr lab.	wiek B.P.
1	Mamuł organiczny	Gd-615	23 960 ± 630	Gd-1052	21 660 ± 250	Gd-607	27 260 ± 785
2	Torf	Gd-519	29 500 $^{+3200}_{-2300}$	Gd-518	27 400 $^{+2340}_{-1820}$	-	-
3	Torf	Gd-645	22 050 ± 450	Gd-646	22 230 ± 480	-	-
4	Mułek organiczny	Gd-1076	>42 500	Gd-1077	>42 900	Gd-647	34 000 $^{+2300}_{-1800}$
5	-"-	Gd-671	>40 700	Gd-1105	>41 200	Gd-668	25 000 ± 1000
6	Mamuł torfiasty	Gd-1219	26 080 ± 550	Gd-758	26 070 ± 900	-	-
7	-"-	Gd-1220	25 460 ± 450	Gd-755	26 070 ± 910	-	-
8	-"-	Gd-753	26 960 ± 1050	Gd-752	26 300 ± 1140	-	-
9	Torf	Gd-757	27 780 ± 590	Gd-756	27 960 ± 680	-	-
10		Gd-940	>41 500	Gd-1446	>46 000		

Objaśnienia: 1 - prof. Jarosław (H. Maruszczak, 1980); 2 - prof. Łeznowola 2 (M.D. Baraniecka) 3, 4, 5 - stan. Konin-Maliniec (W. Stankowski) 6, 7, 8, 9 - prof. Sobieski (K. Rotnicki) 10 - stan. Kończyce Małe (J. Jersak)



Rys. 5.4. Wyniki datowań frakcji NaOH-SOL (T_{HA}) i frakcji RES dla późnoplejstoceńskich osadów organogenicznych starszych od 20 tys. lat B.P. datowanych w laboratorium gliwickim. Odcinki przy wynikach datowań oznaczają granice pojedynczego błędu pomiarowego

dat obu frakcji, wynosząca 2 300 lat, przekracza znacznie błąd pomiaru wieku i musi być uznana za istotną. Wiek trzech pozostałych próbek wykracza poza granice datowania możliwe do osiągnięcia przy użyciu stosowanej aparatury pomiarowej.

Szczególnie ważne wyniki uzyskano podczas datowania frakcji HCL-SOL. We wszystkich trzech przypadkach wyszczególnionych w tab. 5.3 daty radiowęglowe tej frakcji odbiegają znacznie od pozostałych, przy czym dla dwóch próbek z profilu Konin-Maliniec (Pazdur, Stankowski, Tobolski, 1980) uzyskano dla frakcji HCl-SOL daty skończone, podczas gdy w pozostałych dwóch frakcjach nie stwierdzono śladów izotopu ^{14}C. Wynik ten jednoznacznie świadczy o obecności znacznej ilości zanieczyszczeń młodszą (współczesną) substancją organiczną najprawdopodobniej pod postacią rozpuszczalnych w wodzie deszczowej związków, stanowiąc potwierdzenie przedstawionych w rozdz. 4 przykładów wyraźnego odmłodzenia tej frakcji w stosunku do dat uzyskiwanych dla innych składników osadu.

5.3. Dyskusja i wnioski

Przedstawione w niniejszym rozdziale wyniki datowań próbek holoceńskich i późnoplejstoceńskich torfów, gytji i mułków organicznych pozwalają na wyciągnięcie pewnych ogólnych wniosków, istotnych zarówno dla metodyki datowania metodą ^{14}C, jak również dla interpretacji otrzymanych dat. Przede wszystkim porównanie datowań dla frakcji NaOH-SOL i frakcji RES prowadzi do wniosku o braku systematycznej różnicy wieku tych frakcji, wykazując jedynie nadmierny rozrzut dat w porównaniu z wartościami błędów laboroatoryjnych. Fakt ten stwierdzono dla serii datowań próbek pochodzących z terenu Polski wykonanych w ramach systematycznych badań prowadzonych przez autora, jak też dla znacznie większej liczby próbek z różnych rejonów kuli ziemskiej, głównie z obszaru strefy umiarkowanej, datowanych w kilkunastu laboratoriach zagranicznych (m.in. Birmingham, Lund, Cambridge, UCLA, Belfast, Groningen, Uppsala) przy zastosowaniu różnych procedur laboratoryjnych. Dowodzi to, że zaobserwowane prawidłowości nie są związane z konkretną metodyką wydzielenia frakcji czy też pomiaru aktywności ^{14}C, lecz stanowią wewnętrzną własność datowanych osadów.

Dla dalszej dyskusji nadmiernych różnic między datami radiowęglowymi dla frakcji RES i NaOH-SOL przyjmijmy za prawdziwą koncepcję, w myśl której daty uzyskiwane dla frakcji RES są najbardziej wiarygodne. Koncepcja ta uzasadniana jest zwykle dwoma argumentami: a) w skład frakcji RES wchodzą nierozłożone szczątki roślinne, zdeponowane w czasie powstawania osadu, b) w zasadzie jedynymi powodami uzyskania fałszywego wieku dla tej frakcji jest zanieczyszczenie pod postacią redeponowanego materiału (postarzenie) lub przerostów korzeni roślin (odmłodzenie). Pomija się tu oczywiście zafałszowanie wieku wskutek zanieczyszczenia podczas pobierania, przechowywania, transportu i obróbki laboratoryjnej próbek. Analogicznie argumentem przemawiającym za małą wiarygodnością dat radiowęglowych uzyskiwanych dla frakcji NaOH-SOL jest fakt, iż składa się ona z substancji powstałych w procesie rozkładu pierwotnej materii organicznej. Koncentracja izotopu ^{14}C w tej frakcji może ulec zmianie podczas samego procesu rozkładu, jak również poprzez infiltrację wchodzących w jej skład rozpuszczalnych w wodzie związków organiczno-mineralnych, pochodzących z młodszych (lub starszych) osadów organicznych.

W świetle tych uwag należy przyjąć daty dla frakcji RES za prawdziwe, zaś różnice między wiekiem tej frakcji a wiekiem frakcji NaOH-SOL za wynik zanieczyszczenia. W p. 5.2.1 oszacowano średni błąd związany z zanieczyszczeniem frakcji NaOH-SOL na 300 lat, wykazując jednocześnie na przykładzie trzech serii datowań, że ma on charakter błędu przypadkowego, a dokładniej średniego błędu standardowego w sensie normalnego rozkładu prawdopodobieństwa. Oznacza to, że przy datowaniu frakcji NaOH-SOL można spodziewać się w 68% przypadków wystąpienia błędu nie przekraczającego ± 300 lat, w 32% przypadków błędów większych niż ± 300 lat, a w 5% przypad-

ków błędów większych niż ± 600 lat. Są to w pewnym sensie wartości ekstremalne, przy datowaniu próbki składającej się w połowie (lub odpowiednio w 20%) z frakcji NaOH-SOL w 68 przypadkach na 100 wystąpi błąd nie większy niż ±150 lat (lub odpowiednio ± 60 lat), w 32 przypadkach na 100 błąd będzie większy niż ± 150 lat (niż ± 60 lat), a jedynie w 5 przypadkach na 100 będzie on większy niż ± 300 lat (niż ± 120 lat). Podane wartości błędów nie zależą od wieku próbki, należy jednak spodziewać się, że dla próbek starszych (z późnego glacjału i wczesnego holocenu) bardziej prawdopodobne będzie odmłodzenie niż postarzenie wieku (por. rys. 2.5 i 2.6). Efekt ten nie powinien być jednak znaczny, gdyż nie jest on widoczny w przeanalizowanym zbiorze datowań 109 próbek. Przytoczone wyżej wartości błędów oraz ich probabilistyczna charakterystyka pozwalają na wysunięcie następujących wniosków:

1. Dla próbek młodszych niż 10-15 tys. lat nie jest konieczne stosowanie intensywnej ekstrakcji kwasów huminowych przy datowaniu próbek torfu, gytji i innych osadów organogenicznych. W szczególności próbki osadów o niskim stopniu humifikacji mogą być datowane z zadowalającą dokładnością z całkowitym pominięciem procesu traktowania roztworem zasady sodowej lub przy stosowaniu jedynie powierzchownej ekstrakcji dla usunięcia najsłabiej związanych kwasów huminowych. Dla próbek o zawartości kwasów huminowych nie przekraczającej 20% błędy popełniane przy stosowaniu takiej uproszczonej procedury w znakomitej większości przypadków będą tego samego rzędu co typowe wartości błędów laboratoryjnych.
2. Określenie wielkości błędu lub przynajmniej jego znaku nie jest możliwe w przypadku datowania konkretnego pojedynczego poziomu organicznego. Tym niemniej przy konstrukcji schematów chronologicznych bazującej na obróbce statystycznej większej liczby datowań z pewnego obszaru błędy te będą się kompensować ze względu na ich przypadkowy charakter. Oznacza to, że granice czasowe procesów zachodzących w skali większych jednostek fizjograficznych, wyznaczane metodą średniowania czy też metodami regresji liniowej nie będą obciążone błędem systematycznym.
3. Z uwagi na małą liczbę datowań próbek starszych od ok. 20 tys. lat nie jest możliwe wyciąganie szczegółowych wniosków. Opierając się na przedstawionych w tab. 5.3 danych można jednak stwierdzić, że szczególnie istotne znaczenie dla poprawnego datowania próbek o wieku przekraczającym 30 tys. lat ma kompletne usunięcie kwasów fulwowych w procesie traktowania roztworem HCl. Datowanie frakcji HC-SOL jest z reguły bezwartościowe, wskazane natomiast jest równoczesne wykonanie pomiarów wieku frakcji NaOH-SOL oraz RES, o ile tylko ilość materiału organicznego jest wystarczająca.

6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW PRACY

1. Opracowano metodykę datowania węglanowych osadów jeziornych, określając warunki jej stosowalności, sposób pobierania próbek do datowania oraz dwustopniową procedurę obliczeniową, pozwalającą na wyeliminowanie błędu wywoływanego zjawiskiem "wieku pozornego" i wyznaczenie szybkości sedymentacji osadu oraz dat bezwzględnych dla wybranych wycinków rdzenia.
2. Przebadano możliwość datowania gleb kopalnych wytworzonych z piasków wydmowych, przy wykorzystaniu standardowej procedury preparatyki chemicznej próbek, polegającej na sukcesywnym traktowaniu gorącymi roztworami HCl, NaOH i HCl. Stwierdzono, że zastosowana metodyka pozwala na dokładne datowanie autogenicznych gleb kopalnych zarówno na podstawie frakcji NaOH-SOL (kwasów huminowych) i frakcji RES (huminów), jak również całości substancji organicznej gleby pod warunkiem usunięcia młodszych kwasów fulwowych we wstępnym etapie traktowania próbki roztworem kwasu solnego. Obserwowany rozrzut wyników datowań dla frakcji wydzielonych z gleb hydromorficznych prowadzi do wniosku o nieprzydatności tych gleb do datowania metodą ^{14}C.
3. Przeanalizowano wyniki datowań frakcji NaOH-SOL i RES próbek torfu, gytji i mułków organicznych, wykonanych w laboratorium gliwickim oraz w innych laboratoriach radiowęglowych. Stwierdzono występowanie nadmiernego rozrzutu dat radiowęglowych dla frakcji NaOH-SOL w stosunku do dat uzyskiwanych dla frakcji RES i oszacowano średni błąd wywoływany domieszką substancji organicznej obcego pochodzenia do frakcji NaOH-SOL na ± 300 lat. Brak zauważalnego błędu systematycznego w przeanalizowanym zbiorze ponad 100 próbek świadczy, że błędy wywoływane zanieczyszczeniem frakcji NaOH-SOL w pojedynczych próbkach kompensują się dla grupy próbek i w związku z tym nie mają istotnego znaczenia przy konstrukcji schematów chronologicznych opartych na statycznej obróbce zestawów dat radiowęglowych.

LITERATURA

Awsiuk R., Niedziałkowska E., Pazdur A., Pazdur M. F., Starkel L., Walanus A., 1980, Preliminary results of studies on the age of the Holocene alluvia at the left bank of the Wisłoka river near Dębica, Studia geomorph. Carpatho-Balcanica, 14, 33-42.

Beckmann G.G., 1971, The assessment of relative and absolute ages of soils - illustrated by some Hawaiian paleosols: [w] Paleopedology - origin, nature and dating of paleosols, D.H. Yaalon (red.), 139-147.

Berger W.H., Johnson R.F., 1978, On the thickeness and the ^{14}C age of the mixed layer in deep-sea carbonates: Earth Planet. Sci. Letters, 41, 223-227.

Blackburn G., Sleeman J.R., Scharpenseel H.W., 1979, Radiocarbon measurements and soil micromorphology as guides to the formation of gilgai at Kaniwa, Victoria: Austr. J. Soil Sci., 17, 1-15.

Blau M., Deevey E.S., Gross M.S., 1953, Yale natural radiocarbon measurements I: Science, 118, 1-6.

Bowler J.M., Polach H.A., 1971, Radiocarbon analyses of soil carbonates - an evaluation from paleosols in Southeastern Australia: [w] Paleopedology - origin, nature and dating of paleosols, D.H. Yaalon (red.), 97-108.

Brandt S., 1976, Metody statystyczne i obliczeniowe analizy danych, PWN, Warszawa.

Brinkman K., Münnich K.O., Vogel J.C., 1959, C^{14} - Alterbestimmung von Grundwasser: Naturwiss., 46, 10-17.

Brinkman K., Münnich K.O., Vogel J.C., 1960, Anwendung der C^{14} - Methode auf Bodenbildung und Grundwasserkreislauf: Geol. Rundschau, 49, 244-253.

Broecker W.S., Kulp J.L., Tucek C.S., 1956, Lamont natural radiocarbon measurements III: Science, 124, 154.

Broecker W.S., Walton A., 1959, The geochemistry of ^{14}C in fresh-water systems: Geochim. Cosmochim. Acta, 16, 15-38.

Campbell C.A., Paul E.A., Rennie D.A., McCallum K.J., 1967a, Factor affecting the acduracy of carbon dating method in soil humus studies: Soil Sci., 104, 81-85.

Campbell C.A., Paul E.A., Rennie D.A., McCallum K.J., 1967b, Applicability of the carbon dating method of analysis to soil humus studies: Soil Sci., 104, 217-224.

Clark R.M., 1975, A calibration curve for radiocarbon dates: Antiquity, 49, 251-266.

Costin A.B., Polach H.A., 1969, Dating soil organic matter. Applicability to buried soils in the Kosciusko area, N.S.W.: Atomic Energy in Australia, 12, No. 4, 13-17.

Costin A.B., Polach H.A., 1973, Age and the significance of slope deposits, Black Mountain, Canberra: Austr. J. Soil Sci., 11, 13-25.

Craig H., 1957, Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide: Geochim. Cosmochim. Acta, 12, 133-140.

Craig H., 1961, Mass-spectrometric analysis of radiocarbon standards: Radiocarbon, 3, 1-3.

Creer K.M., Hogg E., Małkowski Z., Mojski J.E., Niedziółka-Król E., Readman P.W., Tuchołka P., 1979, Palaeomagnetism of Holocene lake sediments from north Poland: Geophys. J. Roy. astr. Soc., 59, 287-313.

Damon P.E., Haynes C.V., Long A., 1964, Arizona radiocarbon dates V: Radiocarbon, 6, 91-107.

Damon P.E., Long A., Wallick E.I., 1973, Dendrochronological calibration of the carbon - 14 time scale: Proc. 8 th Inst.Radiocarbon Dating Conf., Lower Hutt, New Zealand, 1972, v. 1, 45-59.

Donner J.J., Jungner H., 1973, The effect of redeposited organic material on radiocarbon measurements of clay samples from Somero, southwestern Finland: Geol. Foren. Stokh. Forh., 95, 267-268.

Donner J.J., Jungner H., 1974, Errors in the radiocarbon dating of deposits in Finland from the time of deglaciation: Bull. Geol. Soc. Fin., 46, 139-144.

Donner J.J., Junger H., Vasari Y., 1971, The hard-water effect on radiocarbon measurements of samples from Saynajalampi, northeast Finland: Comm. Phys. Math., 41, 307-310.

Erlenkeuser H., Willkomm H., 1971, University of Kiel radiocarbon measurements VI: Radiocarbon, 13, 325-339.

Erlenkeuser H., Willkomm H., 1973, University of Kiel radiocarbon measurements VII: Radiocarbon, 15, 113-126.

Funder S., 1978, Holocene stratigraphy and vegetation history in the Scoresby Sund area, East Greenland: Grönlands Geologiske Undersogelse Bull. No. 129, 1-66.

Gerasimov I.P., 1971, Nature and originality of paleosols: [w] Paleopedology - origin, nature and dating of paleosols, D.H. Yaalon (red.), 15-27.

Gerasimov I.P., 1974, The age of recent soils: Geoderma, 12, No. 1/2, 17-25.

Geyh M.A., 1970, Möglichkeiten und Grenzen der Radiocarbon-Alterbestimmung von Boden. I. Methodische Probleme: Mitt. Deutsch. Bodenkundl. Ges., 10, 239-241.

Geyh M.A., 1971, On the determination of the initial ^{14}C content in groundwater: Proc. 8 th Int. Radiocarbon Dating Conf., Lower Hutt, New Zealand, 1972, v. 1, D59-D69.

Geyh M.A., Benzler J.H., Roeschmann G., 1971, Problems of dating Pleistocene and Holocene soils by radiometric methods: [w] Paleopedology - origin, nature and dating of paleosols, D.H. Yaalon (red.), 63-75.

Goh K.M., Molloy B.P.J., Rafter T.A., 1977, Radiocarbon dating of Quaternary loess deposits, Banks Peninsula, Canterbury, New Zealand: Quat. Res., 7, 177-196.

Goh K.M., Stout J.M., 1972, Radiocarbon enrichment and the turnover of soil organic matter in a chronosequence of soils, developed on wind blown sand in New Zealand: Proc. 8th Int. Radiocarbon Dating Conf., Lower Hutt, New Zealand, 1972, v. 2, 449-463.

Håkansson S., 1977, University of Lund radiocarbon dates X: Radiocarbon, 19, 424-441.

Håkansson S., 1979, Radiocarbon activity in submerged plants from various South Swedish lakes: [w] Radiocarbon Dating, R. Berger, H.E. Suess, (red.), 433-443.

Haynes C.V., Damon P.E., Grey D.C., 1966, Arizona radiocarbon dates VI: Radiocarbon, 8, 1-21.

Haynes C.V., Grey D.C., Damon P.E., Bennett R., 1967, Arizona radiocarbon dates VII: Radiocarbon, 9, 1-14.

Hendy C.H., Rafter T.A., MacIntosh N.W.G., 1972, The formation of carbonate nodules in the soils of the Darling Downs, Qeensland, Australia, and the dating of Talgai Cranium: [w] Proc. 8th Int. Radiocarbon Dating Conf., Lower Hutt, New Zealand, D106-D126.

Ingerson E., Pearson F.J., 1964, Estimation of age and rate of movement of grounwater by the ^{14}C method: [w] Recent Researches in the Field of Hydrosphere, Atmospheric and Nuclear Chemistry, Maruzen, Tokyo, 263-283.

Jenkinson D.S., 1965, Studies on the decomposition of plant materials in soil: J. Soil Sci., 16, 104-115.

Jenkinson D.S., 1971, Studies of decomposition of ^{14}C-labelled organic matter in soil: Soil Sci., 111. 64-70.

Karczewski A., Nowaczyk B., 1978, Budowa geologiczna wydmy w Troszynie koło Wolina: Spraw. Pozn. Tow. Przyj. Nauk, Nr 94, 38-40.

Kowalkowski A., 1977a, A paleopedological investigation of dunes at Pomorsko: Quaestiones Geogr., 4, 43-50.

Kowalkowski A., 1977b, Dynamika rozwoju późnoplejstoceńskich i holoceńskich gleb z piasków wydmowych w Pomorsku: Roczn. Gleboznawcze, 28, Nr 3/4, 19-35.

Libby W.F., 1955, Radiocarbon Dating, 2nd ed., Univ. of Chicago Press, Chicago.

Libby W.F., 1967, History of radiocarbon dating: [w] Radioactive dating and methods of low-level counting, IAEA, Vienna, 1-17.

Lobo P.F.S., Flexor J.M., Rapaire J.L., Sieffermann G., 1974, Essai de determination du temps de residence des fractions humiques de deux sols ferralitiques par l'utilisation du radiocarbone naturel et thermonucleaire: Cah. ORSTROM, ser. Pedologie, 12, 115-123.

Lüders R., Benzler J.H., Roeschmann G., Schneekloth H., 1970, Möglichkeiten und Grenzen der Radiocarbon-Alterbestimmung von Boden. Probleme der bodengenetischen Auswertung: Mitt. Deutsch. Bodenkundl. Ges., 10, 242-245.

Martel Y.A., Paul E.A., 1974, Effects of cultivation on the organic matter of grassland soils as determined by fractionation and radiocarbon dating: Can. J. Soil Sci., 54, 419-426.

Maruszczak H., 1980, Stratigraphy and chronology of the Vistulian loess in Poland: Quaternary Studies in Poland, 2, 57-76.

Mook W.G., Vogel J.C., 1968, Isotopic equilibrium between shells and their environment: Science, 159. 874-875.

Mościcki W., Zastawny A., 1977, New proportional counter assembly in Gliwice ^{14}C laboratory: [w] Low-Radioactivity Measurements and Applications, P. Povinec, S. Usačev, (red.), Proc. Int. Conf., The High Tatras, CSSR, Slov. Pedagog. Naklad., Bratislava, 91-92.

Münnich K.O., 1957, Messungen des C^{14}-Gehaltes von harten Grundwasser: Naturwiss., 44, 32.

Münnich K.O., 1959, C^{14}-Alterbestimmung von Grundwasser: Naturwiss., 46. 10-12.

Münnich K.O., Vogel J.C., 1959, Alterbestimmung von Süsswasser Kalkablagerungen: Naturwiss., 46, 168-169.

Nakhla S.M., Delibrias G., 1967, Utilisation de carbon-14 d'origine thermonucleaire pour l'etude de la dynamique du carbon dans le sol: [w] Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting, IAEA, Vienna, 169-176.

Nowaczyk B., 1976, Geneza i rozwój wydm śródlądowych w zachodniej części Pradoliny Warszawsko-Berlińskiej w świetle badań struktury, uziarnienia i stratygrafii budujących je osadów: Prace Kom. Geogr. Geol. PTPN, 16.

Nowaczyk B., Pazdur M.F., 1981, Próba datowania metodą ^{14}C gleb kopalnych z wydmy w Troszynie: Roczn. Glebozn., w druku.

Nowaczyk B., Pazdur M.F., Szczypek P., 1982, Wiek przekształceń eolicznych wydm w północno-zachodniej części Płaskowyżu Ojcowskiego: Geografia. Studia et Dissertationes, w druku.

Oberländer H.E., Roth K., 1968, Transformation of ^{14}C-labelled plant material in soils under field conditions: [w] Isotopes and Radiation in Soil Organic Matter Studies, IAEA, Vienna, 251-259.

Ogden III J.G., Hay R.J., 1964, Ohio Wesleyan University natural radiocarbon measurements I: Radiocarbon, 6, 340-348.

Ogden III J.G., Hay R.J., 1965, Ohio Wesleyan University natural radiocarbon measurements II: Radiocarbon, 7, 166-173.

Ogden III J.G., Hay R.J., 1969, Ohio Wesleyan University natural radiocarbon measurements IV; Radiocarbon, 11, 137-149.

Olson E.A., 1963, The problem of sample contamination in radiocarbon dating, Ph. D. Thesis, Columbia Univ.

Olsson I.U., 1973, A critical analysis of ^{14}C datings of deposits containing little carbon: Proc. 8th Int. Radiocarbon Dating Conf. Lower Hutt, New Zealand, 1972, 547-564.

Olson I.U., 1974, Some problems in connection with the evaluation of ^{14}C dates: Geol. Fören. Stokh. Forth., 96, 311-320.

Olsson I.U., Shawky El-Gammal, Y. Goksu, 1969, Uppsala natural radiocarbon measurements IX: Radiocarbon, 11, 515-544.

Pazdur A., Pazdur M.F., 1979, Methods of sample pretreatment in Gliwice Radiocarbon Laboratory: Prace i Materiały Muzeum Archeol. i Etnograf. w Łodzi, Ser. Archeol., Nr 26, 279-282.

Pazdur M.F., 1977, Problemy metodologii i opracowania statystycznego wyników pomiarów naturalnych aktywności C-14; praca dokt.

Pazdur M.F., 1980a, Radiowęgiel - izotop uniwersalny: Postępy Fizyki, 31, 321-343.

Pazdur M.F., 1980b, Pobieranie, przygotowanie i opis próbek organicznych przeznaczonych do datowania metodą ^{14}C: Archeologia Polski, 24, 317-333.

Pazdur M.F., Awsiuk R., Bluszcz A., Hałas S., Pazdur A., Walanus A., Zastawny A., 1979a, Preliminary results of the study of isotopic fractionation during chemical purification of carbon dioxide for radiocarbon dating: Radiochem. Radioanalyt. Letters, 39, 157-168.

Pazdur M., Kostkiewicz E., Mościcki W., Pazdur A., Pomykała W., Zastawny A., 1974, Analiza statystyczna wyników pomiarów tła i standardu oraz analiza korelacji pomiędzy parametrami fizycznymi wpływającymi na punkt pracy licznika pomiarowego: Zesz. Nauk. Pol. Śl., Seria Mat.-Fiz., Z. 23, 51-69.

Pazdur M.F., Mościcki W., Pazdur A., Zastawny A., 1979b, Pomiary koncentracji izotopu C-14 we współczesnych stalagmitach i stalaktytach: Zesz. Nauk. Pol. Śl., Seria Mat.-Fiz., Z. 33, 119-130.

Pazdur M.F., Pazdur A., 1980, Radiocarbon dating of calcareous gyttja sediments of North Polish lakes: Pol. Arch. Hydrobiol., 27, 25-36.

Pazdur M.F., Stankowski W., Tobolski K., 1980, Litologiczna i stratygraficzna charakterystyka profilu z kopalnymi utworami organogenicznymi w Malińcu koło Konina: Bad. Fizjogr. nad Polską Zach., 33A. 79-88.

Pazdur M.F., Walanus A., 1979a, Statistical analysis of data and age calculations in Gliwice Radiocarbon Laboratory: Prace i Materiały Muzeum Archeol. i Etnogr. w Łodzi, Seria Archeol., Nr 26, 283-289.

Pazdur M.F., Walanus A., 1979b, Analiza długookresowej stabilności warunków pracy aparatury pomiarowej w Laboratorium C-14. Analiza reprodukowalności warunków pomiarów próbek tła i standardu aktywności: Zesz. Nauk. Pol. Śl., Seria Mat.-Fiz., Z. 32, 111-120.

Pazdur M.F., Walanus A., 1979c, II. Zmiany wartości wysokiego napięcia i fluktuacje wydajności detekcji: Zesz. Nauk. Pol. Śl., Seria Mat.-Fiz., Z. 32, 121-130.

Pazdur M.F., Walanus A., Mościcki W., 1978, A method of continuous examination of counting efficiency during measurements of natural radiocarbon in a CO_2 filled proportional counter: Nucl. Instr. Methods, 151, 541-547.

Pearson F.J., Hanshaw B.B., 1970, Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effects on carbon-14 dating: [w] Isotope Hydrology, IAEA, Vienna, 271-286.

Perrin R.M.S., Willis E.H., Hodge C.A.H., Dating of humus podzols by residual radiocarbon activity: Nature, 202, 165-166.

Polach H.A., 1976, Radiocarbon dating as a research tool in archeology - hopes and limitations: [w] Proc. Symp. on Scientific Methods of Research in the Study of Ancient Chinese Bronzes and Southeast Asian Metal and Other Archaeological Artifacts, Natl. Gallery of Victoria, Melbourne, 255-298:

Rafter T.A., Jansen H.S., Lockerbill L., Trotter M., 1972, New Zealand radiocarbon reference standards: Proc. 8th Int. Radiocarbon Dating Conf., Lower Hutt, New Zealand, 1972, 625-675.

Rafter T.A., Stout J.D., 1970, Radiocarbon measurement as an index of the rate of turnover of organic matter in forest and grassland ecosystem in New Zealand: Proc. 12th Nobel Symp., Uppsala, 401-415.

Ralph E.K., Michael H.N., Han M.C., 1973, Radiocarbon dates and reality: MASCA Newsletter, 9, No. 1, 1-20.

Ruhe R.V., Miller G.A., Vreeken W.J., 1971, Paleosols, loess sedimentation and soil stratigraphy: [w] Paleopedology - origin, nature and dating of paleosols, D.H., Yaalon (red.), 41-59.

Sauerbeck D., Johnen B., 1973, Radiometrische Untersuchungen zur Humusbilanz: Landw. Forsch., Sonderheft 30/II, 137-142.

Scharpenseel H.W., 1971, Radiocarbon dating of soils - problems, troubles, hopes: [w] Paleopedology - origin, nature and dating of paleosols, D.H. Yaalon (red.), 77-88.

Scharpenseel H.W., 1972, Natural radiocarbon measurements on humic substances in the light of carbon cycle estimates: Proc. Int. Meeting on Humic Substances, Pudoc, Wageningen, 281-292.

Scharpenseel H.W., 1975a, Relative age and age sequence of fractions of soil organic matter: [w] Applications of Nuclear Methods in Biology and Agriculture, ESNA, No. 5, 10-17.

Scharpenseel H.W., 1975b, Relativalter und Sukzession von Fraktionen der organischen Bodensubstanz: Mitt. Deutsch. Bodenkundl. Gess., 22, 453-466.

Scharpenseel H.W., 1979, Soil fraction dating: [w] Radiocarbon Dating, R. Berger, H.E. Suess (red.), 277-283.

Scharpenseel H.W., Schiffmann H., 1977, Soil radiocarbon analysis and soil dating: Geophys. Surv., 3, 143-156.

Scharpenseel H.W., Schiffmann H., Zakosek H., 1979, Phasen der Bodenbildung in Tunesien: Z. Geomorph. N.F., Suppl., 33, 118-126.

Sheppard J.C., Ali S.Y., Mehringer P.J., 1979, Radiocarbon dating of organic components of sediments and peats: [w] Radiocarbon Dating, R. Berger, H.E. Suess (red.), 284-305.

Simonart P., Mayaudon J., 1966, Etude des transformations de la matiere organique du sol au moyen du carbon-14: Int. J. Appl. Radiation Isotopes, Spec. Suppl., 245-258.

Smith J.H., 1966, Some interrelations between decomposition of various plant residues and loss of soil organic matter as measured by carbon-14 labelling: Int. J. Appl. Radiation Isotopes, Spec. Suppl. 223-233.

Stout J.D., Goh K.M., Rafter T.A., 1977, Radiocarbon enrichment of soil organic fractions: [w] Low-Radioactivity Measurements and Applications, P. Povinec, S. Usačev, (red.), Proc. Int. Cont., The High Tatras, CSSR, Slov. Pedagog. Naklad., Bratislava, 309-316.

Stout J.D., O'Brien B.J., 1972, Factors affecting radiocarbon enrichment in soil and the turnover of soil organic matter: Proc. 8th Int. Radiocarbon Dating Conf., Lower Hutt, New Zealand, E13-E26.

Stuiver M., 1964, Carbon isotope distribution and correlated chronology of Searles Lake sediments: Am. J. Sci., 262. 377-392.

Stuiver M., 1969, Yale natural radiocarbon measurements IX: Radiocarbon, 11, 545-568.

Stuiver M., Polach H.A., 1977, Reporting of ^{14}C data: Radiocarbon, 19, 355-363.

Suess H.E., 1970, Bristlecone-pine calibration of the radiocarbon timescale from 5200 BC to the present: [w] Radiocarbon variations and absolute chronology, I.U. Olsson (red.), Wiley, New York, 303-309.

Suess H.E., 1979, A calibration table for conventional radiocarbon dates: [w] Radiocarbon Dating, R. Berger, H.E. Suess (red.), 777-784.

Switsur V.R., 1973, The radiocarbon calendar recalibrated: Antiquity, 47. 131-137.

Vogel J.C., 1959, Über den Isotopengehalt des Kohlenstoffs in Süsswasser-Kalkablagerungen: Geochim. Cosmochim. Acta, 16, 236-249.

Vogel J.C., 1960, Isotope separation factors of carbon in the equilibrium CO_2-HCO_3^--CO_3^{2-}: Summer Course on Nuclear Geology, Varenna, 216-221.

Walanus A., Pazdur M.F., 1980, Age reporting of very old samples: Radiocarbon, 22, 1021-1027.

Wendt U., Stahl W., Geyh M.A., Fauth F., 1967, Model experiments for ^{14}C water age determinations: [w] Isotopes in Hydrology, IAEA, Vienna, 321-337.

Wigley T.L.M., 1976, Effect of mineral precipitation on isotopic composition and ^{14}C dating of groundwater: Nature, 263. 219-221.

Williams G.E., Polach H.A., 1969, The evaluation of ^{14}C ages for soil carbonate from the arid zone: Earth Planet. Sci. Letters, 7, 240-242.

Williams G.E., Polach H.A., 1971, Radiocarbon analyses of soil carbonates. An evaluation from paleosols in Southeastern Australia: [w] Paleopedology - origin, nature and dating of paleosols, D.H. Yaalon, (red.), 97-108.

Willkomm H., Erlenkeuser H., 1973, C^{14} measurements on water plants and sediments of lakes; Proc. 8th Int. Radiocarbon Dating Conf., Lower Hutt, New Zealand, 312-323.

Yamasaki F., Hamada T., Hamada C., 1970, RIKEN natural radiocarbon measurements VI: Radiocarbon, 12, 559-576.

Zastawny A., 1972, Przyklejanie elektronów termicznych do molekuł tlenu w liczniku proporcjonalnym wypełnionym $CO_2 + O_2$: Zesz. Nauk. Pol. Śl., Seria Mat.-Fiz., Z. 20.

Zastawny A., 1974, Measurement of the attachment of thermal electrons to oxygen molecules in the proportional counter with mixture $CO_2 + O_2$: Acta Phys. Polon., A46, 39-46.

Zastawny A., Kostkiewicz E., Pazdur A., Pazdur M., Pomykała W., 1974, Zasada wyznaczania i kontroli punktu pracy licznika proporcjonalnego w Laboratorium C-14: Zesz. Nauk. Pol. Śl., Seria Mat.-Fiz., Z. 23, 41-49.

Zavielskij F.S., 1977, Osobiennosti radiouglerodnogo datirowanija poczw: [w] Low-Radioactivity Measurements and Applications, P. Povinec, S. Usačev, (red.), Proc. Int. Conf., The High Tatras, CSSR, Slov. Pedagog. Nakład., Bratislava, 299-307.

Zeller A., Oberländer H.E., Roth K., Stadler I., 1966, The humification of carbon-14 labelled mycelium in soil: Int. J. Appl. Radiation Isotopes, Spec. Suppl., 275-282.

BADANIE DOKŁADNOŚCI DATOWANIA METODĄ ^{14}C PÓŹNOPLEJSTOCEŃSKICH I HOLOCEŃSKICH OSADÓW ORGANOGENICZNYCH

S t r e s z c z e n i e

Praca niniejsza, wykonana jako rozprawa habilitacyjna w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach, poświęcona jest badaniu dokładności datowania metodą ^{14}C osadów organicznych uważanych za mało przydatne do celów chronometrycznych. Wspólne cechy, charakteryzujące te osady i utrudniające stosowalność metody radiowęglowej to niska zawartość substancji organicznej oraz nieokreślona początkowa koncentracja izotopu ^{14}C. Pierwsza z wymienionych cech powoduje dużą wrażliwość datowanych próbek na niewielkie nawet ilości zanieczyszczeń substancjami organicznymi obcego pochodzenia, druga własność jest źródłem niekiedy znacznych błędów, wynikających z niespełnienia podstawowego założenia chronometrii radiowęglowej, mówiącego, że koncentracja izotopu ^{14}C w powstającej warstwie osadu jest równa średniej koncentracji tego izotopu w żyjącej roślinności lądowej.

We wstępnej części pracy (rozdz. 2) przedstawiono podstawowe założenia chronometrii radiowęglowej, sformułowano pojęcie konwencjonalnego wieku radiowęglowego, omówiono metodykę pomiarów wieku oraz przeprowadzono szczegółową dyskusję błędów występujących przy wyznaczaniu wieku bezwzględnego metodą ^{14}C, wyszczególniając trzy podstawowe rodzaje błędów: 1 - błędy laboratoryjne, 2 - błędy wynikające z przybliżonego charakteru podstawowych założeń metody, 3 - błędy związane z indywidualnymi własnościami datowanych próbek. Wyniki datowań próbek drewna, węgli drzewnych i zwęglonych ziaren oraz torfu, wykonanych jednocześnie w laboratorium gliwickim i innych uznanych laboratoriach radiowęglowych (Tab. 2.2, rys. 2.2) świadczą o poprawnej ocenie przypadkowych błędów laboratoryjnych oraz o braku zauważalnego błędu systematycznego datowań wykonywanych w Laboratorium C-14 Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

Zjawisko zaniżenia koncentracji izotopu ^{14}C w powstającej warstwie osadu jeziornego, określane jako "efekt twardej wody", jest głównym źródłem trudności w datowaniu tych osadów. Prowadzi ono do wystąpienia tzw. wieku pozornego, a w konsekwencji do postarzenia zmierzonego wieku radiowęglowego o kilkaset a niekiedy nawet kilka tysięcy lat. Postarzenie to dotyczy wieku zarówno frakcji węglanowej jak i frakcji organicznej osadu. Analiza dostępnych danych prowadzi do wniosku, że termin "efekt twardej wody" jest nieodpowiedni, gdyż za powstawanie zjawiska wieku pozornego od-

powiedzialny jest przede wszystkim udział w osadzie szczątków roślin wodnych, pobierających węgiel pod postacią rozpuszczonego w wodzie dwutlenku węgla (Potamogeton, Chara, Myriophyllum). Przedstawiona metodyka datowania osadów węglanowych polega na wykonaniu serii oznaczeń wieku dla fragmentów rdzenia z różnych głębokości, a następnie zastosowaniu dwustopniowej procedury obliczania wieku pozornego i szybkości tworzenia osadu. Poprawne wyniki uzyskać można w przypadku datowania osadów o niezaburzonej strukturze, bez wyraźnych różnic litologicznych i przerw sedymentacyjnych, pod warunkiem wykonania dostatecznie dużej (zbliżonej do 10) liczby datowań fragmentów rdzenia z różnych głębokości. Opracowaną metodykę postępowania zilustrowano datowaniami rdzeni osadów jeziornych z trzech jezior z północnej Polski.

Wiarygodność dat radiowęglowych uzyskiwanych dla próbek gleb kopalnych jest od lat przedmiotem licznych kontrowersji. Jako główne źródła trudności wymienia się brak jednoznacznie określonego punktu odniesienia w pomiarze wieku, wywołany trwaniem samego procesu akumulacji substancji organicznej jak również następującego po nim procesu glebotwórczego oraz różny wiek poszczególnych składników gleby i dużą możliwość odmłodzenia, wywołaną przerostami korzeni, działalnością drobnych zwierząt i mikroorganizmów, a także infiltracją rozpuszczalnych w wodzie substancji organicznych. W przeprowadzonych badaniach zastosowano najprostszą metodykę rozdzielania frakcji gleby (rys. 4.1), polegającą na wydzieleniu frakcji rozpuszczalnej w kwasie solnym (kwasy fulwowe, frakcja HCl-SOL), nierozpuszczalnej w HCl, rozpuszczalnej w roztworze zasady sodowej (kwasy huminowe, frakcja NaOH-SOL) oraz nierozpuszczalnej pozostałości (huminy, frakcja RES). Ponadto w niektórych wypadkach wykonywano datowania dla całości substancji organicznej gleby (frakcja ORG) oraz dla towarzyszących poziomowi glebowemu węgli drzewnych. Wykonano pomiary wieku dla 11 próbek autogenicznych gleb kopalnych wytworzonych na podłożu piasków wydmowych (Troszyn k/Wolina, 3 próbki, Tab. 4.1; Rabsztyn k/Olkusza, 6 próbek, Tab. 4.2; Budzyń i Grodzewo, po 1 próbce, Tab. 4.4) oraz dla 6 próbek semihydromorficznych gleb z wydmy w Pomorsku k/Sulechowa (Tab. 4.3). Uzyskane wyniki świadczą o możliwości dokładnego datowania autogenicznych gleb kopalnych, przy czym szczególnie istotne znaczenie dla dokładności pomiaru wieku ma intensywne traktowanie roztworem HCl i kompletna ekstrakcja kwasów fulwowych. Najdokładniejsze wyniki uzyskuje się dla kwasów huminowych (frakcja NaOH-SOL), choć niekiedy zadowalającą dokładność posiadają również daty otrzymywane dla całości substancji organicznej gleby (frakcja ORG). Stwierdzone duże rozbieżności dat otrzymywanych dla różnych frakcji wydzielonych z próbek gleb hydromorficznych oraz brak wyraźnych prawidłowości prowadzi do wniosku o nieprzydatności tych gleb do celów chronometrycznych.

Końcową część pracy poświęcono analizie błędów występujących przy datowania typowych osadów organicznych, jakimi są torfy, gytje i mułki organiczne. Stosując metodykę wydzielania frakcji NaOH-SOL i RES opisaną w

rozdziale poświęconym datowaniu gleb wykonano pomiary wieku dla 15 próbek z późnego glacjału i holocenu (Tab. 5.1) oraz dla 10 próbek plejstoceńskich starszych niż 20 tys. lat B.P. (Tab. 5.3). Przeanalizowano ponadto zebrane z literatury wyniki pomiarów wieku frakcji NaOH-SOL i RES dla 109 próbek późnoglacjalnych i holoceńskich torfów, gytji i innych osadów organicznych. Wyniki analizy statystycznej (Tab. 5.2) tych datowań prowadzą do wniosku o istnieniu czysto przypadkowego błędu występującego przy datowaniu frakcji NaOH-SOL. Wartość tego błędu oszacowano na ± 300 lat. W żadnej z rozważanych serii datowań nie stwierdzono zauważalnego systematycznego przesunięcia dat frakcji NaOH-SOL względem dat dla frakcji RES. Wyniki datowań próbek plejstoceńskich potwierdzają wysunięty wcześniej wniosek o ważności pierwszego etapu preparatyki chemicznej próbek, polegającego na traktowaniu roztworem HCl i usunięciu kwasów fulwowych. Próbki osadów plejstoceńskich o wieku zbliżonym do granicy stosowalności chronometrii radiowęglowej winny być, w miarę możności, datowane przy użyciu obu frakcji, tzn. NaOH-SOL i RES. Zgodność dat tych frakcji winna być uważana za ważne kryterium braku zanieczyszczenia i poprawności zmierzonego wieku.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДАТЫ (ДАТИРОВАНИЯ) МЕТОДОМ ^{14}C ПОЗДНОПЛЕЙСТОЦЕНСКИХ И ГОЛОЦЕНСКИХ ОРГАНОГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Р е з ю м е

Настоящая работа, написанная как диссертация на звание доцента на Кафедре физики Силезского политехнического института в Гливицах, посвящена исследованиям точности датирования методом ^{14}C органических отложений, считаемых мало пригодными для хронометрических целей. Общее свойства, характеризующие эти отложения и приводящие к большим затруднениям применение радиоуглеродного метода - это низкое содержание органического вещества и неопределенная начальная концентрация изотопа ^{14}C. Первое из указанных свойств способствует большей чувствительности датированных образцов на даже небольшие величины примесей органических веществ внешнего происхождения, второе свойство иногда является источником значительных погрешностей следующих из невыполнения основного предположения радиоуглеродной хронометрии, указывающего на то, что концентрация изотопа ^{14}C во возникающем слое отложений равна средней концентрации этого изотопа в живой наземной растительности.

Во вступительной части работы (раздел 2) представлены основные предположения радиоуглеродной хронометрии, формулировано понятие конвенционального радиоуглеродного возраста, рассмотрена методика измерений возраста и проведен подробный анализ погрешностей выступающих при определении абсолютного возраста методом ^{14}C, различая три основные типы погрешностей:

1 - лабораторные погрешности,
2 - погрешности являющиеся последствием приближенного характера основных предположений метода,
3 - погрешности связанные с индивидуальными свойствами датированных образцов.

Результаты датированных образцов древесины, древесного угля и обугленных зерн и торфа, произведенных одновременно в Гливицкой лаборатории и других известных радиоуглеродных лабораториях (табл. 2.2, рис. 2.2) свидетельствуют о правильной оценке случайных лабораторных погрешностей и о нехватке заметной систематической ошибки датирований произведенных в Лаборатории C-14 на Кафедре Физики Силезского политехнического института в Гливицах.

Явление снижения концентрации изотопа ^{14}C во возникающем слое озерного отложения, определяемое как "эффект жесткой воды", является главным источником трудностей при датировании этих отложений. Оно приводит к появлении так называемого мнимого возраста и в результате к постарении измеренного радиоуглеродного возраста на несколько сотен, а иногда даже на несколько

тысяч лет. Это постарение касается возраста как карбонатной фракции так и фракции органического отложения. Анализ доступных данных приводит к выводу, что понятие "эффект жесткой воды" является неподходящим, так как за возникновение явления мнимого возраста несет ответственность прежде всего участие в отложении остатков гидрофитов, поглащающих углерод в виде растворенной в воде двуокиси углерода (Потамогетон, Жара, Мыриофылум). Представленная методика датирования карбонатных отложений состоит в произведении серии определений возраста для фрагментов сердцевины извлеченной из разных глубин, а в следующем применения двухступенчатого процесса вычисления мнимого возраста и скорости возникновения отложений. Правильные результаты можно получить в случае датирования отложений с невозмущенной структурой, без заметных литологических разниц и седиментационных перерывов, при условии проведения достаточно большого (приближенного к 10) количества датирований фрагментов сердцевины извлеченной из разных глубин. Разработанная методика проиллюстрирована датированиями сердцевин озерных отложений из трех озер северной Польши.

Верность радиоуглеродных дат получаемых для образцов ископаемых почв, является уже много лет предметом различных разногласий. В качестве главных источников затруднений указывается на нехватку однозначно определенной точки отнесения при измерении (определении) возраста, следующую из продолжения самого процесса аккумуляции органического вещества, как и наступающего после него почвообразовательного процесса и различный возраст отдельных компонентов почвы и большую возможность уменьшения возраста (омоложения) вследствие перерастания корней, деятельности зверей и микроорганизмов, а также инфильтрации растворимых в воде органических веществ. В проведенных исследованиях была применена самая простая методика разделения фракции почвы (рис. 4.1), состоящая в выделении фракции растворимой в соляной кислоте (фульвовые кислоты, фракция HCl-SOL), нерастворимой в HCl, растворимой в растворе натриевого основания (гуминные кислоты, фракция NaOH-SOL), а также нерастворимого остатка (гумины, фракция RES). Кроме того в некоторых случаях было проведено датирование для целости органического вещества почвы (фракция ORG) и для сопутствующего угольному горизонту древесного угля. Были проведены измерения возраста для II автогенных образцов ископаемых почв возникших (образующихся) на основанию дюнных песков (Тронин вблизи Волина, 3 образца, табл. 4.1; Рабштын вблизи Олькуша, 6 образцов, табл. 4.2; Будзынь и Гродзево, по 1 образце, табль 4.4), а также для 6 семигидроморфических образцов дюнных почв в Поморске вблизи Сулехова (табл. 4.3). Полученные результаты свидетельствуют о возможности точного датирования автогенных ископаемых почв причем особенно важное значение для точности измерения возраста имеет интенсивная обработка раствором HCl и полная экстракция фульвовых кислот. Самые точные результаты получаем для гуминных кислот (фракция NaOH-SOL), хотя иногда удовлетворяющей точностью обладают тоже даты получаемые для целости органического вещества почвы (фракция ORG).

Обнаруженные большие расхождения дат получаемых для различных фракций, извлеченных из образцов гидроморфических почв и нехватка четких правильностей приводят к выводу, что эти почвы непригодны для хронометрических целей.

Последняя часть работы это анализ погрешностей выступающих при датировании типичных органических отложений, какими являются торфы, гиттии и органические алевриты. Применяя методику выделения фракции NaOH-SOL и RES описанную в разделе посвященном датировании почв, были проведены измерения возраста для 15 образцов из позднего глациала и голоцена (табл. 5.1), а также для 10 плейстоценских образцов старше чем 20 тыс. лет B.P. (табл. 5.3). Кроме того были проанализированы собранные, на основе литературных данных, результаты определения возраста фракции NaOH-SOL и RES для 105 образцов позднеледниковых и голоценских торфов, гиттии и других органических отложений. Результаты статистического анализа (табл. 5.4) этих датирований ведут к выводу, что существует чисто случайная ошибка выступающая при датировании фракции NaOH-SOL. Величина этой ошибки оценена на ±300 лет. В никакой из рассматриваемых серий датирований не было обнаружено заметное систематическое смещение дат фракции NaOH-SOL по отношению к датам для фракции RES. Результаты датирований плейстоценских образцов подтверждают указанное раньше предположение о важности первого этапа химического лабораторного производства образцов, состоящего в обработке раствором HCl и удалению фульвовых кислот. Образцы плейстоценских отложений возрастом приближенным к границе применяемости радиоуглеродной хронометрии должны быть, по мере возможности, датированы при помощи обеих фракций, значит NaOH-SOL и RES. Сходимость дат этих фракций должна считаться важным критерием отсутствия загрязнения и правильности измеренного возраста.

A STUDY OF THE ACCURACY OF RADIOCARBON DATING OF HOLOCENE AND LATE PLEJSTOCENE ORGANOGENIC SEDIMENTS

Summary

This work performed as a dissertation at the Institute of Physics, Silesian Technical University, Gliwice, is devoted to studies of the accuracy of radiocarbon dating of organic sediments which are considered as rather unsuitable for chronometric purposes. Common properties characterizing such sediments which make difficult their dating are low content of organic matter and undetermined initial concentration of ^{14}C isotope. First property is responsible for high sensitivity of dated samples to even small amounts of contamination with foreign organic matter, while the second one is the source of sometimes large errors, following the violation of the basic assumption of the radiocarbon dating method which states that the ^{14}C concentration in surface layer of a sediment is equal to mean ^{14}C concentration in living land plants.

An introductory part (chapter 2) includes the presentation of basic assumptions of the radiocarbon dating method, the formulation of the notion of conventional radiocarbon age, description of the methodology of radiocarbon dating and a detailed disscusion of errors arising in determination of absolute age by radiocarbon measurement, following a classification of errors into three basic groups: 1 - laboratory errors, 2 - errors caused by approximate character of basic assumptions of the method, 3 - errors connected with individual properties of dated samples. The results of cross-check dating of wood, charcoal, charred grains and peat samples, performed at the Gliwice Radiocarbon Laboratory and several meritorious laboratories, presented in Table 2.2 and on Fig. 2.2, confirm proper estimation of the chance errors and the lack of systematical errors of datings made by the C-14 Laboratory of the Institute of Physics, Silesian Technical University, Gliwice.

The depletion of ^{14}C concentration in surface layer of lake sediments, called "hard water effect", is a main source of errors in dating those sediments. This effect causes an appearance of the so-called apparent age, and, in consequence, an ageying of radiocarbon age ranging several hundreds years and sometimes even several thousands years. The ageing affects both carbonate and organic fractions of the sediment. An analysis of relevant literature data leads to the conclusion that the term "hard water effect" seems unsuitable since the apparent age of sediment is de-

termined first of all by the percentage contribution of remnants of submerged water plants, assimilating carbon in form of dissolved CO_2 (Potamogeton, Chara, Myriophyllum) to organic fraction of the sediment. Described method of dating carbonate sediments consists in determination of age of several fragments of core taken from different depths and then the application of a two-stage calculation procedure for estimation of the apparent age and the sedimentation rate. Satisfactory results can be obtained in dating of sediments with undisturbed structure, without distinct lithological differences and sedimentational gaps, on condition of making sufficiently large number (about 10) of age determinations of core fragments from different depths. The described method is illustrated by dating of cores of the calcareous gyttja sediments from three N Poland lakes.

The reliability of radiocarbon dates obtained on fossil soil samples is questioned by many investigators. As the main source of difficulties are quoted: lack of strictly defined starting point in age determination, caused by duration of the accumulation of organic matter itself and subsequent soil-forming process, different ages of individual components of soil organic matter, and high susceptibility to rejuvenation due to penetration of rootlets, microbial and faunal activity and infiltration of dissolved organic matter. In the present investigations the simplest method of extraction of soil organic matter fractions was chosen (Fig. 4.1), consisting in extraction of acid-soluble fraction (fulvic acids, fraction HCl-SOL), acid-insoluble, alkali-soluble fraction (humic acids, fraction NaOH-SOL), and insoluble residue (humines, fraction RES). Moreover, in some cases also total organic matter (fraction ORG) and charcoals associated with soil level were dates. Eleven samples of authogenic soils developed on dune sands (Troszyn near Wolin, 3 samples, Table 4.1; Rabsztyn near Olkusz, 6 samples, Table 4.2; Budzyń and Grodzewo, 2 samples, Table 4.4) and six samples of semihydromorphic soils from dune at Pomorsko near Sulechów (Table 4.3) have been dated. The results confirm the possibility of accurate dating of authogenic soils and indicate that complete extraction of fulvic acids is of crucial importance for dating accuracy. The best results are obtained on humic acids (fraction NaOH-SOL) but sometimes satisfying accuracy could be achieved for total soil organic matter (fraction ORG). Large differences of the radiocarbon dates obtained for different fractions of hydromorphic soils and lack of marked regularity of these dates leads to the conclusion that such soils are unsuitable for chronometric purposes.

Final part of the work is devoted to analysis of errors arising in dating of typical organic sediments, i.e. peat, gyttja and organic slimes. 15 samples of Late Glacial and Holocene age (Table 5.1) and 10 Plejstocene samples older than 20 000 years (Table 5.3) were dated using fractionation procedure described in the chapter dealing with soil dating. The

results of radiocarbon dating of NaOH-SOL and RES fractions of 109 samples of the Late Glacial and Holocene peats, gyttjas and organic slimes, collected from published dating lists were also analysed. The results of statistical analysis (Table 5.2) reveal the existence of purely chance error occuring in dating of NaOH-SOL fraction, which was estimated to $\pm$ 300 years. No systematical shift of radiocarbon dates of NaOH-SOL fraction with respect to dates of RES fraction was found in the analysed three sets of samples. Dates obtained on the Plejstocene samples confirm earlier statement concerning the importance of HCl treatment of samples and complete extraction of fulvic acids. Samples of Plejstocene sediments with age approaching upper limit of the radiocarbon dating method should be, when possible, dated using both NaOH-SOL and RES fractions. The coincidence of radiocarbon dates of both fractions should be considered as significant criterion indicating lack of contamination and confirming the realiability of dating.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P 3359/82/41

WYDAWNICTWA NAUKOWE I DYDAKTYCZNE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ MOŻNA NABYĆ W NASTĘPUJĄCYCH PLACÓWKACH:

44-100 Gliwice — Księgarnia nr 096, ul. Konstytucji 14 b
44-100 Gliwice — Spółdzielnia Studencka, ul. Wrocławska 4 a
40-950 Katowice — Księgarnia nr 015, ul. Żwirki i Wigury 33
40-096 Katowice — Księgarnia nr 005, ul. 3 Maja 12
41-900 Bytom — Księgarnia nr 048, Pl. Kościuszki 10
41-500 Chorzów — Księgarnia nr 063, ul. Wolności 22
41-300 Dąbrowa Górnicza — Księgarnia nr 081, ul. ZBoWiD-u 2
47-400 Racibórz — Księgarnia nr 148, ul. Odrzańska 1
44-200 Rybnik — Księgarnia nr 162, Rynek 1
41-200 Sosnowiec — Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7
41-800 Zabrze — Księgarnia nr 230, ul. Wolności 288
00-901 Warszawa — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych PAN — Pałac Kultury i Nauki

Wszystkie wydawnictwa naukowe i dydaktyczne zamawiać można poprzez Składnicę Księgarską w Warszawie, ul. Mazowiecka 9.