ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1985

Seria: MATEMATYKA-FIZYKA z. 47 Nr kol. 832

Mieczysław F. PAZDUR, Anna PAZDUR
Romuald AWSIUK, Tomasz GOSLAR

Instytut Fizyki Politechniki Śląskiej
w Gliwicach

METODY PREPARATYKI WSTĘPNEJ PRÓBEK PRZEZNACZONYCH DO POMIARÓW RADIOWĘGLA

Streszczenie. W artykule przedstawiono opisy metod preparatyki wstępnej próbek organicznych stosowanych w Laboratorium C-14 w Gliwicach. Przy datowaniu próbek pochodzenia roślinnego (drewno, węgle drzewne, torfy, gytje, mułki organiczne i gleby) stosuje się różne wersje standardowej procedury AAA. Jako zasadę przyjęto datowanie frakcji NaOH-SOL i RES próbek torfu o wieku przekraczającym 30 000 lat. Do datowania gleb wykorzystuje się frakcje ORG, NaOH-SOL oraz RES. Istotnym elementem preparatyki próbek muszli mięczaków jest segregacja muszli ze względu na skład gatunkowy i stan zachowania oraz usuwanie zewnętrznej warstwy przez traktowanie 8% HCl. Do datowania próbek kości wykorzystywany jest kolagen wydzielany metodą Longina.

1. WSTĘP

Preparatyka wstępna jest pierwszą z szeregu operacji laboratoryjnych, jakim poddawane są próbki przeznaczone do oznaczeń wieku metodą radiowęgla. Celem tej operacji jest: 1) przetworzenie próbki do postaci umożliwiającej dalszą obróbkę oraz 2) usunięcia wszelkich, zawierających węgiel, obcych substancji mogących zafałszować wynik pomiaru. Ze względu na ogromną różnorodność napotykanych w praktyce próbek organicznych oraz różny charakter i stopień zanieczyszczeń poszczególne próbki powinny być w zasadzie traktowane indywidualnie w sposób zapewniający całkowite usunięcie zawartych w nich zanieczyszczeń. Realizacja praktyczna tak ostro sformułowanych wymagań jest jednak niemożliwa, ponieważ konieczna w tym celu informacja o rodzaju i stopniu zanieczyszczenia próbek jest z reguły niedostępna lub też bardzo ogólnikowo i hipotetycznie sformułowana. Wieloletnie doświadczenia licznych laboratoriów radiowęglowych doprowadziły do sformułowania pewnych ogólnych zasad postępowania przy preparatyce różnych typów próbek, przy czym w różnych laboratoriach stosuje się z reguły nieco inne praktyczne ich realizacje. Metody stosowane w początkowym okresie pracy Laboratorium C-14 w Gliwicach opisane zostały w pracy Kostkiewicz et al (1974), a ich modyfikacje dokonane w późniejszym okresie

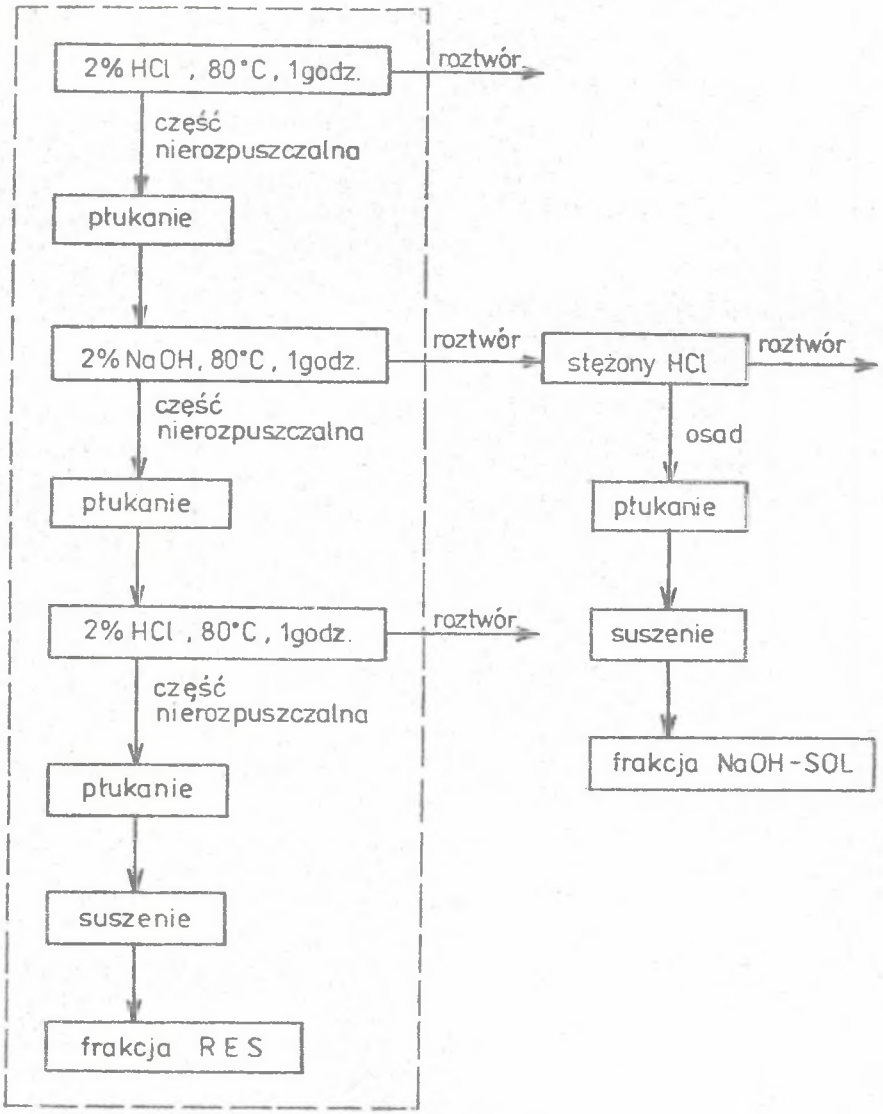
(Pazdur, Pazdur, 1979) zostały bądź całkowicie zarzucone, bądź też w znacznym stopniu zmienione jeszcze przed ukazaniem się drukiem wspomnianej publikacji. Artykuł niniejszy zawiera skrótowe zestawienie stosowanych obecnie metod preparatyki wstępnej wraz z charakterystyką odstępstw i modyfikacji wprowadzonych w niektórych przypadkach szczególnych.

2. METODY PREPARATYKI PRÓBEK POCHODZENIA ROŚLINNEGO

Umowna nazwa "próbki pochodzenia roślinnego" obejmuje znaczną większość próbek organicznych, w których węgiel występuje głównie pod postacią szczątków roślin. Należą tu, oprócz drewna, węgli drzewnych i torfu, także gytje, mułki organiczne i gleby kopalne. Metody preparatyki wstępnej tych próbek są różne, jednak wszystkie stosowane w Laboratorium procedury wywodzą się z koncepcji AAA (Acid-Alkali-Acid) wprowadzonej przez de Vriesa. Schemat metody AAA przedstawiony jest na rys. 1. W myśl klasycznej koncepcji de Vriesa do datowania nadaje się nierozpuszczalna część próbki, pozostała po kolejnych traktowaniach roztworami HCl, zasady sodowej i ponownie HCl.

2.1. Drewno i węgle drzewne

Po wstępnych oględzinach i usunięciu widocznych zanieczyszczeń makroskopowych próbki poddawane są kompletnemu procesowi AAA (część wydzielona linię przerywaną na rys. 1). Fragmenty drewna rozdrabnia się przed poddaniem działaniu odczynników do postaci kawałków o długości 10-15 mm i grubości 2-3 mm. Stosowana obecnie wersja, oznaczana symbolem S2, polega na sukcesywnym traktowaniu 2% roztworami w temperaturze 80°C. Czas trwania każdego traktowania wynosi 1 godz. Po każdym traktowaniu próbka płukana jest w wodzie destylowanej aż do uzyskania odczynu obojętnego. Po końcowym płukaniu próbki suszone są w suszarce elektrycznej w temperaturze 80°C przez ok. 20 godzin. Odstępstwa od procedury S2 stosowane są w nielicznych, zupełnie wyjątkowych przypadkach i polegają na zaniechaniu traktowania roztworem NaOH próbek, które w tym etapie preparatyki ulegają rozpuszczeniu. Odnotowano jedynie kilka takich przypadków na kilkaset datowanych próbek drewna i węgli drzewnych (w szczególności podczas preparowania próbki zbutwiałego drewna z grobu 43 na stanowisku Kadero w Sudanie stwierdzono praktycznie całkowite rozpuszczenie próbki w roztworze NaOH, oznaczenia wieku wykonano stosując jedynie wstępne traktowanie HCl, podobnie w serii próbek węgli drzewnych ze stanowisk w rejonie Oazy Qasr - el - Sagha w Egipcie. Ze względu na znaczne ubytki masy podczas traktowania roztworem NaOH ograniczono proces preparatyki wstępnej do pierwszego etapu).



Rys. 1. Schemat procesu preparatyki wstępnej próbek pochodzenia roślinnego

2.2. Torfy

Duża rozmaitość typów próbek organicznych określanych mianem torfów oraz zmienny ich skład biochemiczny, różny stopień rozłożenia itp., znacznie komplikuję proces preparatyki wstępnej. Obecnie w Laboratorium C-14 w Gliwicach stosowane są trzy warianty preparatyki wstępnej, o różnym stopniu złożoności, bazujące jednak na schemacie przedstawionym na rys. 1.

Wariant T1, najprostszy, wprowadzony został za Hakanssonem (1976) i polega na traktowaniu próbek jedynie 2% roztworem HCl w temp. 80°C przez 1 godzinę. Stosowany jest do próbek torfu z ciągłych profili torfowych pobieranych sondą. Uzasadnieniem tego wariantu jest fakt, iż w ciągłym profilu torfowym o dużej miąższości ewentualne zanieczyszczenia pochodzić mogą w zasadzie jedynie z sąsiednich poziomów o nieznacznie różniącym się wieku, ponadto dostępna do datowania masa próbki, w większości przypadków obejmująca wycinek rdzenia o miąższości 5 cm (zgodnie z zaleceniami programu IGCP 158 B, Berglund 1979), jest z reguły mała.

Wariant T2, stosowany w przypadku próbek torfu pobieranych z warstw lub wkładek o niewielkiej miąższości polega na przeprowadzeniu kompletnej procedury S2. Do oznaczenia wieku używa się nierozpuszczalną pozostałość (frakcja RES). Wariant ten stosowany jest rzadko, jedynie w przypadku próbek o niewielkim stopniu rozłożenia, gdy nie występuje ryzyko znacznego ubytku masy podczas traktowania roztworem NaOH w podwyższonej temperaturze.

Wariant T3, najczęściej stosowany, polega na przeprowadzeniu pełnego cyklu traktowania roztworami 2% HCl, NaOH i ponownie 2% HCl, w temperaturze pokojowej, przy czym czas traktowania każdym z odczynników wynosi jedną dobę. W wariancie tym część próbki, która uległa rozpuszczeniu podczas traktowania zasadą sodową zlewa się do oddzielnego naczynia i wytrąca przez dodanie odpowiedniej ilości HCl. Otrzymaną frakcję próbki oznacza się symbolem NaOH-SOL. Do oznaczenia wieku używa się frakcji RES, przy czym jako zasadę przyjmuje się datowanie obu frakcji, tzn. NaOH-SOL i RES, w przypadku próbek o wieku zbliżonym do zasięgu metody radiowęglowej (starszych niż ~30 tys. lat). W przypadku próbek młodszych, z późnego Vistulianu lub holocenu, frakcja NaOH-SOL traktowana jest jako rezerwowa. W niektórych przypadkach proces traktowania zasadą sodową powtarza się, uzyskując frakcje NaOH-SOL/1 i NaOH-SOL/2.

2.3. Gytje i mułki organiczne

Przy datowaniu gytji grubodetrytusowych stosuje się preparatykę standardową S2, przeprowadzając wcześniej szlamowanie próbki wodą destylowaną na sitach o różnej średnicy oczek. W przypadku typowych próbek gytji i mułków organicznych również przed zasadniczą preparatyką wstępną wykonuje się wzbogacanie w substancję organiczną poprzez osadzanie rozdrobnionej

próbki w wodzie destylowanej, a następnie poddaje się część wzbogaconą traktowaniem roztworami HCl i NaOH podobnie jak w przypadku próbek torfu stosując wariant T2 lub T3.

2.4. Gleby kopalne

Stosowana obecnie metodyka preparatyki próbek gleb kopalnych opiera się na wynikach uzyskanych podczas prowadzonych z różnymi wariantami procedury AAA (Pazdur, 1982). Próbki gleby poddawane są dokładnym wstępnym oględzinom wraz z przesiewaniem na sitach w celu oddzielenia korzonków roślin, węgli drzewnych i innych makroszczątków, a następnie wzbogacane w substancję organiczną metodą osadzania w wodzie destylowanej. Dalszy proces obróbki chemicznej zmierza do wydzielenia frakcji ORG, HCL-SOL, NaOH--SOL oraz RES, opisanych w jednym z poprzednich artykułów (Pazdur, 1985). Frakcję ORG otrzymuje się jako wynik traktowania części próbki gleby 4% roztworem HCl przez jedną lub dwie doby w temperaturze pokojowej. Po zlaniu części rozpuszczalnej osad płucze się w wodzie destylowanej i suszy w suszarce elektrycznej. Wydzielenie pozostałych frakcji z próbki gleby odbywa się zgodnie z opisanym wyżej wariantem T3 preparatyki próbek torfu. Frakcję HCl-SOL otrzymuje się przez odparowanie (początkowo na palniku gazowym, a następnie w suszarce elektrycznej) części rozpuszczalnej w pierwszym etapie traktowania 2% roztworem HCl. Nierozpuszczalny osad traktuje się 2% roztworem NaOH, przy czym podobnie jak w wariancie T3 traktowanie to może być powtórzone, dając w rezultacie frakcje NaOH-SOL/1 i NaOH-SOL/2. Część próbki rozpuszczalną podczas końcowego traktowania roztworem HCl odrzuca się. Wszystkie frakcje suszy się w suszarce elektrycznej, do datowania przeznacza się z reguły frakcje NaOH-SOL oraz RES.

3. METODY PREPARATYKI SZCZĄTKÓW LUDZKICH I ZWIERZĘCYCH

Wśród próbek tej grupy ważną pozycję zajmują kości ludzkie i zwierzęce, szczególnie często występujące na stanowiskach archeologicznych oraz muszle mięczaków. Inne substancje będące szczątkami organizmów ludzkich lub zwierzęcych są datowane sporadycznie i nie były dotąd przedmiotem oddzielnych studiów.

Do oznaczania wieku kości wykorzystuje się Kolagen, którego ekstrakcja przeprowadzana jest metodą Longina (1971). Do metody tej zaadoptowanej w Laboratorium C-14 w Gliwicach w wyniku badań porównawczych kilku opisanych w literaturze metod nie wprowadzono żadnych istotnych zmian czy modyfikacji. Przy datowaniu próbek muszli mięczaków stosuje się metodykę opracowaną szczegółowo przez Goslara (1981), opisaną w jednym z wcześniejszych artykułów (Goslar et al, 1985). Istotnymi elementami tej procedury jest 1) segregacja muszli według gatunków i stanu zachowania, 2) mechaniczne oczyszczanie powierzchni i przemywanie muszli wodą destylowaną,

3) usunięcie zewnętrznej warstwy muszli (w ilości około 30% całkowitej masy próbki) przez rozłożenie jej podczas traktowania 8% roztworem HCl,
4) wyzwolenie dwóch porcji CO_2.

4. POBIERANIE I PREPARATYKA PRÓBEK ATMOSFERYCZNEGO CO_2

Próbki atmosferycznego dwutlenku węgla pobierane są w związku z badaniami współczesnych zmian koncentracji izotopu ^{14}C w atmosferze. Próbki pobierane są metodą adsorpcji powierzchniowej w roztworze zasady sodowej. Roztwór NaOH o stężeniu 0,5 n w ilości 3 l umieszczany jest w kuwecie fotograficznej o powierzchni 0,5 m^2 w miejscu o nieutrudnionym dostępie świeżego powietrza (na balkonie, na dachu budynku itp.) na czas 5-8 dni. Po tym czasie roztwór zawierający Na_2CO_3 zlewa się i dodaje się w nadmiarze gorący roztwór $CaCl_2$, wywołując przy dalszym podgrzewaniu wytrącenie się osadu $CaCO_3$. Otrzymany osad płucze się gorącą wodą destylowaną w celu usunięcia resztek zasady sodowej, a po uzyskaniu odczynu obojętnego otrzymane próbki w postaci niewysuszonego osadu $CaCO_3$ przechowuje się w zamkniętych na szlif butelkach szklanych.

LITERATURA

Berglund B.E., 1979, Presentation of the IGCP Project 158B. Palaeohydrological Changes in the Temperate zone in the Last 15 000 years - Lake and Mire Environments; Acta. Univ. Oulu, A82, 39-48.

Goslar T., 1981, Badanie przydatności muszli do datowania metodą ^{14}C; praca dyplomowa magisterska, Politechnika Śląska, Gliwice.

Goslar E., Goslar T., Pazdur M.F., 1985, Datowanie metodą ^{14}C kości i muszli - problemy metodyki i interpretacji; Zesz. Nauk. Pol. Śl., Seria Mat.-Fiz. 46, Geochronometria, nr 1, 71-82.

Hakansson S., 1976, University of Lund radiocarbon dates IX; Radiocarbon 18, 290-320.

Kostkiewicz E., Mościcki W., Pazdur A., Pazdur M., Zastawny A., Pomykała W., 1974, Aparatura chemiczna i metodyka preparatyki próbek w pomiarach radiowęglowych; Zesz. Nauk. Pol. Śl., Seria Mat.-Fiz., Z. 23, 15-23.

Longin R., 1971, New method of Collagen extraction for radiocarbon dating Nature, 230, 241-242.

Pazdur A., Pazdur M.F., 1979, Methods of sample pretreatment in Gliwice Radiocarbon Laboratory; Prace i Mat. Muz. Archeol. i Etnogr. w Łodzi, Seria Archeol. 26, 279-282.

Pazdur M.F., 1982, Badanie dokładności datowania metodą ^{14}C późnoplejstoceńskich osadów organogenicznych; Zesz. Nauk. Pol. Śl. Seria Mat.-Fiz. Z. 41, 1-81.

МЕТОДЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ПРОБ ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА РАДИОУГЛЕРОДНЫМ МЕТОДОМ

Р е з ю м е

В статье представлено методы предварительной обработки органических образцов, используемые в радиоуглеродной лаборатории Института Физики Силезского Политехнического Института в Гливице. При датировании проб состоящих из остатков растений (древесина, древесный уголь, торф, болотные отложения, ископаемые почвы) используют различные версии стандартной процедуры ААА.Как правило принимают датирование фракций NaOH-SOL и RES в случае образцов торфа о предполагаемом возрасте превышающем 30 тыс. лет. Для датирования ископаемых почв используют фракции ORG, NaOH-SOL и RES. При датировании образцов раковин моллюсков выбирают хорошо сохраненные раковины одного вида, разлагая поверхностный слой под действием 8% HCl. Ископаемые кости датируют по коллагене экстрагированным по методу Лонжена.

METHODS OF PRETREATMENT OF SAMPLES FOR NATURAL RADIOCARBON MEASUREMENTS

S u m m a r y

The article contains detailed description of the methods of sample pretreatment used in Gliwice Radiocarbon Laboratory. In dating plant material (wood, charcoals, peat, gyttja, organic slimes and soils) different versions of standard AAA procedure are used. Dating of both NaOH-SOL and RES fraction of peat sample is taken as a rule when expected age of sample exceeds 30,000 years B.P. For dating fossil soil samples the fractions ORG, NaOH-SOL and RES are used. The essential point of pretreatment of mollusc shell samples consists in separation of well-preserved shells of a single species and removal of external layer with 8% HCl. Bones are dated on collagen extracted by the Longin method.