

Romuald AWSIUK

Anna PAZDUR

Mieczysław F. PAZDUR

Laboratorium C-14

Politechnika Śląska, Gliwice

Stanisław HAZAS

Pracownia Spektrometrii Mas

Instytut Fizyki UMCS, Lublin

### POMIARY $\delta^{13}\text{C}$ NA POTRZEBY DATOWANIA RADIOWĘGLOWEGO

**Streszczenie.** Artykuł zawiera zestawienie statystyczne wyników pomiarów współczynnika  $\delta^{13}\text{C}$  wykonywanych na dwutlenku węgla stosowanym do oznaczeń wieku metodą C-14 próbek organicznych i nieorganicznych różnego pochodzenia. Zebrane wyniki porównano z danymi literaturowymi oraz przeanalizowano znaczenie zjawiska frakcjonowania izotopowego węgla dla dokładności datowania radiowęglowego.

### MEASUREMENTS OF $\delta^{13}\text{C}$ FOR RADIOCARBON DATING

**Summary.** The paper presents statistical characterization of  $\delta^{13}\text{C}$  values of carbon dioxide obtained from various organic and inorganic substances dated by the radiocarbon method. The results gathered are compared with available reference data. The implications for accuracy of the radiocarbon dating method are briefly discussed.

### ИЗМЕРЕНИЯ $\delta^{13}\text{C}$ ДЛЯ РАДИОУГЛЕРОДНОГО ДАТИРОВАНИЯ

**Резюме.** Авторы провели статистический анализ результатов измерений коэффициента  $\delta^{13}\text{C}$  двуокиси углерода получаемой из органических и неорганических образцов разного вида для датирования радиоуглеродным методом. Полученные результаты сравнивают с литературными данными и оценивают влияние изотопного фракционирования на точность определений возраста по радиоуглеродному методу.

## WSTĘP

Procesy fizykochemiczne i biochemiczne występujące w przyrodzie prowadzą do zróżnicowania składu izotopowego węgla w poszczególnych środowiskach (Craig, 1953, 1954), jak też w obrębie składników tego środowiska, a nawet wewnątrz poszczególnych gatunków czy też indywidualnych osobników (Smith, Epstein, 1971; Lerman, 1972).

Przy datowaniu metodą radiowęglową zmiana składu izotopowego węgla może zachodzić również w procesie przygotowania próbek do pomiaru (Pazdur et al, 1979). Pominięcie zmian składu izotopowego prowadzić może do systematycznych błędów w wynikach oznaczeń koncentracji  $^{14}\text{C}$  w badanych próbkach, a w konsekwencji do błędów w wyznaczeniu wieku metodą radiowęglową. W celu wyeliminowania niejednoznaczności w uwzględnianiu zmian składu izotopowego węgla zaproponowana została jednolita konwencja podawania wyników pomiarów (Stuiver, Polach, 1977). Zgodnie z tą konwencją aktywność próbki unormowana ze względu na frakcjonowanie izotopowe wyznaczana jest według wzoru:

$$A_{sn} = A_s \left( 1 - 2 \frac{25 + \delta^{13}\text{C}}{1000} \right) \quad (1)$$

gdzie:  $A_s$  - zmierzona aktywność  $^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  - względny stosunek izotopów węgla  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  w odniesieniu do międzynarodowego wzorca PDB.

Ze wzoru (1) wynika, że korekcji względem wzorca PDB dokonuje się do wartości  $-25 \text{ ‰}$ . Wartość ta została dobrana z dwóch powodów: po pierwsze - jest to średnia wartość  $\delta^{13}\text{C}$  większości roślin lądowych strefy umiarkowanej, po drugie dlatego, że do odtworzenia wzorca aktywności  $^{14}\text{C}$  współczesnej biosfery przyjęto dobrze wydatowane metodą dendrochronologiczną słoje rocznych przyrostów drzew z lat 1850-1860 o wartości  $\delta^{13}\text{C} = -25 \text{ ‰}$ . Eliminacja błędów w pomiarach koncentracji  $^{14}\text{C}$  wywołanych frakcjonowaniem izotopowym węgla w trakcie procesów naturalnych, jak też ewentualnego frakcjonowania wprowadzanego podczas obróbki laboratoryjnej próbek, wymaga

wyznaczenia wartości względnego stosunku izotopowego  $\delta^{13}\text{C}$  w datowanych próbkach i wprowadzenia poprawki normalizacyjnej zgodnie z wzorem (1).

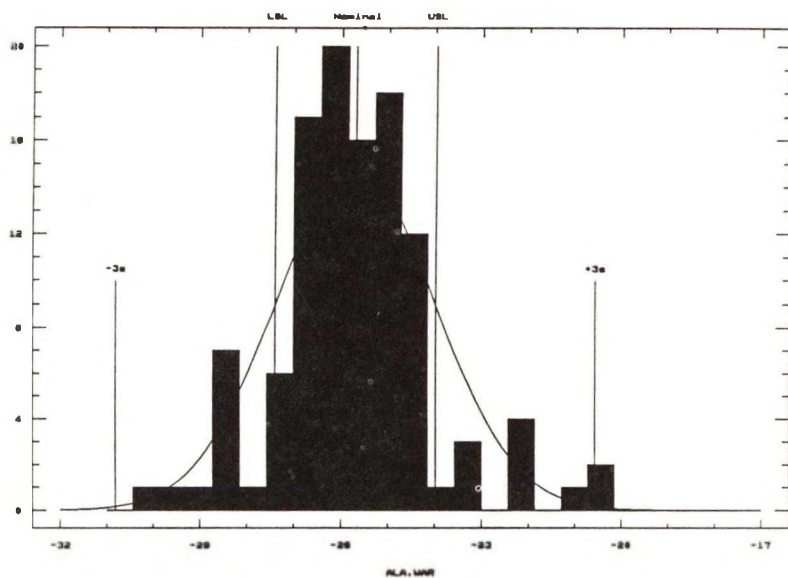
W pracy przedstawiono wyniki pomiarów  $\delta^{13}\text{C}$  wykonanych dla kilku grup materiałów. Obejmują one próbki drewna, datowane w związku z badaniami dendrochronologicznymi, próbki węgla drzewnych ze stanowisk archeologicznych o szczególnym znaczeniu, a także próbki substancji węglanowych, w tym muszle pochodzenia morskiego, muszle mięczaków słodkowodnych oraz nacieki jaskiniowe i skorupy jaj. Znaczącą grupę próbek, dla których wykonywane były oznaczenia wielkości  $\delta^{13}\text{C}$ , stanowią osady laminowane z rdzeni pobieranych w trakcie badań paleoekologicznych jeziora Gościąg (Pazdur et al, 1987a,b). Pomiary  $\delta^{13}\text{C}$  wykonywane były dla frakcji węglanowej i organicznej osadu.

Pomiary składu izotopowego węgla przeprowadzono spektrometrem mas MI1305 w Pracowni Spektrometrii Mas UMCS w Lublinie. Analizowano stosunek mas 45/44 w gazowej próbce  $\text{CO}_2$ , pobranej z gazu wypełniającego licznik w pomiarach aktywności  $^{14}\text{C}$ . Preparatykę wstępną oraz spalanie próbek organicznych i rozkład próbek węglanowych przeprowadzano zgodnie ze standardowymi procedurami stosowanymi w Laboratorium C-14 w Gliwicach (Pazdur et al, 1986a,b). Do kalibracji spektrometru masowego używano dwóch międzynarodowych wzorców: KH-2 o wartości  $\delta^{13}\text{C} = 1.87 \text{ ‰}$  oraz NBS-22 o wartości  $\delta^{13}\text{C} = -29.81 \text{ ‰}$ . Dokładność pomiarów  $\delta^{13}\text{C}$  wynosiła  $\pm 0.15 \text{ ‰}$ .

## WYNIKI POMIARÓW

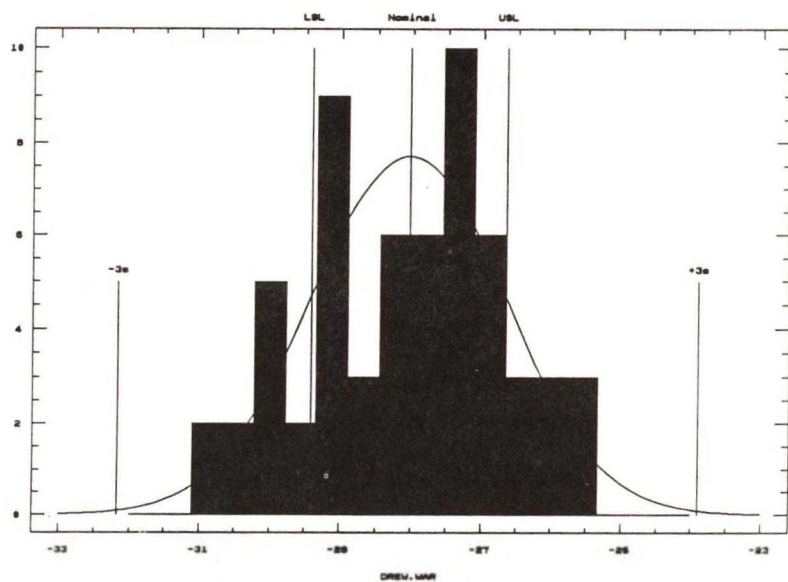
Rysunki 1-8 przedstawiają histogramy rozkładów wartości  $\delta^{13}\text{C}$  uzyskane na próbkach z wymienionych grup materiałów. Linia ciągła przedstawia dopasowaną krzywą rozkładu Gaussa o odpowiadającym mu standardowym odchyleniu.

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki 111 pomiarów  $\delta^{13}\text{C}$  w próbkach węgla drzewnych. Średnia wartość  $\delta^{13}\text{C}$  wynosi  $-25.69 \text{ ‰}$  ze średnim odchyleniem standardowym  $1.70 \text{ ‰}$ . Wartości te są zgodne z wynikami analiz, które przeprowadzili na znacznie większym zbiorze danych Stuiver i Polach (1977)



Rys. 1. Histogram wartości  $\delta^{13}\text{C}$  otrzymanych z próbek węgla drzewnych

Fig. 1. Histogram of  $\delta^{13}\text{C}$  values obtained on charcoal



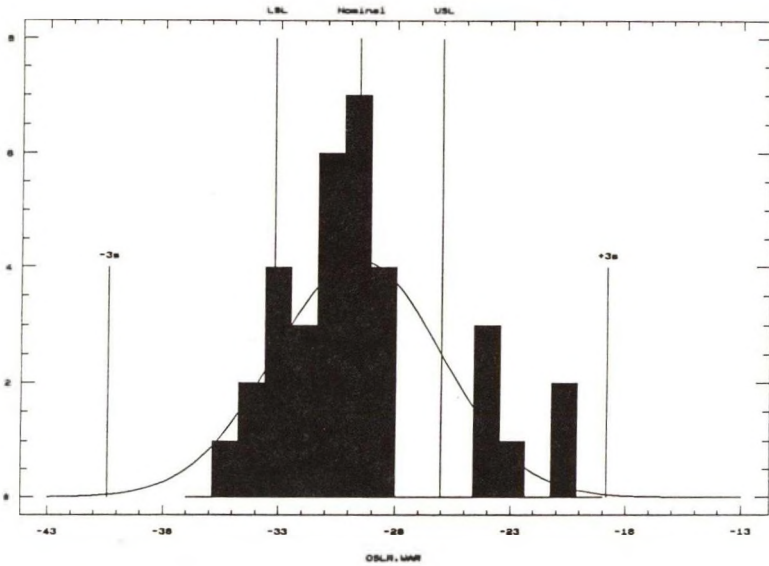
Rys. 2. Histogram wartości  $\delta^{13}\text{C}$  otrzymanych z próbek drewna

Fig. 2. Histogram of  $\delta^{13}\text{C}$  values obtained on wood

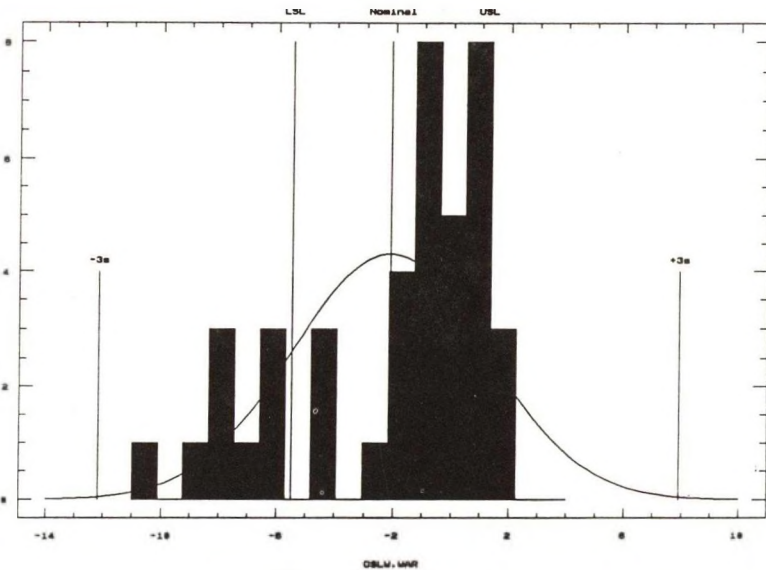
oraz Burleigh et al (1984). Rysunek 2 przedstawia wyniki 60 pomiarów  $\delta^{13}\text{C}$  w próbkach drewna. Otrzymano średnią wartość  $\delta^{13}\text{C} = -28.04 \text{ ‰}$ , ze średnim odchyleniem standardowym  $1.38 \text{ ‰}$ . W porównaniu z danymi Stuivera i Polacha (1977) otrzymane wartości  $\delta^{13}\text{C}$  są znacząco niższe. Można oczekiwać, że wartości delt z próbek drewna powinny zawierać się w tych samych granicach, co wartości otrzymane dla węgla drzewnych. Obserwowane zniżenie związane jest prawdopodobnie ze specyficznym pochodzeniem badanych próbek. Ponad połowa pomiarów odnosi się do próbek "czarnych dębów", w tym 20 pomiarów wykonano na próbkach pochodzących z pnia dębu z Lublinka, datowanego na przełom X i XI tysiąclecia BP (Goslar, Pazdur, 1989). Te właśnie próbki dały najniższe wartości  $\delta^{13}\text{C}$  w grupie próbek drewna. Zniżenie wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla drewna pochodzącego z drzew rosnących w chłodnym klimacie sugerują Mazany et al (1980) i Gulliksen (1979).

Bardzo ważnym obiektem badań są osady laminowane jeziora Gościąż obejmujące przedział czasu do ok 12 tys. lat wstecz (Pazdur et al, 1987a,b). Oznaczenia wieku metodą radiowęglową były z reguły wykonywane na frakcji organicznej i węglanowej próbek. Wyniki pomiarów  $\delta^{13}\text{C}$  służących do korekcji datowania radiowęglowego przedstawione są na rys. 3 (frakcja organiczna) i na rys. 4 (frakcja węglanowa). Otrzymane średnie wartości  $\delta^{13}\text{C}$  wynoszą odpowiednio  $-29.62 \text{ ‰}$  ze średnim standardowym odchyleniem  $3.31 \text{ ‰}$  dla frakcji organicznej dla 33 próbek i  $-2.13 \text{ ‰}$  ze średnim standardowym odchyleniem  $3.34 \text{ ‰}$  dla 41 próbek frakcji węglanowej. Charakterystyczną cechą widoczną na obu wykresach jest wyraźne odstępstwo od rozkładu Gaussa. Fakt ten związany jest ze zmianami klimatycznymi, jakie zachodziły w czasie sedymentacji osadu, w tym także ze zmianami poziomu wody w jeziorze (Pazdur, Starkel, 1989).

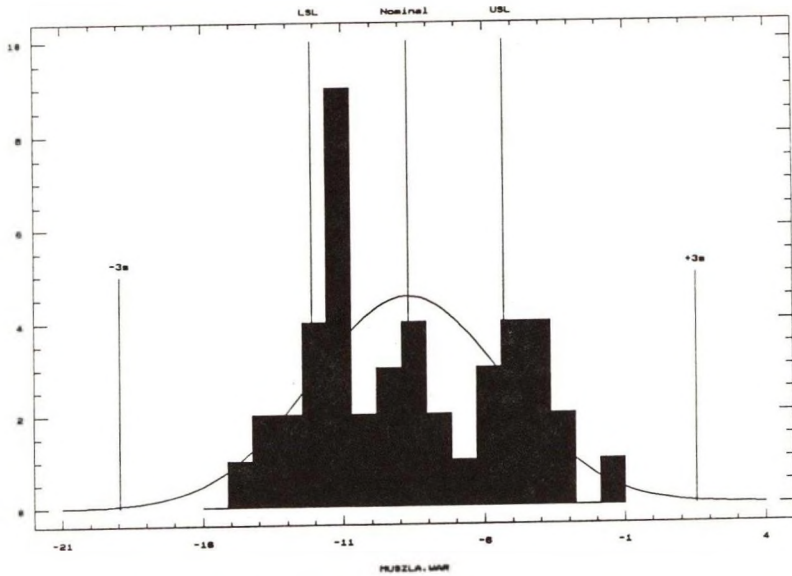
Oddzielną ważną grupę materiałów, dla której wyznaczano wartości  $\delta^{13}\text{C}$ , stanowią muszle. W celu przeprowadzenia analizy statystycznej wyników oddzielnie potraktowano muszle mięczaków słodkowodnych i muszle mięczaków morskich (Goslar, Pazdur, 1985b). Rysunki 5 i 6 przedstawiają odpowiednie rozkłady wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla 44 próbek muszli mięczaków słodkowodnych i 53



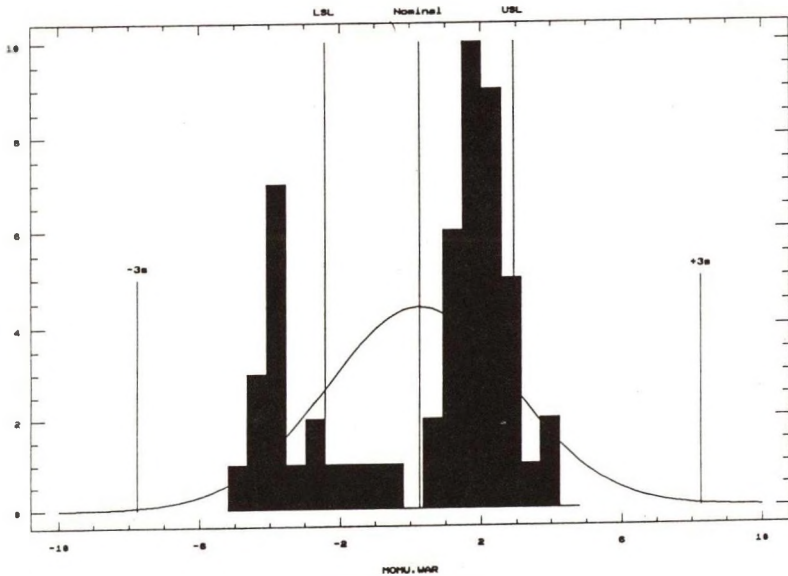
Rys. 3. Histogram wartości  $\delta^{13}\text{C}$  otrzymanych z frakcji organicznej próbek osadu laminowanego z Jeziora Gościąż  
 Fig. 3. Histogram of  $\delta^{13}\text{C}$  values obtained on organic fraction of laminated sediment from the Gościąż Lake



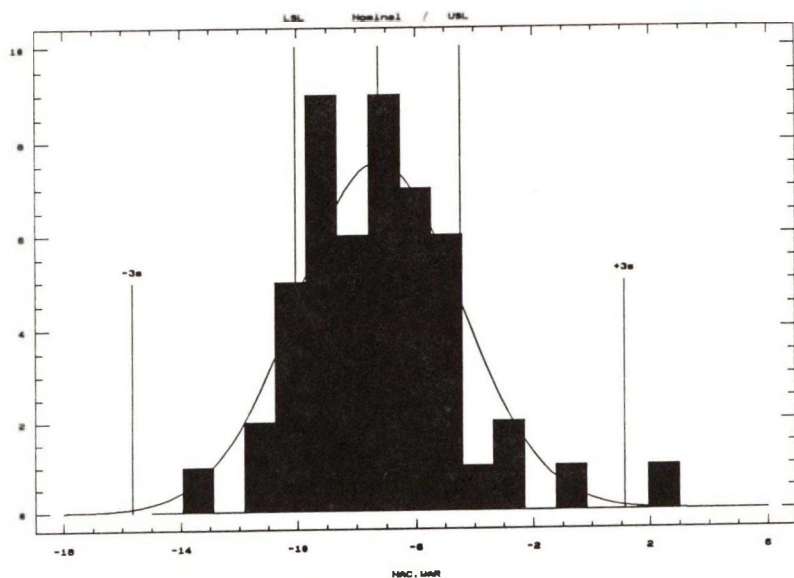
Rys. 4. Histogram wartości  $\delta^{13}\text{C}$  otrzymanych z frakcji węglanowej próbek osadu laminowanego z Jeziora Gościąż  
 Fig. 4. Histogram of  $\delta^{13}\text{C}$  values obtained on carbonate fraction of laminated sediment from the Gościąż Lake



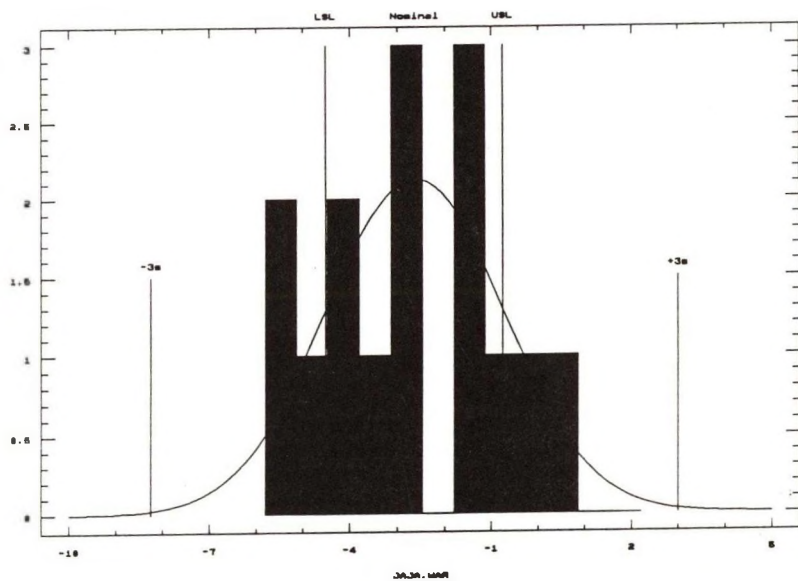
Rys. 5. Histogram wartości  $\delta^{13}\text{C}$  otrzymanych z próbek muszli mięczaków słodkowodnych  
 Fig. 5. Histogram of  $\delta^{13}\text{C}$  values obtained on freshwater shell samples



Rys. 6. Histogram wartości  $\delta^{13}\text{C}$  otrzymanych z próbek muszli morskich  
 Fig. 6. Histogram of  $\delta^{13}\text{C}$  values obtained on marine shell samples



Rys. 7. Histogram wartości  $\delta^{13}\text{C}$  otrzymanych z próbek nacieków jaskiniowych  
 Fig. 7. Histogram of  $\delta^{13}\text{C}$  values obtained on speleothem samples



Rys. 8. Histogram wartości  $\delta^{13}\text{C}$  otrzymanych z próbek jaj ze stanowisk neolitycznych na Saharze  
 Fig. 8. Histogram of  $\delta^{13}\text{C}$  values obtained on eggshell samples from Neolithic sites in Sahara



próbek muszli mięczaków morskich. Średnie wartości  $\delta^{13}\text{C}$  obu grup wyraźnie różnią się i wynoszą  $-8.70$  ‰ z średnim odchyleniem standardowym  $3.41$  ‰ dla muszli mięczaków słodkowodnych i  $+0.25$  ‰ z średnim odchyleniem standardowym  $2.67$  ‰ dla muszli mięczaków morskich. Stosunkowo duży rozrzut wartości  $\delta^{13}\text{C}$  w obu grupach i wyraźnie dwumodalny rozkład świadczy o tym, że wartość  $\delta^{13}\text{C}$  dla muszli zależy od wielu czynników, w tym również może być wskaźnikiem znaczącego udziału procesów podepozycyjnych (Goslar, Pazdur, 1985a).

Rysunek 7 przedstawia rozkład wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla 50 próbek nacieków jaskiniowych. Średnia wartość wynosi  $-7.26$  ‰ ze średnim odchyleniem standardowym  $2.67$  ‰. Najmniej liczną grupę, zawierającą zaledwie 15 pomiarów, stanowią skorupy jaj, uzyskane w trakcie prac wykopaliskowych na stanowiskach archeologicznych z okresu wczesnego neolitu na obszarze wschodniej Sahary. Otrzymano średnią wartość  $\delta^{13}\text{C} = -2.63$  ‰ z średnim odchyleniem standardowym  $1.88$  ‰. Rozkład wartości  $\delta^{13}\text{C}$  przedstawiono na rysunku 8.

#### PODSUMOWANIE

Wszystkie przedstawione wyżej pomiary składu izotopowego były wykonane na próbkach przeznaczonych do datowania metodą radiowęglą. Podstawowym celem tych pomiarów było znormalizowanie szybkości zliczeń izotopu  $^{14}\text{C}$  zgodnie z wzorem (1) i wyeliminowanie błędów wyników oznaczeń wieku. Przyjmując średnią wartość współczynnika  $\delta^{13}\text{C}$  i jego średnie odchylenie standardowe otrzymane dla danej grupy datowanych próbek za reprezentatywne, można dokonać oceny przybliżonych wartości błędów systematycznych, jakie wystąpiłyby w wynikach datowania radiowęglowego. Wyniki tych obliczeń przedstawiono w ostatniej kolumnie tabeli 1.

Przedstawione wyniki pokazują, że korekcja wieku dla poszczególnych materiałów zawiera się od  $-70$  do  $410$  lat. Gdy przyjmie się za błąd  $\delta^{13}\text{C}$  jej średnie odchylenie standardowe, błąd korekcji wieku może być większy od błędu

Tabela 1

Wyniki pomiarów  $\delta^{13}\text{C}$  oraz korekcja wieku dla różnych materiałów

| Materiał próbki                      | Liczba próbek | Śr. wartość $\delta^{13}\text{C}$ [‰] | Śr. odchylenie stand. [‰] | Poprawka wieku (lat) |
|--------------------------------------|---------------|---------------------------------------|---------------------------|----------------------|
| Węgiel drzewny                       | 111           | -25.69                                | 1.70                      | -15 ± 25             |
| Drewno                               | 60            | -28.04                                | 1.37                      | -50 ± 20             |
| Osady jeziorne<br>frakcja organiczna | 33            | -29.62                                | 3.59                      | -70 ± 70             |
| Osady jeziorne<br>frakcja węglanowa  | 41            | -2.13                                 | 3.34                      | 390 ± 70             |
| Musze mięczaków<br>słodkowodnych     | 44            | -8.70                                 | 3.41                      | 270 ± 70             |
| Musze mięczaków<br>morskich          | 53            | 0.25                                  | 2.67                      | 410 ± 45             |
| Nacieki<br>jaskiniowe                | 50            | -7.26                                 | 2.79                      | 310 ± 50             |
| Skorupy jaj                          | 15            | -2.63                                 | 1.88                      | 380 ± 30             |

wyznaczenia wieku wynikającego z pomiaru aktywności  $^{14}\text{C}$ . Dlatego też datując nietypowe materiały, a także w przypadku, gdy wymagana jest duża precyzja datowania, niezbędne jest wykonanie pomiaru  $\delta^{13}\text{C}$ .

Opracowanie wykonano w ramach badań nad doskonaleniem metodyki datowań radiowęglowych objętych grantem PB 740/6/91 finansowanym przez Komitet Badań Naukowych.

#### LITERATURA

- Burleigh R., Matthews K., Leese M., 1984, Consensus  $\delta^{13}\text{C}$  values. Radiocarbon, t. 26, s. 46-53.
- Craig H., 1953, The geochemistry of stable carbon isotope. Geochim. Cosmochim. Acta, t. 3, s. 53-92.
- Craig H., 1954, Carbon-13 in plants and the relationship between carbon-13 and carbon-14 variations in nature. Journ. Geology, t. 62, s. 115-149.

- Goslar T., Pazdur M. F., 1985a, Contamination studies on mollusk shell samples, *Radiocarbon*, vol. 27, p. 33-42.
- Goslar T., Pazdur M. F., 1985b, Datowanie muszli metodą  $^{14}\text{C}$  - postępy i problemy, *Kwart. Geologiczny*, vol. 29, p. 459-472.
- Goslar T., Pazdur M. F., 1989, Improved precision  $^{14}\text{C}$  measurements and natural  $^{14}\text{C}$  variations around 10,000 cal BP, *Radiocarbon*, vol. 31, p. 833-838.
- Lerman J. C., 1972,  $^{14}\text{C}$  dating: origin and correction of isotope fractionation correction errors in living terrestrial matter. Proc. 8th Conf. Radiocarbon Dating, Wellington 1972, t. 2, s. H16-H18.
- Mazany T., Lerman J. C., Long A., 1980, Carbon-13 in tree ring cellulose as an indicator of past climates. *Nature*, t. 287, s. 432-435.
- Pazdur M. F., Awsiuk R., Bluszcz A., Hafas S., Pazdur A., Walanus A., Zastawny A., 1979, Preliminary results of the study of isotopic fractionation during chemical purification of carbon dioxide for radiocarbon dating, *Radiochem. Radioanalyt. Lett.*, vol. 39, p. 157-168.
- Pazdur A., Pazdur M. F., Wicik B., Więckowski K., 1987a, Radiocarbon chronology of annually laminated sediments from the Gościąż Lake, *Bull. Pol. Acad. Sci. Earth Sci.*, vol. 35, p. 139-145.
- Pazdur M. F., Awsiuk R., Goslar T., Pazdur A., Walanus A., Wicik B., Więckowski K., 1987b, Calibrated radiocarbon chronology of annually laminated sediments from the Gościąż Lake, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria Matematyka-Fizyka*, z. 56, *Geochronometria* nr 4, p. 69-83.
- Pazdur A., Starkel L., 1989, New approach to explanation of changes in the volume and water level of the Gościąż Lake, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria Matematyka-Fizyka*, z. 58, *Geochronometria* nr 5, p. 29-44.
- Smith B. N., Epstein S., 1971, Two categories of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios for higher plants. *Plant Physiol.*, t. 47, s. 380-384.
- Stuiver M., Polach H. A., 1977, Discussion: Reporting of C-14 data; *Radiocarbon*, t. 19, s. 366-363.

Wpłynęło do Redakcji: 15 października 1992

Recenzent: Doc. dr hab. Teresa Madeyska

## Abstract

Processes of natural isotopic fractionation of carbon isotopes may cause significant shifts of the radiocarbon concentration in organic and inorganic samples and may lead to significant errors in radiocarbon dating. An additional source of errors may be fractionation occurring in laboratory during sample combustion and purification of carbon dioxide used for

counting. Following a general rule adopted in the Gliwice Radiocarbon Laboratory all samples requiring higher precision or samples showing greater spread of expected values of  $\delta^{13}\text{C}$  were subjected to mass spectrometric determinations of  $\delta^{13}\text{C}$ . The first group of samples includes wood from dendrochronologically studied tree rings and charcoal from important archaeological sites. The second group includes lake sediments, shells of both freshwater and marine origin, speleothems, and eggshells. The paper presents statistical characterization of  $\delta^{13}\text{C}$  values of carbon dioxide obtained from various organic and inorganic substances dated by the radiocarbon method. Mean value of  $\delta^{13}\text{C}$  obtained on 111 samples of charcoal is equal to  $-25.69 \pm 1.70^\circ\text{‰}$  wrt PDB and agrees very well with mean values quoted by other authors. Mean value of  $\delta^{13}\text{C}$  obtained on 60 samples of dendrochronologically studies wood, equal to  $-28.04 \pm 1.37^\circ\text{‰}$  wrt PDB, shows some shift when compared with available reference data. This shift is attributed to specific climatic conditions of the Preboreal period. Mean values of  $\delta^{13}\text{C}$  obtained on organic and carbonate fractions of samples of laminated sediment of the Gościąg Lake are equal to  $-29.62 \pm 3.59$  and  $-2.13 \pm 3.34^\circ\text{‰}$  wrt PDB, respectively.