

Tomasz GOSLAR, Mieczysław F. PAZDUR

Datowanie muszli mięczaków metodą ^{14}C

Omówiono zagadnienia związane z datowaniem muszli mięczaków metodą ^{14}C , a zwłaszcza dokładność uzyskiwanych dat radiowęglowych oraz ich przydatność w geologii czwartorzędu. Opisano metodykę datowań stosowaną w Laboratorium C-14 w Gliwicach oraz przedstawiono wyoki uzyskane na muszlach morskich z rejonu Billefjorden na Spitsbergenie.

WSTĘP

Musze mięczaków są materiałem stosunkowo często używanym do oznaczania wieku bezwzględnego osadów młodszego czwartorzędu oraz stanowisk archeologicznych metodą ^{14}C . Pierwsze przykłady takiego datowania pochodzą z lat pięćdziesiątych. W zestawieniach opublikowanych w czasopiśmie *Radiocarbon* w latach 1977–1979 liczba datowań uzyskanych na próbkach muszli przekracza 600. Mimo liczbowego wzrostu, datowania radiowęglowe muszli są przedmiotem kontrowersji i zastrzeżeń (M.L. Keith, G.M. Anderson, 1963; M. Rubin i in., 1963; I.U. Olsson, K.G. Eriksson, 1965; J. Thommeret, 1976). Metodyce datowania muszli poświęcono liczne opracowania (m.in. R. Gillespie, H.A. Polach, 1979; R.E. Taylor, P.J.Jr. Slota, 1979).

W badaniach geologii czwartorzędu datowania radiowęglowe muszli wykorzystywane są najczęściej do określenia zmian poziomu i linii brzegowej mórz w późnym Vistulianie i holocenie. Szczególnie wiele datowań wykonano w ramach badań prowadzonych w obszarach arktycznych, głównie wybrzeży Grenlandii, Spitsbergenu i rejonu Rzeki Św. Wawrzyńca oraz dla określenia zmian linii brzegowej południowo-wschodniej oraz północnej Australii, zwłaszcza rejonu Gulf of Carpentaria (E.G. Rhodes i in., 1980).

PODSTAWY CHRONOMETRII METODĄ ^{14}C

Wiek radiowęglowy (T) szczątków organicznych wyznaczany jest według wzoru:

$$T = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{A_0}{A} \quad [1]$$

gdzie: A_0 – koncentracja izotopu ^{14}C w żyjącym organizmie; A – koncentracja izotopu ^{14}C w badanych szczątkach organicznych; $T_{1/2}$ – czas połowicznego zaniku izotopu ^{14}C .

Ponieważ nie jest możliwe bezpośrednie zmierzenie wartości A_0 , w pomiarach radiowęglowych stosuje się próbkę wzorcową o aktywności ^{14}C odpowiadającej średniej aktywności ^{14}C nieskażonej biosfery w 1950 r. n.e. (tzw. *NBS Oxalic Acid Standard*). Oznaczając aktywność tego wzorca przez S_0 i przyjmując, że $S_0 = A_0$ oraz wstawiając do wzoru [1] w miejsce $T_{1/2}$ wartość 5568 lat (tzw. wartość Libby'ego jako czas połowicznego zaniku izotopu ^{14}C), otrzymuje się powszechnie stosowany prosty wzór:

$$T_k = 8033 \ln \frac{S_0}{A} \quad [2]$$

Wartość T_k , wyliczona z tego wzoru, wyrażona jest w latach przed 1950 r. n.e. i nazywana konwencjonalnym wiekiem radiowęglowym próbki.

W praktyce występuje cały szereg zjawisk oraz procesów geofizycznych i biochemicznych, powodujących naruszenie założeń metody, a tym samym stanowiących źródła błędów chronometrii radiowęglowej. Obszerna dyskusja na ten temat zawarta jest w opracowaniach M.F. Pazdura (1980, 1982) oraz M.F. Pazdura, A. Pazdur (1980).

DOKŁADNOŚĆ DATOWANIA MUSZLI METODĄ ^{14}C

Aby na podstawie datowania próbki muszli metodą ^{14}C otrzymać wiarygodny wiek osadu lub stanowiska kulturowego, z którego próbka została pobrana, muszą być spełnione dwa warunki:

Warunek 1 – muszle muszą być związane z osadem, tzn. obumierać w momencie powstawania osadu.

Warunek 2 – wiek wyznaczony z pomiaru koncentracji izotopu ^{14}C musi być równy rzeczywistemu wiekowi muszli, tzn. muszą być spełnione podstawowe założenia chronometrii radiowęglowej lub też musi być możliwe ilościowe uwzględnienie błędów powodowanych ich naruszeniem.

W metodyce datowania, na podstawie muszli, złożonych, wielowarstwowych sekwencji osadów (zwłaszcza profili osadów morskich) oraz pojedynczych warstw czy izolowanych śladów pobytu człowieka istnieje zasadnicza różnica. W profilach osadów morskich pomiary ^{14}C można z reguły wykonać dla warstw z różnych głębokości i dla różnych gatunków mięczaków. Prawidłowość sekwencji dat z głębokością zalegania osadu może być uważana wtedy za argument potwierdzający poprawność otrzymanych wyników, natomiast zaburzenie tej sekwencji świadczy o przemieszczeniu osadów lub o niespełnieniu warunku 2. W datowaniu zmian linii brzegowej, a w szczególności izostatycznego wynurzania ładu, na podstawie próbek muszli pobranych z różnych głębokości, istotną rolę odgrywa dobór odpowiedniego gatunku (J. Donner, H. Jungner, 1975; J. Donner i in., 1977). Wiele gatunków mięczaków, np. *Mya truncata* Lamarck, *Hiatella arctica* Lamarck i *Portlandia arctica* Gray, żyje na głębokości dochodzącej do kilkudziesięciu metrów pod powierzchnią wody, a tylko niektóre, jak *Mytilus edulis* Lamarck, *Modiolus modiolus* Lamarck – w wąskiej strefie pływów i te winny dawać zadowalające wyniki w badaniach ruchów izostatycznych. Sugestię tę potwierdzają datowania

uzyskane na podstawie badań muszli pobieranych na wybrzeżach zachodniej Grenlandii i północnej Norwegii. Dobrą korelację wieku z głębokością wykazują próbki muszli należących do gatunków drugiej grupy, a znaczny rozrzut – do gatunków pierwszej grupy (J. Donner, H. Jungner, 1975). Spełnienie warunku 1 winno być zatem przedmiotem szczególnej troski podczas prac terenowych (pobieranie próbek), jak też w czasie późniejszego ich opracowywania (selekcja, oznaczenie gatunków) przed dostarczeniem do laboratorium radiowęglowego.

Spełnienie warunku 2 związane jest przede wszystkim z wyeliminowaniem błędów wywoływanych frakcjonowaniem izotopowym, zjawiskiem wieku pozornego (tzw. efektem rezerwurowym) oraz zanieczyszczeniem próbek węglem obcego pochodzenia i należy do obowiązków laboratorium wykonującego datowanie. Poniżej przedstawiona zostanie krótka charakterystyka tych błędów oraz sposobów ich eliminacji bądź minimalizacji w przypadku datowania muszli mięczaków.

FRAKJONOWANIE IZOTOPOWE

Frakcjonowanie izotopowe (H. Craig, 1953, 1954) polega na zróżnicowanej szybkości przyswajania poszczególnych izotopów węgla przez organizmy żyjące, wskutek czego skład izotopowy węgla w danym organizmie różni się od składu izotopowego substancji, z której węgiel jest pobierany. Korekcję aktywności ^{14}C próbki ze względu na frakcjonowanie izotopowe wykonuje się zgodnie ze wzorem:

$$A = A_m \left(1 - 2 \frac{\delta^{13}\text{C} + 25}{1000} \right) \quad [3]$$

gdzie: A i A_m – odpowiednio skorygowana i bezpośrednio zmierzona aktywność ^{14}C w próbce; $\delta^{13}\text{C}$ – współczynnik frakcjonowania izotopowego.

Szczegółową dyskusję na temat frakcjonowania izotopowego przedstawili I.U. Olsson i F.A.N. Osadebe (1974). Zestawienie poprawek do wieku radiowęglowego zawierają tabele opublikowane przez H.A. Polacha (1976). Ilustrację poprawki do wieku radiowęglowego uwzględniającej frakcjonowanie izotopowe przedstawia fig. 1.

W przypadku muszli mięczaków skład izotopowy węgla zależy przede wszystkim od składu izotopowego węgla w środowisku, w którym żyły dane osobniki.

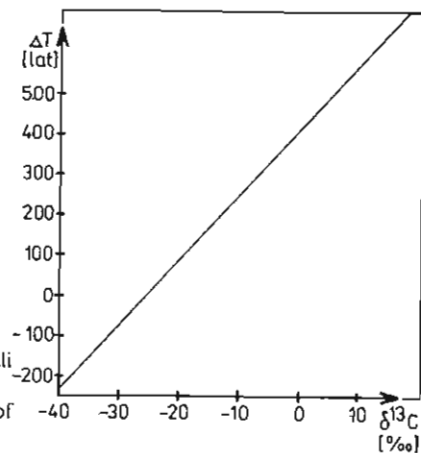


Fig. 1. Poprawka do wieku konwencjonalnego muszli w funkcji współczynnika frakcjonowania izotopowego

Correction for conventional age of a shell in function of isotope fractionation coefficient

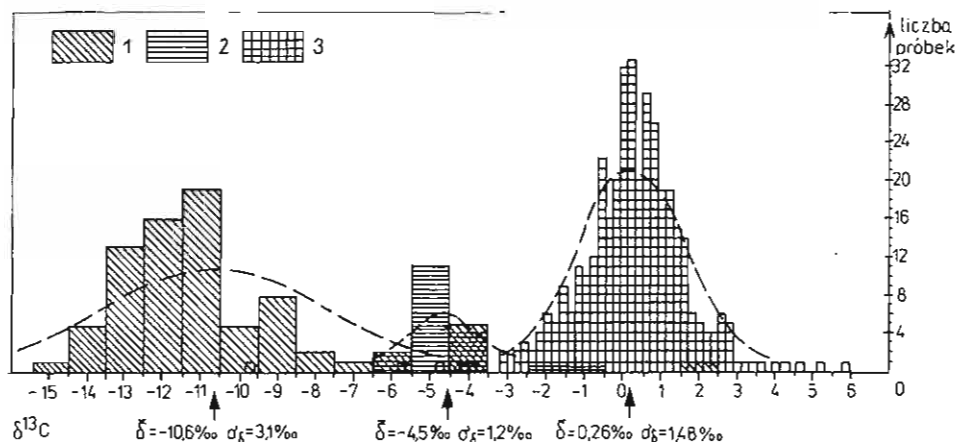


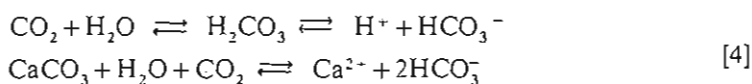
Fig. 2. Histogramy wartości $\delta^{13}\text{C}$ dla muszli mięczaków morskich, rzecznych i jeziornych
Histograms of $\delta^{13}\text{C}$ values for shells of marine, river and lacustrine molluscs

Wartości $\delta^{13}\text{C}$ dla muszli mięczaków: 1 – słodkowodnych (rzeki, małe jeziora), 2 – słodkowodnych (duże jeziora), 3 – morskich

$\delta^{13}\text{C}$ values for molluscan shells: 1 – fresh-water (rivers, small lakes), 2 – fresh-water (large lakes), 3 – marine

Wykazano (M.L. Keith i in., 1964) istnienie wyraźnych grup wartości $\delta^{13}\text{C}$ dla muszli mięczaków morskich, rzecznych i jeziornych. Dla muszli mięczaków morskich wartości $\delta^{13}\text{C}$ zawarte są w przedziale od 4 do -2‰ , dla muszli mięczaków żyjących w dużych jeziorach od -2 do -6‰ , zaś dla muszli mięczaków pochodzących z rzek i małych jezior wartości te mają duży rozrzut, choć większość z nich jest mniejsza od -9‰ . Widoczną w powyższych danych systematyczną tendencję zmniejszania się wartości $\delta^{13}\text{C}$ wraz z rozmiarami zbiornika tłumaczy się wpływem atmosfery, roślinności lądowej i humusu. Dwutlenek węgla pochodzący z oddychania roślin i utleniania humusu ($\delta^{13}\text{C} \approx -26\text{‰}$) przedostaje się bezpośrednio lub za pośrednictwem wód gruntowych do zbiornika, a jego wpływ na wartość $\delta^{13}\text{C}$ muszli jest tym większy, im większy jest dopływ wód gruntowych i kontakt z humusem. Efekt ten ma dominujący wpływ na wartość $\delta^{13}\text{C}$ muszli mięczaków rzecznych. W przypadku muszli mięczaków jeziornych największy wpływ na wartość $\delta^{13}\text{C}$ wywiera pochłanianie na powierzchni jeziora atmosferycznego dwutlenku węgla o $\delta^{13}\text{C} = -6,3\text{‰}$, co jest związane głównie z długim przebywaniem wody w jeziorze.

Między węglanem muszli a rozpuszczonymi w wodzie dwutlenkiem węgla i kwaśnymi węglanami istnieje równowaga izotopowa opisywana równaniami (W.G. Mook, J.C. Vogel, 1968):



Niewielkie, sięgające $2,5\text{‰}$, odchylenia od wartości $\delta^{13}\text{C}$, wynikające z istnienia dynamicznego stanu równowagi, mogą być wywoływane zmianami w pożywieniu mięczaka (M.L. Keith i in., 1964).

Ilustracją powyższych faktów są histogramy $\delta^{13}\text{C}$ dla muszli mięczaków morskich, rzecznych i jeziornych (fig. 2), zestawione głównie na podstawie publikacji T. Goslara (1981). Histogram $\delta^{13}\text{C}$ dla muszli morskich jest wyraźnie skupiony wokół zera. Wartość średnia (δ) z 382 próbek wynosi $0,3 \pm 1,5\text{‰}$. Mimo że roz-

kład ten nie pokrywa się z rozkładem normalnym (hipotezę o normalności rozkładu odrzucono przy poziomie istotności 0,005), liczebność próbek ujętych w histogramie oraz stopień ich skupienia wokół średniej prowadzą do wniosku, że gdy współczynnik $\delta^{13}\text{C}$ datowanej próbki muszli morskich nie został zmierzony, to można przyjąć wartość średnią $\delta^{13}\text{C}_{sr} = 0,3 \pm 1,5\text{‰}$. Postępowanie takie jest związane z nieznacznym powiększeniem błędu laboratoryjnego wieku, a dokładniej z wprowadzeniem addytywnego (w kwadracie) składnika $\Delta T_f = 25$ lat. Uproszczenia takiego nie można wprowadzić przy datowaniu muszli mięczaków słodkowodnych ze względu na duży rozrzut $\delta^{13}\text{C}$ wywołany różnorodnością zbiorników.

WIEK POZORNY

Efekt wieku pozornego, przejawiający się jako postarzenie zmierzonego wieku radiowęglowego w porównaniu z rzeczywistym wiekiem muszli, jest głównym źródłem trudności datowania muszli mięczaków słodkowodnych. Przyczyną wieku pozornego jest różnica między koncentracją izotopu ^{14}C w atmosferze i roślinności lądowej a koncentracją izotopu ^{14}C w dwutlenku węgla i w kwaśnych węglanach rozpuszczonych w wodzie. Ponieważ między węglanem muszli a rozpuszczonymi w wodzie związkami istnieje stan równowagi izotopowej, zaniżenie koncentracji izotopu ^{14}C winno być (z poprawką na frakcjonowanie) jednakowe dla CO_2 , kwaśnych węglanów i węglanu muszli. Jest to równoznaczne stwierdzeniu, że wartość A_0 występująca we wzorze [1] jest mniejsza od wartości S_0 , czyli:

$$A_0 = \alpha S_0 \quad [5]$$

gdzie: $\alpha < 1$.

Współczynnik α wyraża względne zaniżenie koncentracji izotopu ^{14}C w danym zbiorniku. Korzystając ze wzorów [1] i [2] otrzymujemy równanie:

$$T_k = -8033 \ln \alpha + 8033 \ln \frac{A_0}{A} = T_{app} + T \quad [6]$$

W równaniu tym drugi składnik, zgodnie z wzorem [1], przedstawia rzeczywisty wiek muszli, zaś składnik pierwszy

$$T_{app} = -8033 \ln \alpha \quad [7]$$

związany jest wyłącznie z zaniżeniem koncentracji izotopu ^{14}C w węglanie muszli. Wielkość T_{app} ma charakter błędu systematycznego, dodającego się do rzeczywistego wieku T muszli i jest nazywana wiekiem pozornym.

Przyczyny wieku pozornego są różne dla różnych środowisk. Głównym powodem zmniejszenia koncentracji izotopu ^{14}C w zbiornikach słodkowodnych jest przedostawanie się do zbiornika nieaktywnego lub zubożonego w izotop ^{14}C dwutlenku węgla, powstałego z utleniania substancji humusowych znajdujących się w osadach w sąsiedztwie zbiornika (M.L. Keith, G.M. Anderson, 1963; M. Rubin, D.W. Taylor, 1963). Ze względu na zmienność warunków geologicznych i klimatycznych należy się spodziewać również znacznego zróżnicowania wieku pozornego muszli mięczaków słodkowodnych. Stąd wniosek, że przy ich datowaniu niezbędne jest niezależne wyznaczenie wieku pozornego, np. przez pomiar koncentracji izotopu ^{14}C w muszlach osobników żyjących współcześnie. Jednak nawet w przypadku wyznaczenia T_{app} nie można uniknąć przyjęcia bardzo istotnego, a dosyć trudnego do zweryfikowania, założenia o niezmienności tej wartości w przeszłości. W świetle tych wszystkich zastrzeżeń i częściowo niesprawdzonych założeń należy

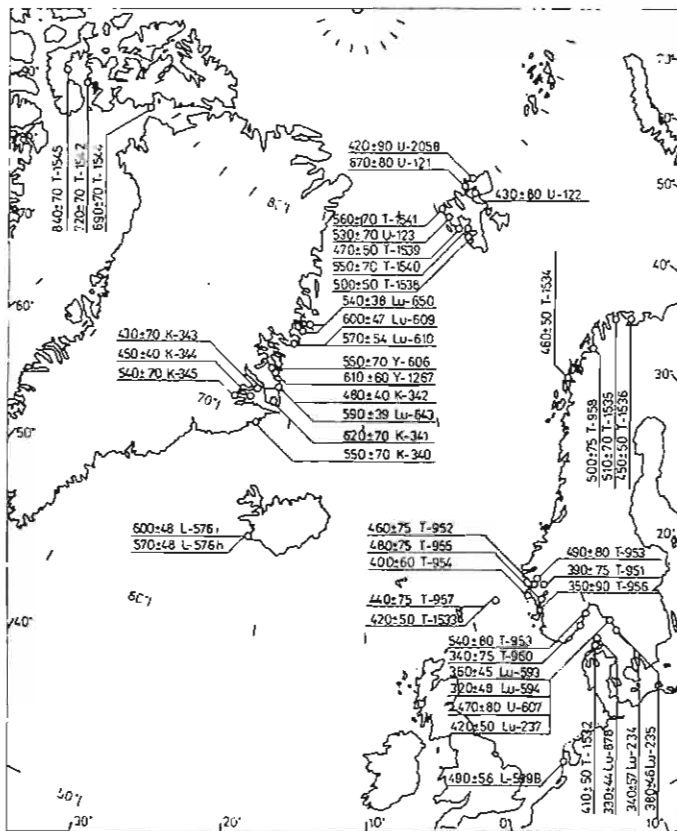


Fig. 3. Wiek pozorny T_{app} muszli z rejonu Arktyki i północnego Atlantyku
Apparent age T_{app} of shells from Arctica and northern Atlantic

T-953 – numery laboratoryjne pomiarów wraz z literowym międzynarodowym kodem laboratorium, w którym wykonano odpowiedni pomiar: L – Lamont, Lu – Lund, K – Kopenhaga, U – Uppsala, T – Trondheim, Y – Yale

T-953 – numbers of laboratory measurements and international code of laboratory in which they were made: L – Lamont, Lu – Lund, K – Kopenhaga, U – Uppsala, T – Trondheim, Y – Yale

stwierdzić, że do dokładnego datowania osadów muszle mięczaków słodkowodnych są nieprzydatne.

Wiek pozorny wód morskich jest uwarunkowany głównie długim przebywaniem izotopu ^{14}C w wodzie. Czas ten jest około 60 razy dłuższy niż średni czas przebywania tego izotopu w atmosferze. Dodatkowo, lokalne czy regionalne wahania wieku pozornego wywoływane są zmiennymi warunkami mieszania się wody morskiej. W akwenach częściowo zamkniętych, o dużym dopływie wód słodkich wiek pozorny lokalnie wzrasta, przy czym jest to uwarunkowane dostawą wody słodkiej i równie zmiennymi warunkami mieszania mas wód słodkich i morskich. Wskutek tego muszle z takich wód nie pozwalają na zbyt dokładne datowanie osadów. W dobrze wymieszanej warstwie powierzchniowej wód Atlantyku między 40°N a 40°S wiek pozorny zmienia się w stosunkowo niewielkim zakresie 320–520 lat, natomiast na większych głębokościach jego wartości i zakres zmian są większe (800–1120 lat – W.G. Broecker i in., 1960).

Szczególnie intensywne badania o dużym znaczeniu dla geologii czwartorzędu, glaciologii i geomorfologii prowadzono w rejonie północnego Atlantyku i Arktyki. Ponieważ datowanie wielu zjawisk geologicznych jest tu możliwe prawie wyłącznie na podstawie muszli, badaniom wieku pozornego wód poświęcono wyjątkowo dużo uwagi. Podsumowanie dotychczasowych wyników pomiarów wieku pozornego muszli mięczaków morskich zawiera fig. 3.

Na wiek pozorny muszli z wybrzeży Skandynawii wpływa powierzchniowy prąd przybrzeżny biorący początek w cieśninach Morza Bałtyckiego i osiagający Morze Barentsa. Początkowo zawiera on wodę bałtycką, która następnie miesza się z wodą Morza Północnego i Atlantyku. W południowej części Bałtyku wiek pozorny wody wynosi około 320 lat. Średni wiek muszli z wybrzeży południowo-zachodniej Szwecji i północnej Danii wynosi około 370 lat, muszli z południowej Norwegii – 430 lat, a z północnej Norwegii – około 470 lat. Przyjmując, że średni wiek pozorny wody atlantyckiej przekracza 500 lat, powyższe wartości mogą być interpretowane jako wynik rozcieńczenia wód pochodzenia bałtyckiego.

Jeszcze wyższe wartości wieku pozornego obserwuje się dla obszaru wokół Morza Arktycznego, gdzie wartości średnie wynoszą: dla Spitsbergenu – 510 lat, dla wschodniej Grenlandii – 560 lat, dla arktycznej Kanady – 750 lat (J. Mangerud, S. Gulliksen, 1975). Wzrost ten jest spowodowany dopływem wód Morza Arktycznego, których duży wiek pozorny wywołany jest po pierwsze występowaniem warstwy powierzchniowej o niskim zasoleniu i gęstości utrudniającej wymianę węgla między głębszymi warstwami a atmosferą, po drugie zaś opóźnieniem wymiany między wodami powierzchniowymi a atmosferą wskutek istnienia pokrywy lodowej.

Zróznicowanie wieku pozornego muszli z zachodniego wybrzeża Ameryki Północnej i Ameryki Południowej mieszczące się w przedziale 400–1100 lat jest wyraźnie skorelowane z kierunkiem dominujących prądów morskich w tym rejonie (R.E. Taylor, R. Berger, 1967; R. Berger i in., 1966).

Należy podkreślić, że przytoczone wyżej wartości wieku pozornego dotyczą obecnego schematu krążenia wód morskich. Dla dokładnego datowania metodą radiowęglową szczególnie istotne jest stwierdzenie, czy schemat ten był taki sam w czasie ostatnich kilkudziesięciu tysięcy lat. Do weryfikacji takiej hipotezy można wykorzystać wyniki datowań równoważnych stratygraficznie par muszli i próbek nie wykazujących wieku pozornego. Wyniki pomiarów wieku kilkudziesięciu par muszli i węgla drzewnych, zawarte w pracach różnych autorów (*vide* T. Goslar, 1981), wskazują, że wiek pozorny powierzchniowych wód morskich w czasie ostatnich kilkuset tysięcy lat nie ulegał większym zmianom. Należy jednak podkreślić, że wyniki te nie rozwiązują problemu zmienności wieku pozornego w przeszłości, gdyż po pierwsze nie dla wszystkich par dat istnieje całkowita pewność o stratygraficznej równoważności próbek, a po wtóre pomiary dotyczą w większości rejonów świata znacznie oddalonych od obszarów objętych ostatnimi procesami glacialnymi.

ZANIECZYSZCZENIE MUSZLI WĘGLEM OBCEGO POCHODZENIA

Możliwość naruszenia drugiego z podstawowych założeń chronometrii radiowęglowej jest uwzględniana przy datowaniu wszelkiego rodzaju próbek organicznych. Zanieczyszczenie próbek stanowi zawsze realne zagrożenie dla dokładności datowania. Można rozróżnić dwa rodzaje zanieczyszczeń: mechaniczne i strukturalne. Zanieczyszczenie pierwszego rodzaju powodowane jest obecnością makroskopowych cząstek, zawierających węglan wapnia, osadzonych w szczelinach

i nierównościach powierzchni muszli. Może ono być znaczące przy datowaniu drobnych okruchów muszli o złym stanie zachowania powierzchni; przy datowaniu dobrze zachowanych, dużych i grubych muszli zanieczyszczenie tego typu nie stanowi zagrożenia. Drugi typ zanieczyszczenia spowodowany jest wymianą izotopów węgla między węglanem muszli a otoczeniem. Wymiana taka może zachodzić podczas rekrystalizacji muszli przez rozpuszczenie tworzącego muszle aragonitu i ponowne strącanie węglanu, ale już pod postacią kalcytu o innym składzie izotopów węgla (H. Craig, 1954). Istnieje podejrzenie, że wymiana węgla może zachodzić nie tylko podczas przejścia aragonitu w kalcyt, lecz również sam kalcyt może stać się szczególnie podatny na wymianę wskutek zwiększonej przepuszczalności jego tekstury. Taka zwiększona podatność na wymianę występuje w muszlach, które podczas zalegania w warstwie osadu podlegały przesychnaniu i przemywaniu wodą słodką (J. Thommeret, 1976).

Opracowano szereg kryteriów, mających wskazywać na zanieczyszczenie. Ponieważ zanieczyszczeniu ulega głównie zewnętrzna część muszli, zwykle usuwa się ją przez traktowanie kwasem, używając do oznaczenia wieku jedynie części wewnętrznej. Często podlegają datowaniu obie części muszli, tj. zewnętrzna i wewnętrzna. W bardziej złożonej wersji postępowania usuwa się część zewnętrzną muszli, a część wewnętrzną dzieli na dwie porcje, które poddaje się datowaniu. W obu tych sposobach postępowania zgodność wieku radiowęglowego obu datowanych części muszli przyjmuje się jako kryterium braku zanieczyszczeń.

Jeżeli muszle zostały zanieczyszczone drogą wymiany izotopowej ze środowiskiem o innej zawartości izotopu ^{14}C , wówczas współczynnik $\delta^{13}\text{C}$ muszli ulegnie zmianie, stając się wskaźnikiem zanieczyszczenia. Może to mieć miejsce w przypadku wymiany węgla między węglanem muszli morskich, dla których $\delta^{13}\text{C} \approx 0\text{‰}$, a rozpuszczonymi w wodzie gruntowej kwasami huminowymi o wartości $\delta^{13}\text{C}$ zbliżonej do -26‰ . Przyjmuje się, że gdy współczynnik $\delta^{13}\text{C}$ muszli jest mniejszy od -3‰ , to prawdopodobieństwo zanieczyszczenia jest duże (J. Mangrud, 1972). Zmiana wartości $\delta^{13}\text{C}$ wskutek zanieczyszczenia tego rodzaju może tłumaczyć wyraźną asymetrię histogramu $\delta^{13}\text{C}$ dla muszli morskich (fig. 2), polegającą na występowaniu znacznie oddalonych wartości ujemnych.

Kryterium braku zanieczyszczenia może stanowić też wynik analizy rentgenowskiej muszli. Większość mięczaków wytwarza muszle o strukturze krystalograficznej aragonitu, niewielka liczba o strukturze kalcytu, a jedynie kilka tworzy kalcytową warstwę zewnętrzną, pod którą występuje warstwa aragonitowa. Jeżeli datowana próbka ma strukturę aragonitu, wówczas wynik analizy rentgenowskiej pozwala wykluczyć rekrystalizację i towarzyszącą jej potencjalnie wymianę izotopową.

Stopień, a raczej możliwość zanieczyszczenia, daje się w niektórych przypadkach określić wizualnie, gdyż wiele muszli ma pierwotnie delikatną strukturę powierzchniową. Muszle o wyraźnej strukturze powierzchni, z dobrze zachowaną zewnętrzną warstwą białkową, wykazują zwykle mniejszy stopień rekrystalizacji, a fakt zachowania nienaruszonej pokrywy organicznej świadczy o znacznie utrudnionej penetracji obcego węgla w strukturę krystaliczną muszli.

METODYKA DATOWANIA MUSZLI MIĘCZAKÓW

Oznaczenie wieku muszli składa się z następujących etapów:

- wstępne oczyszczenie muszli;
- wyzwolenie CO_2 z węglanu muszli oraz oczyszczenie uzyskanego CO_2 ;
- pomiar aktywności ^{14}C i obliczenia.

Celem wstępnego oczyszczenia muszli jest usunięcie widocznych zanieczyszczeń makroskopowych i ewentualnie segregacja muszli według gatunków. Muszle ślimaków przed oczyszczeniem kruszy się, natomiast muszle małżów ze względu na swój kształt kruszenia nie wymagają. Widoczne zanieczyszczenia makroskopowe oddziela się ręcznie, a do dalszej preparatyki wybiera się w miarę możliwości całe muszle bądź ich duże fragmenty. Resztki gleby usuwa się przez płukanie w wodzie destylowanej. Wysuszone muszle przechowuje się w szklanych szczelnie zamkniętych pojemnikach do czasu dalszej obróbki.

Wyzwalanie CO_2 z muszli przeprowadza się w aparaturze próżniowej przez traktowanie roztworem kwasu solnego. Dla wyeliminowania zanieczyszczeń powierzchniowych około 20% masy muszli rozpuszcza się w roztworze HCl przed przyłączeniem próbki do aparatury. Jeżeli masa próbki jest wystarczająca, wówczas proces rozkładu CaCO_3 dzieli się na dwa etapy, co prowadzi do uzyskania dwóch porcji dwutlenku węgla – z zewnętrznej i wewnętrznej części muszli. Wykonuje się wówczas również dwa oznaczenia wieku. Pomiary aktywności ^{14}C przebiegają w identyczny sposób jak przy innych próbkach (M.F. Pazdur, 1982; M.F. Pazdur, A. Pazdur, 1980); w obliczeniach uwzględnia się wiek pozorny oraz poprawkę na frakcjonowanie izotopowe (wzór [3]), przy czym wartość współczynnika $\delta^{13}\text{C}$ wyznacza się niezależnie, przy użyciu spektrometru masowego lub też, w przypadku muszli morskich, przyjmuje się $\delta^{13}\text{C} = 0,3 \pm 1,5\text{‰}$, zgodnie z poprzednimi rozważaniami.

PRZYKŁAD DATOWANIA MUSZLI MORSKICH

Wśród datowań muszli, wykonanych dotychczas w Laboratorium C-14 Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach, na uwagę zasługuje seria datowań próbek muszli morskich ze Spitsbergenu. Próbki pobrane były w 1975 r. przez J. Szupryczyńskiego na tarasach morskich Ziemi Oscara w rejonie Cieśniny Forlandundet. Do datowania przeznaczono sześć próbek oznaczonych symbolami od ZO-1 do ZO-6, a celem datowań było określenie wieku tarasów i tempo wynoszenia izostatycznego po ustąpieniu lądolodu.

Próbki muszli poddano wstępnemu oczyszczeniu w sposób wyżej opisany oraz rozdzielono je na części przed dalszą obróbką. Póbka ZO-1 zawierała grube muszle z pozostałościami konchioliny, które rozdzielono na trzy części: ZO-1 MYA – gatunek *Mya truncata* Lamarck, ZO-1 HIA – gatunek *Hiatella arctica* Lamarck, ZO-1 RES – muszle innych gatunków. Do datowania użyto części ZO-1 MYA i ZO-1 HIA, nie stosowano zaś podziału na część zewnętrzną i wewnętrzną, usuwając jedynie część zewnętrzną wynoszącą około 30–40% użytej do pomiaru masy próbki. Muszle wchodzące w skład próbki ZO-2, głównie gatunku *Mytilus edulis* Lamarck, były kruche i zawierały głównie warstwę masy perłowej. Rozdzielono je na dwie części: ZO-2 MYT – gatunek *Mytilus edulis* Lamarck oraz ZO-2 RES – inne gatunki. Do datowania użyto części ZO-2 MYT, stosując obróbkę jak dla próbki ZO-1. W przypadku próbki ZO-3 po odrzuceniu muszli z naroślami pozostałość podzielono na trzy części: ZO-3 NIEB – warstwa niebieska muszli gatunku *Mytilus edulis* Lamarck o strukturze krystalograficznej aragonitu, ZO-3 PERŁ – warstwa perłowa tego samego gatunku o strukturze kalcytu i ZO-3 RES – inne gatunki. Do datowania użyto części ZO-3 NIEB i ZO-3 PERŁ, usuwając około 35% części zewnętrznej. Muszle próbki ZO-4, głównie gatunku *Mya truncata* Lamarck były grube, bez narostów, słabo warstwowane, o stosunkowo dobrze zachowanej powierzchni. Część próbki złożoną z dobrze zachowanych, czystych muszli *Mya truncata* Lamarck rozłożono w aparaturze

Tabela 1

Wyniki datowań metodą C^{14} muszli z okolic Cieśniny Forlandsundet na Spitsbergenie

Próbka	Numer laboratoryjny	Rejon pobrania próbki	Wysokość m n.p.m.	Wiek BP*
ZO-MYA	Gd-788	Hermansenøya	15–17	9980 ± 120
ZO-HIA	Gd-1254	Hermansenøya	15–17	10 060 ± 110
ZO-2 MYT	Gd-1258	Kaffiøya	5–6,5	9540 ± 110
ZO-3 NIEB	Gd-1255	Kaffiøya	5,6–6,05	9630 ± 130
ZO-3 PERŁ	Gd-1257	Kaffiøya	5,6–6,05	9410 ± 110
ZO-4 OUT	Gd-1244	Sarsøya	21,5–24,0	9900 ± 90
ZO-4 IN	Gd-1234	Sarsøya	21,5–24,0	10 000 ± 150
ZO-5 MYA	Gd-789	Sarsøya	22	10 130 ± 160
ZO-6 OUT	Gd-787	Kaffiøya	12,9–13,6	10 170 ± 230
ZO-6 IN	Gd-1253	Kaffiøya	12,9–13,6	9720 ± 110

* Wiek BP podano z uwzględnieniem poprawki na frakcjonowanie izotopowe i wiek pozorny

próżniowej, dzieląc otrzymany CO_2 na dwie porcje odpowiadające części zewnętrznej (ZO-4 OUT) i wewnętrznej muszli (ZO-4 IN). Na próbkę ZO-5 składały się niewielkie, grube kawałki muszli, o stosunkowo dobrze zachowanej powierzchni pokryte drobnziarnistym piaskiem. Próbkę podzielono na dwie części: ZO-5 MYA – gatunek *Mya truncata* Lamarck i ZO-5 RES – inne gatunki, w tym nieco muszli *Hiatella* sp. Do datowania użyto części ZO-5 MYA, usuwając około 35% części zewnętrznej. Próbka ZO-6 składała się z grubych, ściemniałych i przeważnie pożółkłych kawałków muszli o wygładzonej i nieco porowatej powierzchni. Część próbki rozłożono stosując podział otrzymanego CO_2 na część zewnętrzną (ZO-6 OUT) i wewnętrzną (ZO-6 IN).

Wyniki datowań skorygowane zostały ze względu na frakcjonowanie izotopowe, przyjmując $\delta^{13}C = 0,3 \pm 1,5\text{‰}$, co odpowiada poprawce $T_f = -420 \pm 30$ lat oraz na wiek pozorny, przy założeniu $T_{app} = 510 \pm 20$ lat. Uzyskane wartości wieku bezwzględne, z uwzględnieniem powyższych poprawek oraz ich błędów, przedstawiono w tab. 1. Wartości wieku dla par próbek ZO-1 MYA i ZO-1 HIA oraz ZO-3 NIEB i ZO-3 PERŁ są ze sobą zgodne. Widoczna jest również zgodność datowań części wewnętrznej i zewnętrznej próbki ZO-4. W przypadku próbki ZO-6 można podejrzewać niewielkie zanieczyszczenie materiałem starszym, jednak duży błąd oznaczenia wieku dla części ZO-6 OUT uniemożliwia jednoznaczne stwierdzenie obecności zanieczyszczeń. Jeżeli zanieczyszczenie miało miejsce, wówczas wynik uzyskany dla części ZO-6 IN należy uważać za maksymalny wiek próbki ZO-6.

Analizy rentgenowskie, wykonane dla wszystkich próbek, wykazują, że datowane muszle uległy rekrytalizacji w nieznacznym stopniu, co stanowi dodatkowy argument potwierdzający wiarygodność uzyskanych datowań radiowęglowych.

Wyniki zamieszczone w tab. 1 zostały skonfrontowane z koncepcjami zawartymi w pracy G.S. Boultona (1979), zawierającej rekonstrukcję zlodowceń Spitsbergenu, opartą w części na znacznej liczbie datowań radiowęglowych muszli z tego samego rejonu. Wiek radiowęglowy próbek muszli, cytowany przez G.S. Boultona (*l.c.*) wraz z datami z tab. 1 przedstawia fig. 4 w funkcji wysokości nad poziomem morza, z jakiej pochodzą badane próbki. Próbki ZO-2, ZO-3, ZO-4 i ZO-6 były osadzone w pobliżu powierzchni wody, a zatem wysokość, z jakiej je

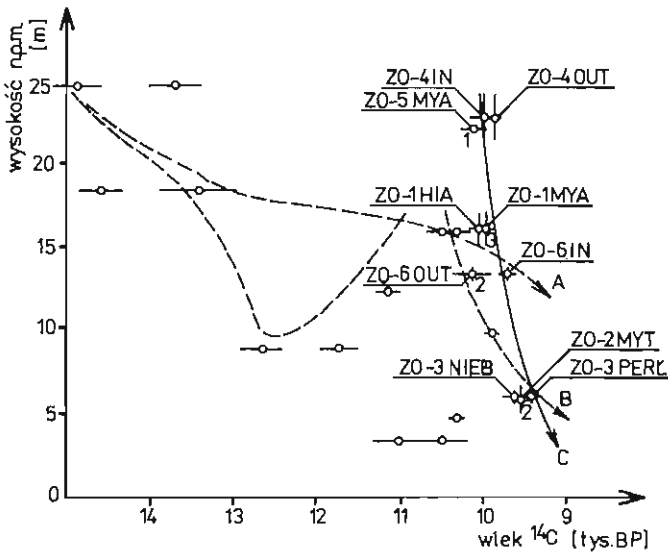


Fig. 4. Zależność między wysokością n.p.m. osadu, z którego pobrano muszle do datowania, a ich wiekiem dla rejonu Cieśniny Forlandsundet na Spitsbergenie

Relation of altitude of sediment (in m a.s.l.) from which shells were gathered for datings, and age of shells for the Forlandsundet Straight area, Spitsbergen

Wyniki opisane na rysunkach zostały zaczerpnięte z tab. 1, pozostałe daty według G.S. Boultona (1979); linie przerywane A, B – hipotezy według G.S. Boultona (1979) na temat wyniesienia izostaticznego; linia ciągła C – przebieg wynoszenia izostaticznego proponowany przez autorów na podstawie wykonanych datowań: 1 – Sarsøya, 2 – Kalliøya, 3 – Hermansenøya

Values shown in the figures are taken from Table 1, except for those given by G.S. Boulton (1979); broken lines A and B – hypotheses of isostatic rebound after G.S. Boulton (1979), continuous line C – course of isostatic rebound as inferred here on the basis of the obtained datings: 1 – Sarsøya, 2 – Kalliøya, 3 – Hermansenøya

pobrano, można uważać za miarę wyniesienia izostaticznego. Analiza profili, z których pochodzą próbki ZO-1 i ZO-5, wskazuje, że muszle te zostały osadzone na większej głębokości.

Na fig. 4 liniami przerywanymi zaznaczono dwie sformułowane przez G.S. Boultona (*l.c.*) hipotezy na temat ruchów izostaticznych w rejonie Cieśniny Forlandsundet, linią ciągłą zaś hipotezę autorów opartą na datowaniach zamieszczonych w tab. 1. Linie te pokrywają się w zasadzie wzajemnie, przy czym wynoszenie izostaticzne rozpoczęło się o 300 do 500 lat później, zaś jego szybkość była większa (dochodziła do 30 m/1000 lat). Podobną szybkość wynoszenia izostaticznego dają oszacowania G.S. Boultona (*l.c.*) dla rejonu Billefjorden.

Instytut Fizyki
Politechniki Śląskiej
Gliwice, ul. Krzywoustego 2
Nadesłano dnia 19 lipca 1983 r.

PIŚMIENICTWO

- BERGER R., TAYLOR R.E., LIBBY W.F. (1966) – Radiocarbon content of marine shells from the California and Mexican West Coast. *Science*, **153**, p. 864–866.
- BROECKER W.G., GERARD R., EWING M., HEEZEN B.C. (1960) – Natural radiocarbon in the Atlantic Ocean. *Jour. Geophys. Res.*, **65**, p. 2903–2931.
- BOULTON G.S. (1979) – Glacial history of the Spitsbergen archipelago and the problem of a Barents Shelf ice sheet. *Boreas*, **8**, p. 31–57.
- CRAIG H. (1953) – The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **3**, p. 53–92.
- CRAIG H. (1954) – Carbon 13 in plants and the relationships between carbon 13 and carbon 14 variations in nature. *Jour. Geol.*, **62**, p. 115–149.
- DONNER J., ERONEN M., JUNGNER H. (1977) – The dating of the Holocene relative sea-level changes in Finnmark, North Norway. *Norsk Geogr. Tidss.*, **39**, p. 103–128.
- DONNER J., JUNGNER H. (1975) – Radiocarbon dating of shells from marine Holocene deposits in the Disko Bugt area, West Greenland. *Boreas*, **4**, p. 25–45.
- GILLESPIE R., POLACH H.A. (1979) – The suitability of marine shells for radiocarbon dating of Australian prehistory. *Proc. 9th Int. Conf. Radiocarbon Dating*, Los Angeles, La Jolla, 1976, p. 404–421.
- GOSLAR T. (1981) – Badania przydatności muszli do datowania metodą C-14. *Arch. P. Śl. Gliwice*.
- KEITH M.L., ANDERSON G.M. (1963) – Radiocarbon dating: fictitious results with mollusk shells. *Science*, **141**, p. 634–636.
- KEITH M.L., ANDERSON G.M., EICHLER R. (1964) – Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine and freshwater environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, p. 1757–1786.
- MANGERUD J. (1972) – Radiocarbon dating of marine shells, including a discussion of apparent age of recent shells from Norway. *Boreas*, **1**, p. 143–172.
- MANGERUD J., GULLIKSEN S. (1975) – Apparent radiocarbon ages of recent marine shells from Norway, Spitsbergen, and Arctic Canada. *Quatern. Res.*, **5**, p. 263–273.
- MOOK W.G., VOGEL J.C. (1968) – Isotopic equilibrium between shells and their environment. *Science*, **159**, p. 874–875.
- OLSSON I.U., ERIKSSON K.G. (1965) – Remarks on ^{14}C dating of shell material in sea sediments. *Progr. Oceanography*, **3**, p. 253–266.
- OLSSON I.U., OSADEBE F.A.N. (1974) – Carbon isotope variations and fractionation corrections in ^{14}C dating. *Boreas*, **3**, p. 139–146.
- PAZDUR M.F. (1980) – Radiowęgiel – izotop uniwersalny. *Post. Fiz.*, **31**, p. 321–343.
- PAZDUR M.F. (1982) – Badania dokładności datowania metodą ^{14}C późnoplejstocenyckich i holocenyckich osadów organogenicznych. *Zesz. Nauk. P. Śl.*, **41**.
- PAZDUR M.F., PAZDUR A. (1980) – Radiocarbon dating of calcareous gyttja sediments of North Polish lakes. *Pol. Arch. Hydrobiol.*, **27**, p. 25–36.
- 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, p. 255–298.
- RHODES E.G., POLACH H.A., THOM B.G., WILSON S.R. (1980) – Age structure of Holocene coastal sediments: Gulf of Carpentaria, Australia. *Radiocarbon*, **22** p. 718–727.
- RUBIN M., LIKINS R.C., BERRY E.G. (1963) – On the validity of radiocarbon dates from snail shells. *Jour. Geol.*, **71**, p. 84–89.
- RUBIN M., TAYLOR D.W. (1963) – Radiocarbon activity of shells from living clams and snails. *Science*, **141**, p. 637.
- TAYLOR R.E., BERGER R. (1967) – Radiocarbon content of marine shells from the Pacific

- coasts of Central and South America. *Science*. 158, p. 1180–1182.
- TAYLOR R.E., SLOTA P.J.Jr. (1979) – Fraction studies on marine shell and bone samples for radiocarbon analyses. *Proc. 9th Int. Conf. Radiocarbon Dating, Los Angeles, La Jolla, 1976*, p. 422–432.
- THOMMERET J. (1976) – Difficultes d'interpretation des dates ^{14}C mesurees a partir des coquilles marines. W: IX *Congres Union Int. des Sci. Prehist. Protohist., Coll. I, CNRS Paris*, p. 160–169.

Томаш ГОСЛЯР, Мечислав Ф. ПАЗДУР

ДАТИРОВАНИЕ РАКОВИН МОЛЛЮСКОВ МЕТОДОМ ^{14}C

Резюме

В статье подводятся итоги изученности возраста раковин моллюсков методом ^{14}C . Представлен обзор опубликованных результатов датирования раковин и их использования для изучения колебаний уровня моря и изменчивости береговой линии. Сформулированы основные принципы и ограничения применения радиоуглеродного метода с тем, что особенно учитывались ограничения и погрешности при датировании раковин. Основными проблемами при датировании раковин являются: возможность загрязнения углеродом чуждого происхождения, занижение начальной концентрации изотопа ^{14}C , благодаря чему получают т.н. мнимый возраст, а также фракционирование изотопов. Представлены геохимические причины погрешностей датирования и способы их исключения. Ввиду сложности учета поправок на мнимый возраст раковин пресноводных моллюсков, можно считать их непригодными для целей датирования. Приводится также методика датирования раковин, разработанная в лаборатории ^{14}C в Гливицах, и формулируются критерии подбора образцов. Для примера рассмотрены результаты датирования серии образцов морских раковин со Шпицбергена, сопоставляя эти даты с гипотезами Г.С. Бультона (1979).

Tomasz GOSLAR, Mieczysław F. PAZDUR

DATING OF MOLLUSCAN SHELLS BY THE ^{14}C METHOD

Summary

The present state of studies on dating of molluscan shells by the ^{14}C method is summarized and a review of the published uses of results of the datings in geological studies, especially in reconstructions of sea level oscillations and changes of shore line is given. Basic principles and limitations of the ^{14}C radiocarbon method are specified, with attention mainly paid to limitations and errors made in dating of shells. The major difficulties encountered in dating of such material include relative easiness of pollution with extraneous carbon, underestimation of original concentration of isotope ^{14}C , leading to origin of the so-called apparent ages, and isotope fractionation. There are also discussed geochemical mechanisms which represent source of errors in dating of shells, and the methods of elimination of these errors. Serious difficulties in introduction of correction for the apparent

age of fresh-water molluscans indicate uselessness of these shells for chronometry. The method of dating of shells, worked out in the ^{14}C Laboratory in Gliwice is presented and criteria for selection of samples for dating precised. The results of dating of a series of marine shell samples from Spitsbergen are given as an example and compared with hypotheses put forward by G.S. Boulton (1979).