

ANNA PAZDUR, MIECZYSLAW F. PAZDUR

CHRONOMETRIA RADIOWĘGLOWA JAKO METODA BADAWCZA W ARCHEOLOGII. MOŻLIWOŚCI, OGRANICZENIA, PERSPEKTYWY

RADIOCARBON DATING AS A RESEARCH METHOD IN ARCHAEOLOGY. POSSIBILITIES, LIMITATIONS, PROSPECTS

Celem artykułu jest przedstawienie aktualnego stanu chronometrii radiowęglowej, jej podstawowych założeń, niektórych zagadnień technicznych, źródeł błędów i możliwości ich eliminacji, zagadnień związanych z interpretacją wyników datowań, ze szczególnym uwzględnieniem specyficznych wymagań związanych ze stosowaniem metody radiowęglowej w badaniach archeologicznych. W rozdziale poświęconym fizycznym podstawom metody omówiono historyczny rozwój chronometrii radiowęglowej, sformułowano podstawowe założenia, przedstawiono zasadę pomiaru aktywności izotopu ^{14}C oraz obliczania wieku, jak również perspektywy związane z wykorzystaniem akceleratorów do precyzyjnych pomiarów koncentracji ^{14}C w próbkach naturalnych. Główna część artykułu poświęcona jest krytycznej analizie błędów chronometrii radiowęglowej oraz omówieniu ich źródeł i możliwości eliminacji lub minimalizacji. Z zagadnień tych wyodrębniony został — jako szczególnie ważny — problem kalibracji radiowęglowej skali czasu. Omówiono najistotniejsze cechy sześciu spośród istniejących opracowań opartych na skali dendrochronologicznej *Pinus aristata*, dokonano też podsumowania najnowszych badań prowadzonych w Europie, wykorzystujących pływające chronologie dębów kopalnych. W ostatnim rozdziale przedstawiono zagadnienia probabilistycznej interpretacji wyników datowań radiowęglowych, konsekwencje tej interpretacji przy porównywaniu dat oraz charakterystykę najważniejszych problemów występujących podczas datowania poszczególnych okresów pradziejów.

WSTĘP

Od ponad trzydziestu lat chronometria radiowęglowa służy naukowym dyscyplinom, zajmującym się badaniem zjawisk zachodzących w przeszłości, jako podstawowa metoda określania chronologii bezwzględnej. W ciągu minionych lat opracowano nowe, doskonalsze techniki pomiarowe, znakomicie zwiększono dokładność wykonywanych datowań i wykryto szereg zjawisk ubocznych, komplikujących interpretację dat radiowęglowych. W wyniku tego rozwoju z prostej w swych podstawowych założeniach metody powstała skomplikowana struktura, mająca wiele cech charakterystycznych dla współczesnych dyscyplin naukowych, posługująca się własnym systemem pojęć, oznaczeń i konwencji międzynarodowych. Proces rozwoju chronometrii radiowęglowej i jej wyodrębniania się jako samodzielnej dyscypliny naukowej przebiegał oczywiście nie bez wpływu nauk, które ze swej natury należą do „użytkowników” datowań, był jednak zdominowany przez fakt, że metoda radiowęglowa wywodzi się bezpośrednio z fizyki jądrowej i, jak twierdzą niektórzy, stanowi dział zastosowań fizyki jądrowej lub tzw. fizyki technicznej. Nie wdając się w rozważania metodolo-

giczne, dotyczące umiejscowienia chronometrii radiowęglowej w strukturze współczesnej nauki, należy przyznać, że dominacja zasad metodycznych wypracowanych na gruncie nauk fizycznych przyczyniła się do pewnej hermetyzacji pojęciowej tej dyscypliny, utrudniając tym samym porozumiewanie się pomiędzy „specjalistami od datowań” a „użytkownikami” tychże datowań.

Wśród dyscyplin naukowych wykorzystujących wyniki datowań radiowęglowych szczególne miejsce zajmuje archeologia. Dzieje się tak z kilku powodów: po pierwsze — archeologia jako nauka badająca przeszłość wypracowała własne, całkowicie niezależne od chronometrii radiowęglowej metody określania chronologii, na których podstawie skonstruowane zostały liczne, mniej lub bardziej uniwersalne schematy chronologiczne, po drugie — archeologia należy do grupy nauk humanistycznych, a jej aparat pojęciowy w zasadniczy sposób odbiega od przyjętego we wszelkich dziedzinach fizyki stosowanej czy techniki, a co za tym idzie — sposób stawiania pytań i rodzaj oczekiwanych odpowiedzi często jest zupełnie nieadekwatny do możliwości chronometrii radiowęglowej. Wywoływane tymi

czynnikami trudności w porozumiewaniu się obu stron, tzn. zlecniodawców i wykonawców datowań, pogłębiane są dodatkowo brakiem w krajowej literaturze naukowej opracowań krytycznych i przedstawiających stan aktualny oraz możliwości i perspektywy chronometrii radiowęglowej.

Zasadniczym celem niniejszego artykułu jest wypełnienie tej dotkliwej luki w polskim piśmiennictwie poprzez przedstawienie podstaw chronometrii radiowęglowej i niektórych problemów technicznych istotnych dla pomyślnej współpracy zlecniodawców i wykonawców datowań, naświetlenie aktualnego stanu badań nad nie rozwiązanymi jeszcze, a istotnymi dla „użytkowników” datowań problemami, takimi jak kalibracja radiowęglowej skali czasu, oraz omówienie nie-

których podstawowych zagadnień związanych z interpretacją wyników datowania radiowęglowego. Przedstawione opracowanie nie pretenduje do miana monografii chronometrii radiowęglowej — nie zawiera ono omówienia wielu zagadnień natury technicznej i metodycznej ani wielu problemów szczegółowych, związanych z zastosowaniami chronometrii w innych dziedzinach nauki.

Czytelników bardziej zainteresowanych problematyką szczegółową odsyłamy do obszernej literatury, zestawionej na końcu artykułu, do materiałów z kolejnych międzynarodowych konferencji poświęconych chronometrii radiowęglowej, a w szczególności z pierwszej międzynarodowej konferencji „Radiowęgiel i Archeologia”, jaka odbyła się w 1981 roku w Groningen.

I. FIZYCZNE PODSTAWY CHRONOMETRII RADIOWĘGLOWEJ

A. HISTORIA ROZWOJU CHRONOMETRII RADIOWĘGLOWEJ

Omawianie historii chronometrii radiowęglowej należałoby w zasadzie zacząć od wczesnych lat trzydziestych obecnego wieku. Wtedy to kilka grup fizyków pracujących w amerykańskich ośrodkach fizyki jądrowej, prowadząc systematyczne badania własności jąder atomowych oraz sztucznie wywoływanych reakcji jądrowych, wykryło istnienie nie znanego dotąd izotopu węgla ^{14}C . Szczegółowe badania doprowadziły do wniosku, że izotop ten powstaje z jąder azotu ^{14}N pod wpływem bombardowania neutronami. Stwierdzono również, że jest on nietrwały i w przeciwieństwie do znanych wcześniej stabilnych izotopów węgla ^{12}C i ^{13}C rozpada się, emitując promieniowanie beta.

Kilka lat później przy okazji badania właściwości promieniowania kosmicznego wykryto, że promieniowanie to, docierając do ziemi z najodleglejszych części kosmosu, powoduje powstawanie neutronów w górnych warstwach atmosfery ziemskiej. Ponieważ jak wiadomo atmosfera ziemska składa się głównie z azotu, od odkrycia powyższego faktu pozostawał już tylko niewielki krok do wysnucia wniosku, że izotop ^{14}C jest wytwarzany w sposób naturalny w przyrodzie, powinien więc być obecny w atmosferze, a w konsekwencji również w biosferze.

Wybuch II wojny światowej spowodował czasowe odwrócenie uwagi od tych badań, lecz natychmiast po zakończeniu działań wojennych amerykański chemik Willard F. Libby wraz z grupą współpracowników ponownie zainteresował się problemami izotopu węgla ^{14}C i jego naturalnej produkcji w atmosferze. Libby był uczonym, który jako pierwszy wysnuł poprawne wnioski z przytoczonych wyżej wyników badań, przeprowadzonych przez różne zespoły fizyków. Rozumowanie swoje Libby poparł szczegółowymi kalkulacjami: na podstawie znajomości liczby wytwarzanych neutro-

nów oszacował między innymi szybkość produkcji izotopu ^{14}C w atmosferze, a następnie, zakładając stan równowagi dynamicznej w przyrodzie wyliczył, że jeden atom ^{14}C przypada mniej więcej na 10^{12} atomów „zwykłego” węgla ^{12}C . W swej podstawowej dla powstania chronometrii radiowęglowej pracy Libby (1946) wysunął hipotezę, że wszystkie żyjące organizmy powinny zawierać niewielką domieszkę radioaktywnego izotopu ^{14}C , która w czasie życia organizmu jest w przybliżeniu stała, a po jego śmierci maleje zgodnie z prawem zaniku promieniotwórczego. Już w 1947 roku Libby wraz z zespołem współpracowników wykrył istnienie izotopu ^{14}C pochodzenia naturalnego w metanie otrzymanym z rozkładu szczątków organicznych, a w następnych latach na podstawie pomiarów aktywności próbek organicznych o znanym wieku zweryfikował postawioną wcześniej hipotezę (Arnold, Libby 1949). Równocześnie wykonane pomiary koncentracji izotopu ^{14}C w próbkach żyjących roślin, pobranych z różnych miejsc na kuli ziemskiej, wykazały, że zawartość izotopu ^{14}C w żyjącej biosferze jest stała i może być uznana za wiarygodny punkt odniesienia przy datowaniu szczątków organicznych (Anderson, Libby 1951).

Rok 1950 może być uznany za początkowy rok zupełnie nowej dziedziny zastosowań naturalnych izotopów promieniotwórczych, jaką stała się chronometria radiowęglowa. Pierwsze dziesięciolecie (1950–1960) to przede wszystkim okres żmudnej pracy technicznej i konstrukcyjnej nad udoskonaleniem metod pomiaru zawartości izotopu ^{14}C w próbkach naturalnych.

Pierwsze pomiary w laboratorium kierowanym przez W. F. Libby’ego wykonane były stosunkowo niedokładną i prymitywną techniką. Badaną próbkę przeprowadzono do postaci chemicznie czystego węgla, który cienką jednorodną warstwą był rozmieszczony na we-

wewnętrznej powierzchni detektora. Metoda ta zawierała w sobie duże błędy, związane między innymi z trudnością uzyskania jednorodnej warstwy próbki, niedokładnością odmierzenia ilości materiału użytego do pomiaru oraz innymi, czysto fizycznymi efektami występującymi przy detekcji promieniowania izotopu ^{14}C . Błędy oznaczenia wieku tą metodą wynosiły od ± 400 do ± 200 lat, niemniej jednak metoda, stopniowo udoskonalana, była używana stosunkowo długo i doprowadziła do uzyskania znaczącej liczby pierwszych w świecie datowań radiowęglowych (Libby 1955; 1967).

Równocześnie opracowano metody pomiaru koncentracji izotopu ^{14}C w postaci gazowej. W tej dziedzinie niewątpliwym osiągnięciem było opracowanie przez W. Mościckiego w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej UAM w Poznaniu techniki pomiarowej, wykorzystującej licznik typu Geigera—Müllera wypełniony mieszaniną CO_2 i CS_2 . Osiągnięcie to umożliwiło wykonanie w 1952 r. pierwszego w Europie pomiaru wieku metodą ^{14}C próbki drewna z pnia „czarnego dębu” z Tuchlina nad Bugiem (Mościcki 1953a; 1953b). Metoda opracowana przez Mościckiego, a rozwijana niezależnie przez Crane'a i Griffina z Uniwersytetu w Michigan, została jednak w późniejszych latach zarzucona ze względu na poważne utrudnienia, jakie stwarzała duża aktywność chemiczna dwusiarczku węgla.

Prawdziwym przełomem w zakresie techniki pomiarów było wprowadzenie do praktyki laboratoryjnej liczników proporcjonalnych, wypełnionych dwutlenkiem węgla otrzymanym bezpośrednio ze spalania próbki organicznej. Metoda licznika proporcjonalnego wypełnionego CO_2 , opracowana niezależnie przez de Vriesa i Barendsena (1953) w Holandii oraz Raftera (1955) w Nowej Zelandii, udoskonalana przez wiele lat, jest jedną z najdokładniejszych i najpowszechniej stosowanych metod pomiarowych. Stosują ją obecnie m.in. laboratoria radiowęglowe w Groningen, Uppsali, Trondheim, Rzymie i w Gliwicach.

Z niewielkim opóźnieniem w stosunku do metody licznika proporcjonalnego wypełnionego CO_2 opracowywane były inne współcześnie używane techniki pomiarowe, polegające również na użyciu licznika proporcjonalnego, z tą różnicą, że datowana próbka wprowadzana jest do licznika pod postacią metanu (Burke, Meinschein 1955; Fairhall, Schell, Takashima 1961) lub acetyleny (Suess 1954; Barker 1953). W latach sześćdziesiątych zaczęła się szybko rozpowszechniać technika ciekłych scyntylatorów (Polach, Stipp 1967; Noakes, Kim, Akers 1967; Polach 1969), będąca pod względem metodyki obróbki chemicznej naturalnym przedłużeniem techniki acetylenowej. Obecnie technika scyntylacyjna wykorzystywana jest przez ponad 40% wszystkich działających na świecie laboratoriów radiowęglowych — pozostałe stosują metodykę liczników proporcjonalnych. W tej ostatniej grupie laboratoriów około

65% korzysta z liczników wypełnionych dwutlenkiem węgla, prawie 30% używa metanu, 5% acetyleny, a w jednym laboratorium (Izrael) stosowany jest propan.

Już we wczesnych latach pięćdziesiątych chronometria radiowęglowa zdobyła sobie powszechne uznanie jako metoda, która zrewolucjonizowała badania w dziedzinie archeologii, geomorfologii i geologii młodszego czwartorzędu. Wyrazem tego uznania stało się przyznanie Libby'emu Nagrody Nobla w dziedzinie chemii w 1960 r. Charakterystyczną datą wyodrębnienia się chronometrii radiowęglowej jako samodzielnej dziedziny jest rok 1959, kiedy to zaczęło się ukazywać nowe specjalistyczne czasopismo, poświęcone wyłącznie publikowaniu zestawień dat radiowęglowych, wydawane początkowo pod nazwą „American Journal of Science Radiocarbon Supplement”, a od 1962 r. noszące zwięzłą nazwę „Radiocarbon”.

Od połowy lat pięćdziesiątych rozpoczął się gwałtowny wzrost liczby laboratoriów wykonujących datowania radiowęglowe. Wraz z udoskonalaniem współczesnych metod pomiarowych wzrosła również liczba wykonywanych rocznie datowań oraz dokładność uzyskiwanych dat bezwzględnych. Szacuje się, że do końca 1980 r. wykonano ok. 62 tysiące datowań metodą ^{14}C . Obecnie na świecie istnieje ponad sto aktywnie działających laboratoriów radiowęglowych, ich rozmieszczenie regionalne jest niestety bardzo niejednorodne (tab. I). Na przykład w Stanach Zjednoczonych istnieje

Tabela I. Regionalne rozmieszczenie laboratoriów radiowęglowych

Kraj lub część świata	Ilość laboratoriów w procentach
USA	34
ZSRR	7
Wielka Brytania	7
RFN	5
Europa Zachodnia (bez Wielkiej Brytanii i RFN)	19
Azja (bez ZSRR)	8
Afryka	5
Ameryka Płn. i Płd. (bez USA)	5
Australia i Nowa Zelandia	3
Kraje socjalistyczne (bez ZSRR)	7

blisko 40 laboratoriów, natomiast w krajach socjalistycznych (bez ZSRR) tylko 7 lub 8, przy czym większość z nich znajduje się ciągle w stanie organizacji lub we wstępnej fazie działalności. Około 42% działających na świecie laboratoriów radiowęglowych usytuowanych jest przy instytutach naukowych, prowadzących badania podstawowe w zakresie fizyki, chemii i techniki jądrowej, taki sam procent laboratoriów związanych jest z instytucjami prowadzącymi badania w zakresie nauk przyrodniczych. Blisko 10% laboratoriów jest afiliowanych przy instytucjach archeologicznych, a pozostałe 6% to laboratoria usługowo-komercyjne, będące własnością

firm prywatnych, takich jak np. Radiocarbon Ltd., Krueger Enterprises Inc., czy DICAR Corp., USA.

Omawiając historię chronometrii radiowęglowej, nie sposób pominąć roli i znaczenia okresowych specjalistycznych konferencji naukowych, poświęconych temu tematowi. Odbywające się średnio co cztery, a ostatnio co trzy lata miały duże znaczenie — obok czasopisma „Radiocarbon” — dla rozwoju metodologii i metodyki badań radiowęglowych. Szczególnie ważną rolę odegrały V Międzynarodowa Konferencja Chronometrii Radiowęglowej w Cambridge w 1962 r. (Godwin 1962), XII Sympozjum Noblowskie w Uppsali w 1970 r. na temat zmian koncentracji izotopu ^{14}C i chronologii bezwzględnej (Olsson 1970) oraz VIII Międzynarodowa Konferencja Chronometrii Radiowęglowej w Lower Hutt, Nowa Zelandia, w 1972 r. (Rafter, Grant-Taylor 1972).

Na pierwszej z wymienionych konferencji omawiano

między innymi sprawę o podstawowym znaczeniu dla chronometrii radiowęglowej, mianowicie wyniki najnowszych pomiarów wartości okresu połowicznego zaniku izotopu ^{14}C . Podjęto rezolucję, mającą charakter międzynarodowej konwencji, aby w celu zapewnienia jednolitości publikowanych dat radiowęglowych nadal używać w obliczeniach wieku tzw. wartości Libby'ego okresu połowicznego zaniku, wynoszącej 5568 lat. Podczas Sympozjum Noblowskiego omawiano przyczyny zmian koncentracji ^{14}C w przeszłości oraz wynikające stąd konsekwencje dla chronometrii bezwzględnej. H. E. Suess (1970) przedstawił pierwszą wersję kalibracji radiowęglowej skali czasu. Konferencja w Lower Hutt poświęcona była w znacznej części omówieniu wyników dalszych prac nad kalibracją radiowęglowej skali czasu, a także problemów unifikacji wyników datowań radiowęglowych.

B. PODSTAWOWE ZAŁOŻENIA CHRONOMETRII RADIOWĘGLOWEJ

Chronometria radiowęglowa jest metodą izotopową, wykorzystującą jedno z podstawowych praw fizyki jądrowej, a mianowicie prawo rozpadu promieniotwórczego. Prawo to może być ujęte w postaci wzoru matematycznego:

$$N = N_0 \cdot \exp\left(-0,697 - \frac{t}{T_{1/2}}\right), \quad (1)$$

w którym N_0 oznacza początkową liczbę atomów preparatu promieniotwórczego, N jest liczbą atomów, jaka pozostała po upływie czasu t . Symbol $T_{1/2}$ oznacza wielkość stałą, charakterystyczną dla danego izotopu promieniotwórczego, zwaną czasem połowicznego zaniku. Wartość czasu połowicznego zaniku izotopu węgla ^{14}C wynosi $T_{1/2} = 5568$ lat. Liczba ta ma bardzo prosty sens fizyczny — jest to czas, po jakim liczba atomów preparatu promieniotwórczego zmaleje do połowy ich pierwotnej liczby. To znaczy, że w preparacie promieniotwórczym, zawierającym izotop ^{14}C po czasie ok. 5570 lat pozostanie $\frac{1}{2}$ początkowej liczby atomów, po czasie dwukrotnie większym, czyli po upływie 11 140 lat — $\frac{1}{4}$, po upływie 16 710 lat — $\frac{1}{8}$ i tak dalej. Prawdliwość ta wyrażona w sposób ścisły wzorem (1) pozwala na podstawie znajomości wielkości N i N_0 w danej próbce wyznaczyć wartość t , czyli czas, jaki upłynął od momentu „wyprodukowania” preparatu promieniotwórczego, jakim jest badana próbka. Aby uściślić pojęcie czasu t , należy określić w jednoznaczny sposób moment zerowy próbek organicznych, czyli moment „wyprodukowania” preparatu promieniotwórczego. W tym celu trzeba przypomnieć i bliżej przeanalizować wspomniane już wyżej podstawowe fakty dotyczące izotopu ^{14}C .

Węgiel występujący w sposób naturalny w przyrodzie składa się z trzech odmian o różnej masie, zwanych

izotopami i oznaczonych symbolami ^{12}C , ^{13}C i ^{14}C . Izotopy ^{12}C i ^{13}C są stabilne, nie ulegają żadnym przemianom, natomiast najcięższy izotop ^{14}C jest radioaktywny, jego jądra rozpadają się, wysyłając promienie beta. Izotop ten wytwarzany jest w sposób ciągły w górnych warstwach atmosfery. W wyniku reakcji chemicznej atomu ^{14}C z cząsteczką tlenu O_2 powstaje „znakowany” izotopem ^{14}C dwutlenek węgla, który przedostaje się do troposfery, a następnie wraz ze „zwykłym” CO_2 , zawierającym stabilne izotopy węgla ^{12}C i ^{13}C , jest asymilowany przez rośliny i razem z pożywieniem roślinnym wchodzi w skład organizmów zwierzęcych. Izotop ^{14}C mający prawie identyczne własności chemiczne jak izotopy stabilne (^{12}C i ^{13}C) bierze udział wraz z nimi w znanym obiegu węgla w przyrodzie. W rezultacie wszystkie organizmy żyjące, roślinne i zwierzęce, mają niewielką domieszkę atomów ^{14}C . W czasie życia organizmu ilość atomów ^{14}C jest w przybliżeniu stała, wytwarza się bowiem tak zwany stan równowagi dynamicznej między organizmem a otoczeniem, polega on na tym, że ubytek ilości atomów ^{14}C powodowany rozpadem promieniotwórczym oraz czynnościami fizjologicznymi jest w sposób ciągły kompensowany przez asymilację „świeżego” CO_2 (u roślin) lub przyjmowanie pożywienia (u zwierząt i ludzi). W chwili ustania czynności życiowych, a więc w momencie śmierci organizmu, przerwana zostaje wymiana węgla między organizmem a otoczeniem i od tej chwili zachodzi już tylko powolny, jednostajny ubytek ilości atomów ^{14}C , powodowany zjawiskiem rozpadu promieniotwórczego. Momentem zerowym, od którego liczy się czas w chronometrii radiowęglowej, czyli — jak to obrazowo określają niektórzy autorzy — momentem włączenia zegara radiowęglowego, jest śmierć organizmu. Czas, jaki upłynął od obumarcia organizmu do chwili obecnej, nazywany jest w skrócie

wiekem radiowęglowym i oznaczany symbolem T . Zgodnie ze wzorem (1) do wyznaczenia wieku radiowęglowego wymagana jest znajomość liczby atomów N w szczątkach organicznych oraz liczby atomów N_0 w organizmie żyjącym, którego pozostałością są badane szczątki. W praktyce jednak, zamiast „liczenia” atomów izotopu ^{14}C liczy się (w sensie dosłownym) cząstki promieniowania beta wysyłane przez rozpadające się atomy ^{14}C . Zliczanie takie odbywa się za pomocą specjalnie skonstruowanej, zautomatyzowanej aparatury i trwa w wypadkach typowych kilkadziesiąt godzin, a w pewnych wypadkach szczególnych nawet kilkaset godzin. Liczbę cząstek beta zarejestrowanych w pewnej jednostce czasu (najczęściej w ciągu jednej minuty) oznacza się symbolem S i nazywa się szybkością zliczeń. Jest ona proporcjonalna do liczby atomów izotopu ^{14}C zawartych w próbce. Korzystając z tej proporcjonalności, można wyrazić prawo zaniku promieniotwórczego (wzór 1) poprzez wielkości podlegające bezpośredniemu pomiarowi, tzn. w postaci

$$S = S_0 \cdot \exp\left(-\frac{T}{8033}\right), \quad (2)$$

stąd po przekształceniu otrzymuje się wzór stosowany w praktyce do wyznaczenia wieku radiowęglowego:

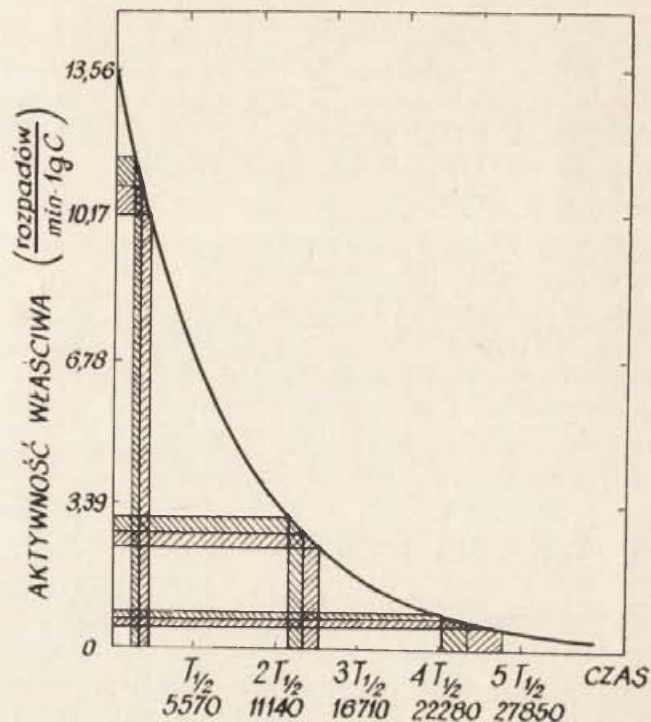
$$T = 8033 \ln \frac{S_0}{S}. \quad (3)$$

Zależność (2) przedstawiona jest graficznie na ryc. 1. Wielkości S_0 i S występujące we wzorach (2) i (3) oznaczają szybkości zliczeń cząstek beta odpowiednio: żyjącego organizmu i badanych szczątków organicznych. Współczynnik liczbowy $\tau = 8033$ (lat) zwany jest średnim czasem życia atomów ^{14}C i związany z czasem połowicznego zaniku $T_{1/2}$ prostą zależnością

$$\tau = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} = \frac{5568 \text{ lat}}{0,697} = 8033 \text{ lat}. \quad (4)$$

Wykorzystanie prawa zaniku promieniotwórczego, wyrażonego w prostej postaci praktycznego wzoru (3), związane jest nieodłącznie z koniecznością przyjęcia trzech podstawowych założeń: 1 — koncentracja izotopu ^{14}C we wszystkich żyjących organizmach jest taka

sama; 2 — koncentracja izotopu ^{14}C w żyjącej biosferze nie zmieniała się w czasie ostatnich kilkudziesięciu tysięcy lat; 3 — od momentu obumarcia organizmu



Ryc. 1. Zanik aktywności izotopu ^{14}C w próbce.

Decay of isotope ^{14}C activity in sample

do chwili pomiaru nie zachodziła wymiana węgla między szczątkami organicznymi a otoczeniem (tzn., że datowane szczątki organiczne stanowią układ zamknięty ze względu na obieg węgla w przyrodzie).

Jak wspomniano na początku rozdziału, założenia powyższe zostały sprawdzone przez Libby’ego i współpracowników w czasie tworzenia podstaw metody radiowęglowej w końcu lat czterdziestych. Warto dodać, że sam Libby wyraźnie zdawał sobie sprawę z przybliżonego charakteru tych założeń, jak również z tego, że zostały one potwierdzone przez niego ze stosunkowo małą dokładnością. Szczegółowa analiza odstępstw od tych założeń, jakie w rzeczywistości mają miejsce, oraz błędów tymi odstępstwami powodowanych zawarta jest w rozdziale II.

C. UNIFIKACJA WYNIKÓW DATOWAŃ, DEFINICJA KONWENCJONALNEJ RADIOWĘGŁOWEJ SKALI CZASU

Opierając się na wymienionych w poprzednim punkcie założeniach (1 i 2), można by wyznaczyć wartość S_0 poprzez pomiar szybkości zliczeń próbki żyjących roślin (trawy, liści itp.) zebranych w dowolnym miejscu i w dowolnym ale ściśle określonym roku. W okresie powstawania chronometrii radiowęglowej w taki sposób właśnie postępowano w zakładanych wówczas pierwszych laboratoriach radiowęglowych (np. W. Moś-

cicki, wykonując w 1951 r. pierwsze w Polsce i w Europie pomiary naturalnego izotopu ^{14}C , stosował do wyznaczenia wartości S_0 łupiny świeżo zebranych orzeszków ziemnych). Przyjęcie jednak takiego sposobu postępowania mogłoby doprowadzić do sytuacji, w której wyniki datowań wykonywanych w poszczególnych laboratoriach byłyby nieporównywalne z sobą. Ponadto wytworzenie własnego wzorca laboratoryjnego jest pro-

cesem żmudnym i kosztownym i niewiele laboratoriów mogłoby zapewnić sobie wzorce o pożądanej dokładności. Do zastrzeżeń tych, wysuwanych już w początkowym okresie powstawania chronometrii radiowęglowej, doszło odkrycie H. E. Suessa (1955), który stwierdził, że koncentracja izotopu ^{14}C w organizmach żyjących maleje systematycznie od kilkudziesięciu lat wskutek wprowadzania do atmosfery coraz większych ilości nieaktywnego CO_2 pochodzącego ze spalania węgla kamiennego i ropy naftowej. Odkrycie tego zjawiska, nazwanego „efektem przemysłowym”, przekreśliło całkowicie możliwość wyznaczania S_t na podstawie pomiaru szybkości zliczeń dowolnie zebranych próbek współcześnie żyjących roślin i przyczyniło się w znaczący sposób do intensyfikacji badań nad stworzeniem jednolitego międzynarodowego wzorca aktywności, w którym koncentracja izotopu ^{14}C odpowiadałaby ściśle koncentracji izotopu ^{14}C w biosferze nie skażonej „efektem przemysłowym”.

Przy badaniach nad stworzeniem wzorca aktywności ^{14}C w żyjącej biosferze wykorzystano datowane metodami dendrochronologicznymi próbki słoje drzew z okresu poprzedzającego wystąpienie pierwszych oznak skażenia biosfery. W badaniach tych wzięło udział wiele instytucji naukowych z całego świata, przy czym rolę inspiratorów i koordynatorów odegrały National Bureau of Standards (USA), Laboratorium Badania Pierścieni Drzewnych Uniwersytetu Stanowego Arizony w Tucson wraz z Laboratorium Radiowęglowym tego uniwersytetu oraz Laboratorium Badań Radiowęglowych Australian National University. Wyniki badań prowadzonych w różnych ośrodkach były poddawane szczegółowej analizie na kolejnych międzynarodowych konferencjach chronometrii radiowęglowej. Nie wdając się w szczegółowy opis procesu powstawania międzynarodowych wzorów i odpowiadających im konwencji — co samo w sobie jest niezwykle interesującym problemem z punktu widzenia metodologii i metodyki badań radiowęglowych i jest nie bez znaczenia dla interpretacji wyników datowań radiowęglowych, zwłaszcza wykonywanych w latach pięćdziesiątych i sześćdziesiątych — przedstawiamy tu jedynie opis aktualnego stanu badań i obowiązujących obecnie konwencji.

Przeprowadzone w wielu laboratoriach radiowęglowych pomiary doprowadziły przede wszystkim do dokładnego wyznaczenia średniej koncentracji izotopu ^{14}C w żyjącej biosferze (wg najdokładniejszych pomiarów koncentracja izotopu ^{14}C jest taka, że z jednego grama czystego węgla wypreparowanego z żyjącej rośliny emitowanych jest w czasie jednej minuty $13,56 \pm 0,07$ cząstek beta, Karlen i in. 1966) oraz do przyjęcia trzech międzynarodowych wzorców aktywności izotopu ^{14}C . Wzorcami tymi są (nazwy wg oficjalnej nomenklatury obowiązującej w jęz. angielskim): A — ARIZONA 1850 WOOD Primary Radiocarbon Dating Standard; B —

NBS Oxalic Acid Standard; C — ANU Sucrose Secondary Radiocarbon Dating Standard.

Wzorec A, jak wskazuje jego nazwa, jest wzorcem pierwotnym służącym do zdefiniowania pozostałych wzorców mających znaczenie czysto użyteczne. Został on sporządzony w Laboratorium Badania Pierścieni Drzewnych Uniwersytetu Stanowego Arizony w postaci próbki drewna złożonej z wycinków pni drzew wybranego gatunku (*Pseudotsuga menziesii*), rosnących w stanie Arizona na północ od Tucson. Wycinki składały się z pierścieni rocznych przyrostów obejmujących lata od 1846 do 1855, średnia koncentracja izotopu ^{14}C w tej próbce odpowiada zatem koncentracji w 1850 roku. Ograniczona masa tego wzorca (uzyskano łącznie 1,2 kg wzorcowego drewna) sprawiła, że był on używany tylko do międzynarodowej weryfikacji wzorców B i C (Bannister, Damon 1972; Polach i in. 1972; Polach 1979).

Wzorec B (NBS Oxalic Acid) sporządzono w postaci kwasu szczawowego znakowanego izotopem ^{14}C w wyniku prac prowadzonych w National Bureau of Standards (USA). W rezultacie wszechstronnych badań, obejmujących oprócz pomiarów aktywności izotopu ^{14}C również pomiary koncentracji stabilnego izotopu węgla ^{13}C , a także badania zmian składu izotopowego podczas obróbki laboratoryjnej (zob. Craig 1961), oraz dyskusji prowadzonych w międzynarodowych zespołach badawczych uznano ten wzorec za podstawowy wzorec roboczy do pomiarów wieku metodą radiowęglową. Opierając się na porównaniach z wzorcem A, przyjęto za definicję, że aktywność izotopu ^{14}C w żyjącej biosferze (oczywiście w biosferze nie zaburzonej działalnością człowieka) jest równa 95% aktywności wzorca NBS Oxalic Acid, jaką miał on w roku 1950, przy znormalizowanej wartości współczynnika funkcjonowania izotopowego, wynoszącej $\delta^{13}\text{C} = -19\%$ (względem wzorca PDB, zob. Craig 1961; por. również s. 21).

Wzorec C został opracowany przez H. A. Polacha z Laboratorium Badań Radiowęglowych Australian National University (Polach 1972; 1979; Polach, Krueger 1972; Polach i in. 1972) jako wzorec wtórny o charakterze pomocniczym. Sporządzono go z cukru trzcinowego wyprodukowanego w latach 1969–1971 przez australijską firmę Colonial Sugar Refining Company Ltd. Drogą rekrytalizacji z 10 ton zwykłego cukru przemysłowego uzyskano 1000 kg cukru analitycznej czystości (zawartość cukru trzcinowego w próbce większa niż 99,95%). Koncentracja izotopu ^{14}C we wzorcu ANU Sucrose jest dokładnie półtora raza większa od koncentracji izotopu ^{14}C w nie skażonej biosferze. Wzorec ten ma wiele zalet istotnych z praktycznego punktu widzenia: po pierwsze — jest dostępny w dużych, praktycznie nieograniczonych ilościach, po drugie — jest bardzo łatwy do spalania, i po trzecie — wykazuje dużą stabilność składu izotopowego, w przeciwieństwie do wzorca NBS Oxalic Acid. Używany jest

on już w wielu laboratoriach, m. in. w Groningen (Tans, Mook 1979) i Antwerpii (Vanhoorne, Van Dougen 1976), a także w Laboratorium ^{14}C Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

Z problemem wzorców aktywności ^{14}C w żyjącej biosferze wiąże się ściśle zagadnienie precyzyjnego określenia sposobu obliczania dat radiowęglowych i przyjęcia jednolitej konwencji, która obowiązywałaby wszystkie laboratoria radiowęglowe, gdyż tylko powszechne zaakceptowanie ścisłych zasad postępowania stwarza możliwość porównywania dat uzyskanych w różnych laboratoriach. Dla rozwiązania problemu ujednoczenia wyników datowań radiowęglowych wprowadzono pojęcie „konwencjonalnej radiowęglowej skali czasu” oraz równoważne pojęcia „konwencjonalnych dat radiowęglowych” i „konwencjonalnego wieku radiowęglowego”.

W myśl obowiązującej definicji (zob. np. Stuiver, Polach 1978) konwencjonalny wiek radiowęglowy jest to wiek wyliczony według przytoczonego wyżej wzoru (3) przy przyjęciu za S_0 szybkości zliczeń równej 95% szybkości zliczeń wyznaczonej dla wzorca NBS Oxalic Acid po skorygowaniu ze względu na frakcjonowanie izotopowe. Ponieważ definicja wzorca NBS Oxalic Acid odnosi się do roku 1950, konwencjonalny wiek jest to wiek wyrażony w latach przed rokiem 1950 n. e. Ponadto przyjęcie do obliczeń wzoru (3) związane jest z zaakceptowaniem starej niepoprawnej wartości czasu połowicznego zaniku izotopu ^{14}C , tzw. wartości Libby'ego wynoszącej $T_{1/2} = 5568$ lat (wartość poprawna wynosi 5730 lat, zob. s. 42–44), oraz — co jest oczywiste z uwagi na założenie 2 (s. 13) — z zaniedbaniem zmian koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości. Zaleca

się, aby konwencjonalne daty radiowęglowe były podawane wyłącznie w postaci lat liczonych względem „zerowego” roku, jakim jest rok 1950. Daty tak wyrażone opatrywane są symbolem B. P. (Before Present). Zalecenie to jest bezwzględnie przestrzegane przy publikowaniu zestawień wyników datowań w czasopiśmie „Radiocarbon”. Powszechny w publikacjach z zakresu archeologii zwyczaj podawania dat konwencjonalnych wyrażonych w latach A. D. lub B. C. nie jest niepoprawny, gdyż wspomniane zalecenie dotyczy tylko czasopisma „Radiocarbon”. Redaktorzy jego dopuszczają możliwość podawania dat w skali A. D./ B. C., jednak tylko dat skorygowanych ze względu na zmiany koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości, cytowanych w formie uzupełnienia czy komentarza do dat konwencjonalnych.

Używane są obecnie dwa systemy cytowania dat radiowęglowych. W pierwszym, zalecanym przez redakcję „Radiocarbon” używa się symboli B. P. oraz A. D. i B. C., przy czym ostatnie dwa symbole mogą oznaczać jedynie daty skorygowane ze względu na zmiany koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości. Rezolucja tej treści została przyjęta podczas IX Międzynarodowej Konferencji Chronometrii Radiowęglowej w 1976 r. (Berger, Suess 1979). Drugi system, używany stosunkowo rzadko i nie mający oficjalnego poparcia, polega na stosowaniu symboli b.p., a.d. i b.c. na oznaczenie dat konwencjonalnych podawanych względem roku 1950 n. e. (b.p) albo w latach n. e. (a.d.) lub p. n. e. (b.c.). W systemie tym oznaczenia B.P., A.D. i B.C. zostały zarezerwowane dla dat skorygowanych (zob. np. Clark 1975). Inne propozycje (zob. MacKie i in. 1971) nie uzyskały szerszej akceptacji i w zasadzie nie są stosowane w piśmiennictwie.

D. NIEKTÓRE ZAGADNIENIA TECHNICZNE

Pomiary wieku metodą ^{14}C , czy mówiąc ogólniej — pomiary koncentracji naturalnego izotopu węgla ^{14}C , należą do grupy najbardziej precyzyjnych i czułych pomiarów w dziedzinie zastosowań metod izotopowych. Podstawową przyczyną trudności pomiarowych jest niewyobrażalnie mała koncentracja izotopu ^{14}C w próbkach naturalnych, wynosząca $10^{-10}\%$; w celu dokładnych pomiarów chronometrycznych należy wyznaczyć koncentrację izotopu ^{14}C w datowanej próbce z dokładnością wynoszącą od pół do kilku procent. Dodatkowym utrudnieniem jest niska energia cząstek beta emitowanych podczas rozpadów jąder tego izotopu. Każda datowana próbka organiczna jest z punktu widzenia wykonawców datowań pewnym preparatem promieniotwórczym, który należy w odpowiedni sposób przygotować, poddać wstępnej obróbce, oczyścić, a następnie dokładnie zmierzyć jego radioaktywność. Posługując się obrazowym porównaniem można powiedzieć, że niektóre z „preparatów promieniotwórczych” spotykanych

w praktyce pomiarów radiowęglowych mają radioaktywność 100–200 razy mniejszą niż kartka papieru, na której słowa te są napisane i która byłaby zapewne jednym z najbardziej radioaktywnych „preparatów”, jakie mogą być przedmiotem pomiaru.

Z uwagi na skalę trudności technicznych, występujących w procesie pomiaru koncentracji izotopu ^{14}C w próbkach naturalnych, wydaje się celowe krótkie naszkicowanie podstawowych czynności wykonywanych w laboratorium radiowęglowym. Pełny proces pomiaru wieku radiowęglowego szczątków organicznych, obejmujący okres od momentu dostarczenia próbki do laboratorium do chwili przesłania wyniku datowania, składa się z następujących etapów: a) preparatyka wstępna próbki; b) spalanie próbki i oczyszczanie otrzymanego CO_2 ; c) pomiar szybkości zliczeń (pomiar radioaktywności próbki); d) analiza statystyczna wyników pomiarów; e) obliczenie wieku próbki i błędu laboratoryjnego pomiaru. Niezależnie od tych etapów wykonywane są okresowe

pomiary kalibracyjne szybkości zliczeń próbek wzorcowych (wzorców NBS Oxalic Acid i ANU Sucrose), pomiary tzw. tła detektora oraz pomiary podstawowych parametrów elektronicznej aparatury rejestrującej.

a. Zadaniem wstępnej preparatyki próbki jest usunięcie z niej wszelkich zanieczyszczeń substancjami organicznymi obcego pochodzenia, mogącymi zafałszować wynik datowania. Pierwszą z wykonywanych czynności jest kontrola wizualna, której celem jest wykrycie i usunięcie zanieczyszczeń makroskopowych (np. korzonków roślin współczesnych i innych wyraźnych wtrąceń innego pochodzenia) oraz ocena ogólnego stanu zachowania próbki, stopnia rozkładu szczątków organicznych, jednorodności próbki itd. Stosownie do wyników takiej kontroli wprowadza się pewne modyfikacje do standardowej metodyki obróbki chemicznej, stosowanej w laboratorium. W zasadzie każde laboratorium stosownie do posiadanego wyposażenia technicznego, stopnia automatyzacji i stosowanej metody pomiarowej opracowuje własny zestaw standardowych procedur chemicznej obróbki wstępnej próbek obejmujących podstawowe grupy datowanych materiałów organicznych (drewno i węgle drzewne, torfy, gleby, osady jeziorne, kości, muszle itd.). Omawianie etapu preparatyki chemicznej ograniczymy do próbek najczęściej występujących przy datowaniu obiektów kulturowych, tzn. do próbek drewna i węgla drzewnych.

Obecnie w zasadzie większość laboratoriów stosuje metody postępowania będące niewielkimi modyfikacjami standardowej procedury AAA opracowanej w laboratorium radiowęglowym Uniwersytetu w Groningen (Tans, de Jong, Mook 1978). Symbol AAA jest skrótem utworzonym z pierwszych liter angielskich słów: *Acid* — *Alkali* — *Acid*, oznaczających kolejne traktowanie próbki roztworami kwasu, zasady i ponownie kwasu. Standardowy przepis postępowania, zaadaptowany w laboratorium gliwickim zawiera następujące czynności: 1 — traktowanie 2% roztworem kwasu solnego przez 1 godzinę w temperaturze 80°C (w celu usunięcia węglanów); 2 — płukanie gorącą wodą destylowaną aż do uzyskania odczynu obojętnego; 3 — traktowanie 2% roztworem zasady sodowej (NaOH) w temperaturze 80°C przez 1 godzinę, lub — traktowanie 2% roztworem NaOH w temperaturze pokojowej przez jedną dobę (usuwanie kwasów próchnicznych); 4 — płukanie (jak p. 2); 5 — traktowanie 2% roztworem kwasu solnego przez 30 minut w temperaturze 80°C; 6 — końcowe płukanie w gorącej wodzie destylowanej; 7 — suszenie w suszarce elektrycznej w temperaturze od 60° do 100°C. Próbki drewna przed poddaniem działaniu odczynników są rozdrabniane do postaci niewielkich kawałków o długości do 1 cm i grubości 2–3 mm w celu ułatwienia penetracji odczynników i ekstrakcji zanieczyszczeń.

b. Spalanie próbek organicznych odbywa się w strumieniu czystego tlenu w układzie dwóch koncentrycz-

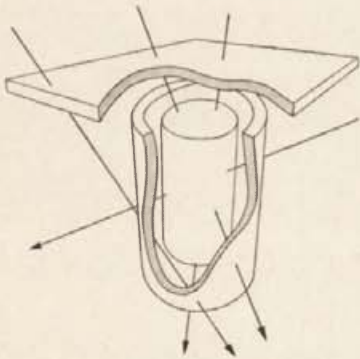
nych rur kwarcowych, podgrzewanych palnikami gazowymi. Powstający gaz jest kilkakrotnie dotleniany przez przepuszczanie go przez rury wypełnione tlenkiem miedzi (CuO) oraz płuczki zawierające nadmanganian potasu (KMnO₄). Para wodna usuwana jest w tzw. pułapce de Vriesa (odcinki rur chłodzone do temperatury —80°C mieszaniną suchego lodu i alkoholu). Tlen usuwa się przez kilkakrotne wymrażanie gazu za pomocą ciekłego azotu. CO₂ ulega wtedy zestaleniu, a tlen, którego temperatura skraplania jest niższa od temperatury ciekłego azotu, nie ulega skropleniu i może być odpompowany. Zanieczyszczenia innego rodzaju (tlenki siarki, azotu itd.) usuwa się, przepuszczając CO₂ przez płuczki wypełnione azotanem srebra (AgNO₃), a następnie wymuszając termogravitacyjne krążenie CO₂ w zamkniętym obwodzie zawierającym odcinki rur wypełnionych metalicznym srebrem o temperaturach 350°C i 500°C. Po tym etapie oczyszczania czynnego dwutlenek węgla jest oczyszczany w sposób bierny, co polega na przechowywaniu go przez minimum 3–4 tygodnie w zamkniętym zbiorniku. Celem oczyszczania biernego, odbywającego się już bez udziału i wpływu pracownika, jest usunięcie domieszki radioaktywnego izotopu radonu ²²²Rn. Izotop ten, będący gazem szlachetnym, ma zbliżone do CO₂ własności fizykochemiczne i jest bardzo trudny do usunięcia w opisanym wyżej procesie oczyszczania gazu. Dwutlenek węgla używany do pomiaru aktywności izotopu ¹⁴C za pomocą licznika proporcjonalnego musi mieć szczególnie wysoką czystość — szacuje się, że koncentracja tzw. gazów elektroujemnych (przede wszystkim tlenu) nie może przekraczać 10⁻⁶, czyli jednej cząsteczki O₂ na milion cząsteczek CO₂. Nawet niewielkie niedokładności w opisanym procesie oczyszczania powodować mogą niewłaściwą pracę licznika i konieczność powtórzenia procesu oczyszczania w całości lub niektórych jego etapów.

c. Pomiar radioaktywności próbki wykonuje się po wypełnieniu licznika pomiarowego dokładnie odmierzoną ilością dwutlenku węgla. Jest to etap przebiegający w zasadzie bez ingerencji z zewnątrz, nie wymagający obecności pracownika, z wyjątkiem początkowego okresu włączenia aparatury i oceny poprawności jej pracy (M. F. Pazdur 1977; M. F. Pazdur, Walanus, Mościcki 1978) oraz okresowej kontroli. Typowy pomiar radioaktywności próbki składa się z 20–30 pomiarów cząstkowych o czasie trwania 100 minut. Wyniki uzyskane w każdym z pomiarów cząstkowych są automatycznie rejestrowane i analizowane po zakończeniu pomiaru. Decyzję o jego zakończeniu podejmuje się na podstawie obliczenia i porównania pewnych wskaźników statystycznych, których wartości wzorcowe zostały ustalone wcześniej podczas pomiarów kalibracyjnych.

Wykonanie dokładnego pomiaru szybkości zliczeń impulsów wywoływanych promieniowaniem beta badanej próbki wymaga pokonania trzech istotnych, zasad-

niczo różnych trudności czysto technicznej natury: 1 — uzyskania gazu o najwyższej czystości (jak w punkcie b); 2 — eliminacji impulsów pochodzących od promieniowania kosmicznego oraz od zanieczyszczeń radioaktywnych otoczenia, i 3 — czulej i jednocześnie bardzo stabilnej aparatury elektronicznej, mogącej pracować bez zakłóceń w długich, co najmniej kilkutygodniowych, cyklach pomiarowych.

Eliminację „szumu pomiarowego”, wywoływanego promieniowaniem nie pochodzącym z badanej próbki, uzyskuje się przez umieszczenie licznika pomiarowego w odpowiednich osłonach materiałowych, pochłaniających promieniowanie o małej i średniej przenikliwości. W Laboratorium ^{14}C w Gliwicach cały zestaw pomiarowy znajduje się w piwnicy trzypiętrowego budynku. Rolę osłon materiałowych spełnia żelbetonowy strop o grubości 40 cm oraz umieszczona bezpośrednio przy liczniku warstwa płyt stalowych z góry i warstwa ołowiu po bokach. Ujemny wpływ składowej przenikliwej promieniowania kosmicznego eliminuje się, stosując tzw. licznikowe osłony antykoincydencyjne. Rozmieszczenie tych osłon i zasada ich działania wyjaśniona jest na ryc. 2.



Ryc. 2. Eliminacja wpływu promieniowania przenikliwego. Rozmieszczenie liczników osłony antykoincydencyjnej i licznika pomiarowego.

Elimination of the influence of permeable radiation. Arrangement of anti-coincidence shield counters and the test counter

Na rysunku tym właściwy licznik pomiarowy przedstawiono w postaci centralnego pionowego cylindra. Jest on otoczony zespołem pomocniczych detektorów promieniowania jądrowego od góry i z boków. Takie ustawienie liczników pomocniczych zapewnia szczelną geometrycznie osłonę licznika głównego. Szczelność osłony oznacza, że każda z cząstek promieniowania jądrowego, która pochodzi z zewnątrz (z promieniowania kosmicznego lub zanieczyszczeń otoczenia), a której tor przebiega przez licznik główny, jest jednocześnie rejestrowana w co najmniej jednym z liczników pomocniczych.

Impulsy wywoływane w liczniku głównym i licznikach pomocniczych są przesyłane do elektronicznych układów logicznych (tzw. układów koincydencji i antykoincydencji). Impulsy, które pojawiają się jednocześnie

w liczniku głównym i którymkolwiek z liczników pomocniczych, są traktowane jako wynik pojawienia się promieniowania nie pochodzącego z próbki i są automatycznie odliczane. Zliczaniu podlegają jedynie te impulsy powstałe w liczniku głównym, którym nie towarzyszy pojawienie się impulsów w licznikach pomocniczych. Impulsy te pochodzą z dwóch źródeł: z interesujących nas rozpadów jąder izotopu ^{14}C oraz z zanieczyszczeń radioaktywnych samego licznika głównego (ewentualnie mogą się pojawiać impulsy związane z nieszczelnością lub niewydajnością osłon licznikowych). Druga grupa impulsów tworzy tzw. tło detektora, które trzeba niezależnie wyznaczyć i okresowo kontrolować. Dokładność wyznaczenia „tła detektora” bezpośrednio wpływa na uzyskiwaną dokładność datowań. Pomiaru te wykonuje się, wprowadzając dwutlenek węgla otrzymany ze spalania węgla kamiennego, a więc nie zawierający atomów ^{14}C .

Wielkość „tła” licznika pomiarowego w powiązaniu z szybkością zliczeń impulsów, otrzymywaną ze wzorca aktywności żyjącej biosfery (S_0), określa górną granicę wieku radiowęglowego, jaki można wyznaczyć przy użyciu danego licznika. Maksymalny mierzalny wiek radiowęglowy T_{max} zależy bezpośrednio od współczynnika liczbowego F (tzw. *factor of merit*), zdefiniowanego wzorem

$$F = \frac{S_0}{\sqrt{B}}, \quad (5)$$

oraz od czasu trwania pomiaru próbki. Graniczny mierzalny wiek jest tym większy, im większa jest wartość parametru F i czas pomiaru próbki. W tabeli II zamiesz-

Tabela II. Parametry niektórych wybranych zestawów pomiarowych

Nazwa laboratorium	Metoda pomiaru	F	Zasięg (lat)
Belfast	Licznik proporcjonalny CH_4 , 5 atm	16,9	46 000
Belfast	ciekły scyntylator	40,3	53 000
Tartu	jw.	51,4	55 000
Rehovot	licznik proporcjonalny C_3H_8 , 3 atm	12,5	43 000
Trondheim	licznik proporcjonalny CO_2 , 2 atm	20,2	47 000
Gliwice	jw.	12,0	43 000
Groningen	licznik proporcjonalny CO_2 , 3 atm	22,6	48 000

czono wartości parametru F wybranych zestawów pomiarowych oraz odpowiadające im wartości T_{max} typowego pomiaru trwającego 2500 minut.

d. Po zakończeniu pomiaru aktywności próbki otrzymuje się serię 20–30 zestawów liczb rejestrowanych w pięciu kanałach i zawierających łącznie 100–150 liczb, z których 40–60 (2 kanały) zawiera informację o aktywności izotopu ^{14}C w próbce (a zatem w pośredni sposób o jej wieku), pozostałe zaś 60–90 liczb (3 kanały) zawiera informację o warunkach pracy aparatury pomiarowej. Dane te, zapisane na taśmie perforowanej, są podda-

wane szczegółowej analizie statystycznej za pomocą maszyny cyfrowej (Pazdur, Walanus 1979a) w celu wyliczenia wskaźników statystycznych, wykrycia i ewentualnego wyeliminowania pomiarów zaburzonych, wyliczenia szybkości zliczeń i błędów statystycznych. Obecnie stosowany program obliczeniowy zawiera również podprogram służący do automatycznej oceny poprawności pomiaru przez porównanie zestawu wartości wybranych

wskaźników statystycznych, uzyskanych w analizowanym pomiarze, z zestawem wartości wzorcowych.

e. Obliczenia wieku próbki oraz błędu wieku wykonuje się na podręcznym kalkulatorze elektronicznym, przy czym za wartość S_0 występującą we wzorze (3) przyjmuje się wartość średnią z kilku lub kilkunastu pomiarów wykonanych w okresie poprzedzającym pomiar aktywności próbki (por. Pazdur, Walanus 1979b).

E. NOWE METODY POMIAROWE W CHRONOMETRII RADIOWĘGLOWEJ

Wszystkie wykonywane do niedawna datowania radiowęglowe polegały na wyznaczeniu koncentracji izotopu ^{14}C w badanej próbce i we wzorcu (a właściwie na wyznaczeniu odpowiednich szybkości zliczeń S i S_0) i wykorzystaniu wzoru (3) do obliczenia wieku. Obecnie coraz większe jest zainteresowanie realizacją idei polegającej na bezpośrednim zliczaniu atomów ^{14}C i wykorzystaniu wprost równania (1) przedstawiającego w najprostszej postaci prawo zaniku promieniotwórczego. Po kilkuletnich nieudanych próbach wykorzystania w tym celu metod spektrometrii masowej wykazano możliwość bezpośredniej detekcji atomów ^{14}C przy użyciu cyklotronu (Muller 1977) lub liniowego akceleratora Van de Graaffa (Nelson, Korteling, Stott 1977).

W roku 1978 wykonano już pierwsze pomiary wieku tą metodą, na razie z dokładnością gorszą niż przy użyciu metod licznikowych (Bennett i in. 1978). Postęp prac w tej dziedzinie dokonany w latach 1976–1978 był przedstawiony polskim czytelnikom w „Postępkach Fizyki” (M. F. Pazdur, Bluszcz 1979). Obecnie w kilku ośrodkach amerykańskich (m. in. w laboratorium radiowęglowym Arizona State University, kierowanym przez P. E. Damona) prowadzone są intensywne prace nad instalacją i uruchomieniem akceleratorów specjalnie przeznaczonych do oznaczania wieku radiowęglowego. Firma

General Ionex Corporation ogłosiła możliwość wykonywania takich akceleratorów dla zainteresowanych instytucji (koszt szacowany jest na 500 tys. dolarów USA). Podstawowe zalety metody akceleratorowej to bardzo mała masa próbki (kilka mg czystego węgla), krótki czas pomiaru pojedynczej próbki (kilkadziesiąt minut) i potencjalna możliwość znacznego zwiększenia czułości, co według opinii niektórych autorów można doprowadzić do wydłużenia przedziału czasu objętego datowaniami radiowęglowymi do 100 tysięcy lat.

Również w ostatnich latach pojawiły się pierwsze publikacje naukowe (Hedges, Moore 1978) przedstawiające wstępne wyniki prac nad wzbogacaniem próbek naturalnych w izotop ^{14}C w procesie selektywnej fotolizy wywoływanej promieniowaniem laserowym. Stwierdzono, że podczas fotolizy aldehydu mrówkowego uzyskuje się tlenek węgla stukrotnie wzbogacony w izotop ^{14}C . Dalszy pomyślny rozwój tej metody doprowadzić może do znacznego uproszczenia bardzo trudnego obecnie problemu pomiaru aktywności (por. s. 13), zwiększenia dokładności i wydłużenia zasięgu datowań radiowęglowych poza typową obecnie granicę 50 tys. lat, jednak widocznym tu ograniczeniem jest konieczność używania dużych próbek, znacznie większych niż w pomiarach wykonywanych obecnie stosowanymi metodami.

II. DOKŁADNOŚĆ DAT RADIOWĘGLOWYCH

Przydatność chronometrii radiowęglowej w badaniach archeologicznych jest w oczywisty sposób uwarunkowana dokładnością uzyskiwanych wyników datowań. Stwierdzenie to dotyczy, rzecz jasna, również innych dyscyplin naukowych zajmujących się badaniem przeszłości, to znaczy paleogeografii, paleobotaniki i geologii młodszego czwartorzędu. Wydaje się jednak, że problem dokładności dat radiowęglowych w szczególności ostrej formie występuje właśnie przy datowaniu materiałów pochodzących ze stanowisk archeologicznych. Można by wymienić kilka przyczyn takiego stanu, najistotniejszą z nich jest chyba naturalna i łatwa do zrozumienia trudność we wzajemnym porozumieniu się między „użytkownikami” datowań a ich „producentami”, czyli personelem laboratorium radiowęglowego, wynikająca z posługiwania się zupełnie odmiennym językiem naukowym, niekiedy nawet żargonem, co w konsekwencji prowadzi

do podstawiania różnych znaczeń pod te same terminy i określenia. Pewną rolę odgrywa tu także szczegółowość istniejących podziałów chronologicznych (zwłaszcza epoki brązu i żelaza), która niekiedy w mniej lub bardziej podświadomy sposób wyzwała tendencję do uzyskania „współbrzmienia” chronologii wynikającej z analizy artefaktów z chronologią izotopową. Nie bez znaczenia jest też fakt, iż podczas datowania obiektów pochodzących z badań archeologicznych z reguły mamy do czynienia z materiałami w taki czy inny sposób przetworzonymi wskutek intencjonalnej działalności człowieka.

Celem niniejszego rozdziału jest przeanalizowanie treści najistotniejszych pojęć związanych z zagadnieniem dokładności dat radiowęglowych, klasyfikacja źródeł błędów występujących w chronometrii radiowęglowej oraz omówienie możliwości i sposobów eliminacji tychże błędów.

A. O BŁĘDACH OGÓLNI

W naukach fizycznych termin „błąd”, dokładniej — „błąd pomiaru”, ma ściśle określone znaczenie. Pod pojęciem tym rozumie się różnicę pomiędzy prawdziwą wartością mierzonej wielkości fizycznej, która z reguły nie jest znana, a wartością otrzymaną w wyniku pomiaru. Oznaczając symbolem E błąd pomiaru, symbolem zaś A mierzoną wielkość, powyższą definicję można ująć w postaci równości

$$E = A \text{ prawdziwe} - A \text{ zmierzone.} \quad (6)$$

Ponieważ zaznaczono wyżej, że wartość prawdziwa jest nieznana, nie jest znana również wartość błędu E . Definicja powyższa ma więc znaczenie czysto teoretyczne i nie może być przydatna do wyznaczenia błędu. Z drugiej strony wypracowana od wielu lat metodyka badań w dziedzinie nauk fizycznych wymaga od każdego eksperymentatora, wykonującego określone pomiary, aby przedstawił wynik swoich prac w postaci dwóch liczb, tzn. „wyniku pomiaru” oraz „błędu pomiaru”. Należy wyraźnie podkreślić, że użyte tu w cudzysłowie terminy są określeniami w pewnym sensie potocznymi i żargonowymi. Przez „wynik pomiaru” rozumie się taką wartość (liczbę), która jest możliwie najlepszym przybliżeniem nieznannej prawdziwej wartości, a przez „błąd pomiaru” analogicznie — liczbę, która jest najlepszym przybliżeniem nieznannej wartości błędu E . Metody wyznaczania tych liczb są ściśle określone odpowiednimi przepisami postępowania, różnymi przy różnych typach pomiarów fizycznych, i nie będą tu z oczywistych względów omawiane. Pomimo istotnych różnic wszystkie metody postępowania mają jedną wspólną cechę, polegającą na wielokrotnym powtarzaniu pomiaru przy zachowaniu takich samych warunków zewnętrznych. W rezultacie otrzymuje się szereg liczb, z których na drodze pewnych

operacji matematycznych wyznacza się wynik końcowy, zapisywany w postaci

wartość zmierzona \pm błąd pomiaru.

W konkretnym interesującym nas wypadku wyznaczania wieku radiowęglowego wynik końcowy składa się z wyliczonej wartości T oraz błędu pomiaru wieku ΔT i zapisywany jest w postaci

$$\text{wiek } T = \bar{T} \pm \Delta T. \quad (7)$$

Obie podawane liczby, to znaczy T i ΔT , mają charakter pewnego rodzaju wartości średnich. Wspomniana procedura wielokrotnego powtarzania pomiarów oprócz tego, że pozwala na najbardziej poprawne wyznaczenie wartości T i ΔT , prowadzi do systematycznego zmniejszania wartości błędu ΔT w miarę zwiększania liczby wykonanych pomiarów. Zmniejszanie ΔT do dowolnie małej wartości nie jest możliwe; istnieje pewna graniczna wartość ΔT_{min} , która zależy od jakości stosowanej aparatury pomiarowej, dokładności odtwarzania wzorców laboratoryjnych itd.

Symbol \pm oznacza, że nie jesteśmy w stanie określić, czy wyznaczona wartość T została zawyżona, czy też zaniżona w stosunku do wartości prawdziwej, a nawet więcej, że obie możliwości są równouprawnione. Zalecenia IUPAP (Międzynarodowej Unii Fizyki Czystej i Stosowanej) oraz konwencje wypracowane podczas międzynarodowych konferencji organizowanych przez fizyków różnych specjalności wymagają, aby wyznaczona wartość błędu ΔT odpowiadała pewnym ogólnym kryteriom statystycznym, tzn. aby była zgodna z definicją błędu standardowego, oznaczanego symbolem 1σ . Wymaganie to dotyczy również pomiarów wieku metodą ^{14}C i jest ściśle przestrzegane przy publikowaniu wyników datowań w specjalistycznym czasopiśmie „Radio-carbon”.

B. O BŁĘDACH BARDZIEJ SZCZEGÓŁOWO

Przedstawiona powyżej pobieżna analiza wyczerpuje właściwie problemy dotyczące „czystych” pomiarów fizycznych, odnoszących się do idealnie wyizolowanych z otoczenia obiektów, takich jak np. pojedynczy atom, cząsteczka chemiczna czy fragment kryształu. Poprawne operowanie pojęciami błędu i dokładności pomiaru w wypadku stosowania metod fizycznych do skomplikowanych obiektów, jakimi są naturalne próbki organiczne, pochodzące ze złożonego, biologicznie i chemicznie czynnego otoczenia, jest znacznie bardziej skomplikowane. Dodatkową komplikację przy datowaniu stanowisk archeologicznych wprowadza jeszcze wspomniany wyżej element intencjonalnej działalności ludzkiej. Pojęcie błędu w takiej sytuacji musi być używane w różnych kontekstach, na różnych poziomach abstrakcji i ściśłości matematycznej. Jedynym pojęciem ścisłym, mającym pre-

czyzną definicję i odpowiednią interpretację statystyczną jest omówione wyżej pojęcie błędu standardowego ΔT . Wartość ΔT wyznaczana jest wyłącznie na podstawie statystyki pomiarów i własności aparatury pomiarowej, bez uwzględniania jakichkolwiek czynników zewnętrznych (pozalaboratoryjnych). Sugestia takiego postępowania pochodzi jeszcze od Libby’ego (1946). Dla podkreślenia tego charakteru błędu podawaną wraz ze zmierzonym wiekiem \bar{T} wartość błędu ΔT nazywa się często „błędem laboratoryjnym”. W takim właśnie sensie używane jest pojęcie błędu w większości opracowań publikowanych przez wykonawców datowań radiowęglowych, w takim kontekście należy również rozumieć często powtarzane stwierdzenie, że wraz z postępem techniki pomiarowej, elektroniki itd. nastąpił znaczny wzrost dokładności dat radiowęglowych. Przez daty „dokładniej-

sze” rozumie się tu bowiem daty obarczone mniejszymi błędami laboratoryjnymi. Istotnie, o ile w początkowym okresie rozwoju chronometrii radiowęglowej błąd laboratoryjny próbek o wieku około 2000 lat wynosił 400 lat, obecnie większość laboratoriów wykonuje datowania próbek o tym wieku z błędem dziesięciokrotnie mniejszym, wynoszącym 40–50 lat, a niektóre laboratoria przy użyciu specjalnych zestawów pomiarowych osiągają wartości błędu 10–20 lat (Tans, Mook 1979; Schoch i in. 1980; Pearson 1980). Okazało się jednak, że wiele z tych „bardziej dokładnych” dat radiowęglowych jest nie do przyjęcia z punktu widzenia „użytkowników”. Fakty te wywołały w latach siedemdziesiątych falę krytycyzmu w stosunku do dokładności dat radiowęglowych, która spowodowała przesunięcie znaczenia „błędu wieku” z omówionego wyżej ścisłego pojęcia „błędu laboratoryjnego” na inne, mniej precyzyjnie określone i często

nieuchwytnie czynniki pozalaboratoryjne (zob. m.in. Barker 1970; 1972; Olsson 1974; Polach 1976; Berger 1970; 1976).

Pozalaboratoryjne źródła błędów chronometrii radiowęglowej można w zasadzie podzielić na dwie grupy — pierwsza związana jest z uproszczonym charakterem podstawowych założeń metody, druga zaś z indywidualnymi właściwościami datowanych próbek organicznych. Wiele spośród błędów zaliczanych do pierwszej grupy ma raczej znaczenie poprawek, które już na obecnym etapie można uważać za stosunkowo dokładnie znane i możliwe do uwzględnienia. O błędach zaliczanych do drugiej grupy wiadomo znacznie mniej, one właśnie, zdaniem autorów, winny być przedmiotem szczególnej uwagi, a ich minimalizacja jest wspólnym obowiązkiem osób prowadzących badania terenowe i dostarczających próbki do datowania oraz wykonawców datowań.

C. CHARAKTERYSTYKA ŹRÓDEŁ BŁĘDÓW W POMIARACH WIEKU METODĄ ^{14}C I MOŻLIWOŚCI ICH ELIMINACJI

Rozdział niniejszy poświęcony jest systematycznemu omówieniu poszczególnych źródeł błędów występujących

w chronometrii radiowęglowej. Dla zapewnienia odpowiedniej przejrzystości rozważań zachowano wprowadzo-

Tabela III. Źródła błędów w pomiarach wieku metodą ^{14}C

Źródło błędu	Wielkość i rodzaj błędu	Źródło błędu	Wielkość i rodzaj błędu
I. Błędy laboratoryjne		5. Różnice początkowej koncentracji izotopu ^{14}C	zawyżenie wieku sięgające do 1600 lat, niekiedy do 5000 lat dla niektórych roślin wodnych i osadów węglanowych
1. Statystyka zliczeń i czynniki aparaturowe	błąd przypadkowy: 1% mierzonej szybkości zliczeń, 1% mierzonego wieku	6. Zakłócenie środowiska naturalnego wywołane działalnością człowieka	a) efekt przemysłowy (po roku 1850); zniżenie koncentracji izotopu ^{14}C o ok. 2,5% b) efekt bomby atomowej (po roku 1950): wzrost koncentracji izotopu ^{14}C o ok. 100% w latach 1960–1965
2. Błąd odtworzenia wzorca aktywność ^{14}C współczesnej biosfery	błąd systematycznej; nie więcej niż 40 lat	III. Błędy związane z indywidualnymi własnościami datowanych próbek	
II. Uproszczony charakter podstawowych założeń metody		1. Zanieczyszczenie próbek węglem obcego pochodzenia	od -3000 do +3000 lat dla próbek młodszych od 15 000 lat, dla próbek starszych niż 30 tys. lat spotyka się odmłodzenie o ponad 10 tys. lat
1. Okres połowicznego zaniku izotopu ^{14}C	tzw. wartość Libby'ego $T_{1/2} = 5568$ lat zaniżona o ok. 3%, wiek zaniżony o ok. 3%.	2. Wiek próbki i związek próbki z datowanym zdarzeniem prehistorycznym	postarzenie; od kilku do tysiąca lat
2. Frakcjonowanie izotopowe	od +500 lat do -120 lat.		
3. 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 50 tys. lat B.P. c) nieokreślony dla próbek starszych niż 50 tys. lat		
4. Krótkookresowe fluktuacje koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości	a) niejednoznaczność datowania w niektórych przedziałach wieku b) mniej niż ± 80 lat		

ny w poprzednim punkcie podział na trzy główne grupy błędów, tj. błędy laboratoryjne, błędy wynikające z uproszczonego charakteru założeń metody oraz błędy związane z indywidualnymi własnościami datowanych próbek. Podstawowe źródła błędów wraz z ich skrótowymi charakterystykami zestawiono w tabeli III, będącej zmodyfikowaną wersją zestawień z prac Polacha (1976) i autora (M. F. Pazdur 1980a).

1. BŁĘDY LABORATORYJNE

a. Statystyka zliczeń i czynniki aparaturowe

Do wyznaczenia wieku radiowęglowego próbki organicznej konieczne jest niezależne wykonanie trzech pomiarów szybkości zliczeń: a — badanej próbki; b — wzorca aktywności ^{14}C współczesnej biosfery; c — „tła

detektora". Każdy z pomiarów polega na rejestracji liczby impulsów wywołanych cząstkami promieniowania jądowego, pochodzącymi z rozpadów jąder promieniotwórczych. Proces ten jest ze swej natury procesem statystycznym, co oznacza, że w określonym czasie (np. 100 minut) rozpada się przypadkowa liczba jąder. Wskutek tego przy powtarzaniu pomiarów otrzymuje się przypadkowe, różne liczby zarejestrowanych impulsów.

Teoria procesu rozpadu promieniotwórczego przewiduje, że liczby impulsów zarejestrowanych w poszczególnych pomiarach cząstkowych opisywane są rozkładem prawdopodobieństwa Poissona, z którego wynika, że błąd standardowy pomiaru wyraża się wzorem:

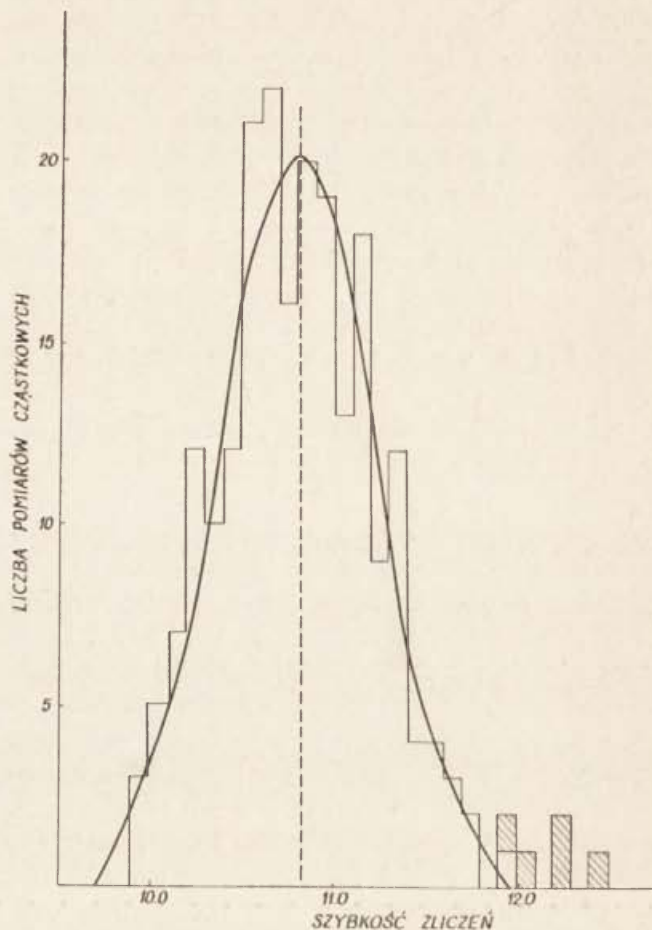
$$\Delta U = \sqrt{\frac{U}{nT}}, \quad (8)$$

gdzie U — średnia wartość liczby impulsów, T — czas trwania pojedynczego pomiaru cząstkowego, n — liczba pomiarów cząstkowych. Z wzoru tego wynika jasno, że błąd jest tym mniejszy, im większa jest liczba pomiarów cząstkowych. Wartość ΔU określona powyższym wzorem jest wartością teoretyczną, minimalną, która jest prawdziwa przy założeniu idealnej pracy aparatury pomiarowej. Na rycinie 3 (M. F. Pazdur i in. 1973) przedstawiono histogram wyników otrzymanych w pojedynczej długotrwałej serii pomiarów złożonej z $n = 213$ pomiarów cząstkowych o równym czasie trwania wynoszącym $T = 60$ minut.

W praktyce niekiedy obserwuje się dodatkowe, przypadkowe lub systematyczne, zmiany warunków pomiaru, wywoływane np. zmianami ciśnienia atmosferycznego, wilgotności, temperatury, napięcia sieciowego. Możliwość wystąpienia takich efektów wymaga każdorazowego sprawdzenia, a w wypadku stwierdzenia niestabilności — zastosowania innego wzoru do obliczenia powiększonego błędu. Ponadto wskutek gwałtownych zmian napięcia sieciowego, pojawiania się zakłóceń elektromagnetycznych powodowanych pracą urządzeń elektrycznych dużej mocy, czy też chwilowych defektów podzespołów aparatury elektronicznej mogą pojawić się wyniki wyraźnie odbiegające od wartości średniej. Wykrycie i wyeliminowanie takich zaburzonych pomiarów jest problemem o zasadniczym znaczeniu, wymaga szczególnej troski oraz użycia skomplikowanych metod statystycznych. Prawdopodobieństwo wystąpienia obu czynników zakłócających pomiar, tzn. fluktuacji przypadkowych oraz zaburzeń, wzrasta wraz z wydłużającym się czasem pomiaru. Te nieuniknione własności aparatury pomiarowej powodują, że proste zwiększanie liczby niezależnych pomiarów cząstkowych nie może w nieograniczony sposób prowadzić do zmniejszania błędu pomiaru. Na rycinie 3 linią ciągłą zaznaczono wykres teoretyczny rozkładu Poissona — jak widać odpowiada on dobrze wynikom doświadczalnym, co wskazuje na brak przypadkowych fluktuacji. Widoczne są jednak

również pomiary zaburzone, które zostały wykryte i odrzucone w procesie analizy statystycznej.

W rozdziale I przedstawiono wzór (2) służący do



Ryc. 3. Przykładowy histogram wyników pomiarów szybkości zliczeń otrzymanych podczas pojedynczej długotrwałej serii pomiarowej złożonej z 213 godzinnych pomiarów cząstkowych. Kolumny zakreskowane oznaczają pomiary zaburzone, linia ciągła — wykres teoretyczny rozkładu Poissona.

An example of a histogram of measured results of the counting rate obtained during a single prolonged testing series comprising 213 partial measurements

obliczania konwencjonalnego wieku radiowęglowego. Zastosowanie reguł rachunku błędów do tego wzoru prowadzi do wyrażenia błędu wieku ΔT w postaci:

$$\Delta T = 8033 \sqrt{\left(\frac{\Delta S}{S}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S_0}{S_0}\right)^2}. \quad (9)$$

Błąd wieku ΔT zależy więc bezpośrednio od błędów względnych wyznaczenia aktywności wzorca i datowanej próbki (w sposób pośredni wchodzi do tego wzoru inne czynniki aparaturowe, takie jak błąd wyznaczenia „tła detektora”, błąd odmierzenia ilości próbki itp.). Błąd względny jest tym mniejszy, im większa jest masa próbki użyta do pomiaru. Wynika stąd druga możliwość zwiększenia dokładności datowania, polegająca na zwiększaniu masy próbki używanej do pomiaru aktyw-

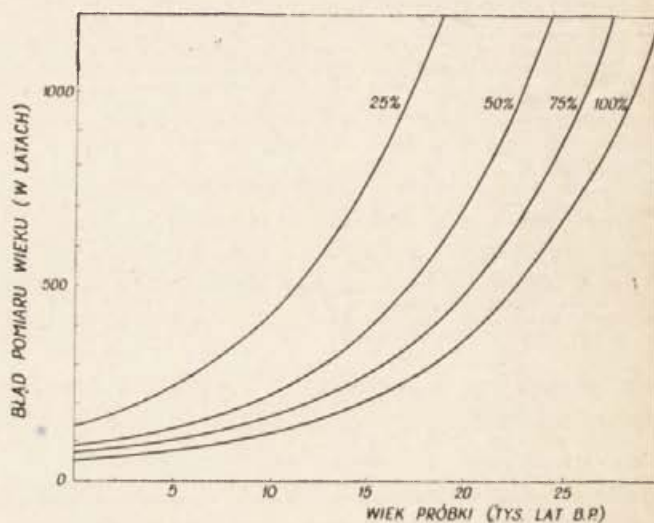
ności ^{14}C . Występowanie takiej tendencji w ostatnich dwudziestu latach jest wyraźnie widoczne nawet przy pobieżnej analizie publikacji zawierających opisy detektorów stosowanych do pomiarów izotopu ^{14}C i wyraża się w zwiększaniu objętości benzenu używanego w pomiarach metodą scyntylicyjną, a w przypadku detektorów gazowych — w zwiększaniu zarówno objętości czynnej detektorów, jak i ciśnienia wprowadzanego do nich gazu. Dla przykładu można podać, że typowe objętości detektorów gazowych używanych na przełomie lat pięćdziesiątych i sześćdziesiątych wynosiły 1–2 litry, a ciśnienie wypełniającego gazu wynosiło z reguły 1 at, natomiast wspomniany już zestaw pomiarowy skonstruowany w Laboratorium ^{14}C Uniwersytetu w Groningen ma łączną objętość około 8 litrów i pracuje przy ciśnieniu 6 at (Tans, Mook 1979).

Z omawianej zależności między masą próbki używanej do pomiaru a błędem laboratoryjnym wyznaczenia wieku wynika pewne istotne zalecenie dla wszystkich osób przekazujących materiały do datowania. Każde laboratorium wyznacza na drodze długotrwałych i precyzyjnych pomiarów kalibracyjnych optymalne warunki pracy, odpowiednie do stosowanych detektorów. Oczywiście przy danym detektorze najdokładniejszym pomiarem będzie ten, który wykonano w warunkach uznanych wcześniej za standardowe, gdyż w takich warunkach wykonywane są okresowe pomiary kalibracyjne. Zachowanie standardowych warunków pomiaru wymaga m. in. dostarczenia do laboratorium próbki o takiej masie, aby ilość zawartego w niej węgla po uwzględnieniu strat występujących w procesie preparatyki wstępnej (por. rozdz. I) gwarantowała otrzymanie pożądanej ilości CO_2 .

Przybliżone masy próbek różnego rodzaju, wymagane dla spełnienia standardowych warunków pomiarów w Laboratorium ^{14}C w Gliwicach podano w innej pracy autora (M. F. Pazdur 1980b). Niemniej jednak teoretycznie możliwe jest wykonanie oznaczeń wieku próbek mniejszych, zawierających mniej węgla, o ile tylko ilość uzyskanego z próbki CO_2 może być dokładnie zmierzona. Proces pomiaru wieku przebiega wówczas w taki sposób, że mierzy się dokładnie ilość CO_2 otrzymanego z próbki, a następnie dodaje się do niego CO_2 otrzymany ze spalania węgla kamiennego (nie zawierającego atomów ^{14}C) w takiej ilości, aby uzyskać standardową całkowitą ilość gazu. Procedura taka powoduje zmniejszenie dokładności pomiaru wieku z dwóch powodów: 1 — dokładność pomiaru radioaktywności próbki jest wtedy mniejsza, 2 — pomiar ilości gazu wykonany jest tylko raz (przed zmieszczeniem z nieaktywnym CO_2), natomiast przy pomiarach standardowych mierzy się ilość CO_2 dwukrotnie, bezpośrednio przed pomiarem radioaktywności i po jego zakończeniu.

Na rycinie 4 (M. F. Pazdur 1980b) przedstawiono wykresy ilustrujące zależności błędu pomiaru wieku od rzeczywistego wieku próbek różnej wielkości. Krzywa

oznaczona symbolem 100% przedstawia błąd pomiaru wykonanego w warunkach standardowych przy użyciu jednego z zestawów pomiarowych aktualnie pracujących w Laboratorium ^{14}C w Gliwicach. Krzywe oznaczone symbolami 75%, 50% i 25% ilustrują błąd pomiaru



Ryc. 4. Przewidywany teoretycznie błąd pomiaru wieku próbki w zależności od jej wieku oraz ilości CO_2 otrzymanego z próbki.

A theoretically predicted error of measuring the age of a sample depending on its age and the amount of CO_2 obtained from the sample

wieku uzyskanego przy użyciu małej ilości materiału, wynoszącej odpowiednio $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ i $\frac{1}{4}$ ilości materiału potrzebnego do wykonania pomiaru w warunkach standardowych. Wszystkie krzywe zostały wyznaczone przy założeniu idealnej pracy aparatury pomiarowej, przyjmując czas pomiaru próbki 2500 minut. W wypadku niestabilności aparaturowych rzeczywisty błąd pomiaru wieku może się okazać większy (por. M. F. Pazdur, Walanus 1979a). Z drugiej strony możliwe jest uzyskanie mniejszego błędu niż przewidywany przez przedstawione krzywe pod warunkiem przedłużenia lub powtórzenia pomiaru za pomocą tego samego lub innego zestawu aparaturowego. Ta druga możliwość może być jednak wykorzystana w zasadzie tylko przy pomiarach wykonywanych w warunkach standardowych.

Szczegółowy opis procedury obliczania wieku oraz błędu laboratoryjnego zawarty jest w oddzielnym opracowaniu (M. F. Pazdur, Walanus 1979a). Czytelników zainteresowanych dalszymi szczegółami odsyłamy do specjalistycznych publikacji autora i współpracowników (M. F. Pazdur 1976; 1977; 1980a; 1980b; M. F. Pazdur, Walanus, Mościcki 1978).

b. Dokładność odtworzenia laboratoryjnego wzorca aktywności ^{14}C współczesnej biosfery

W rozdziale I omówiono szczegółowo problem wzorców stosowanych przy datowaniu metodą ^{14}C . Z przytoczonej w poprzednim punkcie analizy, a zwłaszcza ze

wzoru (9), wynika jasno, że dokładność wyznaczenia wartości S_0 (szybkości zliczeń impulsów pochodzących z próbki wzorcowej) ma bezpośredni wpływ na wielkość błędu laboratoryjnego ΔT , czyli na dokładność pomiaru wieku radiowęglowego. Zmniejszenie błędu ΔS_0 , jakim obarczona jest wartość szybkości zliczeń wzorca, powoduje oczywiste zmniejszenie błędu laboratoryjnego pomiaru wieku ΔT i dlatego jest przedmiotem szczególnej uwagi w każdym laboratorium radiowęglowym. Użytkuje się to przez wielokrotne powtarzanie pomiarów wzorca w różnych warunkach, mniej lub więcej odbiegających od warunków standardowych, oraz wnikliwą analizę otrzymanych wyników (zob. ryc. 3, por. też M. F. Pazdur i in. 1973; M. F. Pazdur 1977; M. F. Pazdur, Walanus, Mościcki 1978; M. F. Pazdur, Mościcki i in. 1979; M. F. Pazdur, Walanus 1979b). Jednakże samo dążenie do uzyskania jak najmniejszej wartości błędu przypadkowego ΔS_0 nie jest najważniejsze. O wiele ważniejszym wydaje się być poprawne odtworzenie w laboratorium wzorcowej próbki służącej do wyznaczenia wartości S_0 , jakiegokolwiek bowiem zaniedbania czy błędy techniczne (np. zanieczyszczenie CO_2 otrzymanego z próbki wzorcowej, nadmierne frakcjonowanie izotopowe w procesie spalania czy oczyszczania) prowadzą do otrzymania wzorca laboratoryjnego o zmienionej koncentracji izotopu ^{14}C . Pomiary aktywności ^{14}C takiej próbki wzorcowej prowadzą do fałszywej wartości S_0 , a zatem do fałszywych (zaniżonych lub zawyżonych) wartości wieku wszystkich próbek datowanych w laboratorium. W takim wypadku dążenie do jak najbardziej precyzyjnego wyznaczenia wartości S_0 oczywiście nie ma sensu. Dla zilustrowania konsekwencji tych dwóch form występowania błędu wzorca aktywności ^{14}C rozważmy dwa skrajne wypadki: A — próbka wzorcowa jest odtworzona poprawnie, wartość S_0 nie została zniekształcona, jednak znana jest ona z małą dokładnością (duża wartość ΔS_0); B — wskutek pewnych nie zauważonych błędów technicznych wzorzec laboratoryjny ma zmienioną koncentrację izotopu ^{14}C , natomiast wartość S_0 została wyznaczona bardzo dokładnie (małe ΔS_0).

A. Z punktu widzenia „użytkownika” dat radiowęglowych duża wartość ΔS_0 , a zatem i duża wartość błędu laboratoryjnego wieku ΔT , ma oczywiście istotne znaczenie. Dysponując dwiema czy trzema zbliżonymi do siebie datami radiowęglowymi dwóch kolejnych faz rozwojowych badanego stanowiska, nie można udzielić odpowiedzi na tak istotne pytania, jak np. czas trwania tych faz, jeżeli daty radiowęglowe nie są dostatecznie dokładne. Przez daty „dostatecznie dokładne” rozumie się tu taki zespół dat radiowęglowych, w których różnice pomiędzy poszczególnymi wartościami wieku przekraczają wartości błędów laboratoryjnych. Jeżeli więc daty radiowęglowe nie są dostatecznie dokładne, a chronologia stanowiska jest w zasadzie określona np. szczątkami ceramiki, to w istocie datowanie metodą ^{14}C nie

wnosi nic nowego, z wyjątkiem potwierdzenia skądinąd mniej lub bardziej precyzyjnie znanej chronologii badanego obiektu.

B. W tym wypadku wyliczone daty radiowęglowe poszczególnych warstw kulturowych obarczone są małymi błędami laboratoryjnymi, można więc określić np. czas trwania kolejnych faz badanego stanowiska. Ponieważ użyta do obliczeń wieku wartość S_0 jest błędna, wszystkie daty radiowęglowe będą w taki sam sposób postarzone lub odmłodzone. W konsekwencji uzyskamy poprawne oceny czasu trwania faz rozwojowych, ale datowanie stanowiska będzie błędne. Może to prowadzić na przykład do wyciągnięcia błędnych wniosków o wpływach kulturowych przy porównywaniu danego stanowiska z innymi o podobnym inwentarzu.

Oczywiście zadaniem podstawowym personelu laboratorium jest uzyskanie możliwie najmniejszego błędu typu A oraz całkowite wyeliminowanie możliwości pojawienia się błędu typu B. O ile jednak sytuacja pierwsza jest w zasadzie zawsze możliwa pod warunkiem włożenia odpowiedniej ilości pracy w kalibrację aparatury pomiarowej, to eliminacja błędu typu B wymaga wykonania pomiarów różnych wzorców, przygotowywanych różnymi metodami, lub datowania próbek o znanym wieku. Na marginesie należy zauważyć, że dopiero spełnienie pierwszego warunku gwarantuje uzyskanie poprawnej odpowiedzi na pytanie o istnienie i ewentualnie wielkość błędu typu B. Ze względu na znaczenie tego problemu w Laboratorium ^{14}C w Gliwicach przyjęto za podstawową zasadę prowadzenie systematycznej kontroli międzylaboratoryjnej wykonywanych datowań. Wyniki uzyskane do roku 1980 przedstawiono w tabeli IV (por. M. F. Pazdur i in. 1980).

Pomiary porównawcze objęły próbki drewna, węgla drzewnych i zwęglonych ziaren oraz torfu, a więc najbardziej typowe (poza kośćmi) materiały spotykane przy datowaniu stanowisk archeologicznych. Zaproszone do współpracy laboratoria radiowęglowe reprezentują wszystkie stosowane metody detekcji izotopu ^{14}C oprócz techniki ciekłych scyntylatorów. I tak laboratorium Uniwersytetu w Groningen (podobnie jak laboratorium gliwickie) stosuje metodę liczników proporcjonalnych wypełnionych dwutlenkiem węgla, laboratorium w Hanowerze licznik proporcjonalny wypełniony acetylenem, w Łodzi licznik proporcjonalny wypełniony metanem, a laboratorium Uniwersytetu w Michigan metodę licznika Geigera—Müllera, wypełnionego mieszaniną dwutlenku węgla i dwusiarczku węgla. W najbliższym czasie oczekiwane są wyniki porównawcze wykonane metodą scyntylacyjną w laboratorium radiowęglowym Australian National University kierowanym przez H. A. Polacha. Wyniki zamieszczone w tabeli IV wykazują dobrą zgodność dat uzyskanych w różnych laboratoriach, co przy różnorodności wykorzystanych próbek organicznych oraz różnorodności metod pomiarowych stanowi

Tabela IV. Wyniki międzylaboratoryjnej kontroli datowań

Datowana substancja	Wyniki datowań w Gliwicach		Wyniki datowań w innych laboratoriach	
	nr lab.	wiek B.P.	nr lab.	wiek B.P.
Drewno	Gd-558	11940±120	Hv-6958	11850±110
„	Gd-1003	11685±105	—	—
„	Gd-559	9805±105	Hv-6960	9915±95
Węgle drzewne	Gd-567	3190±45	GrN-5250	3225±35
„	Gd-1044	8870±95	R-5590	9105±105
Zwęglone ziarna	Gd-574	4720±55	GrN-5045	4710±40
„	—	—	M-1846	4860±200
„	—	—	Lod-1	4670±380
„	Gd-560	685±55	Hv-9105	1230±65
Torf	Gd-548	9865±105	Hv-9105	9855±315
„	Gd-541	11190±175	GrN-8890	10710±150

Oznaczenia: Hv — Hannover, GrN — Groningen, M — Michigan, R — Lower Hutt, Lod — Łódź.

wystarczający argument na potwierdzenie hipotezy o braku błędu systematycznego. Dodatkowym potwierdzeniem i uzupełnieniem przytoczonych danych są wyniki wykonanych ostatnio pomiarów porównawczych wzorca NBS Oxalic Acid oraz wtórnego wzorca opracowanego i dostarczonego przez H. A. Polacha (tzn. ANU Sucrose Secondary Radiocarbon Dating Standard; Polach 1979; Tans, Mook 1979).

2. BŁĘDY WYNIKAJĄCE Z UPROSZCZONEGO CHARAKTERU PODSTAWOWYCH ZAŁOŻEŃ CHRONOMETRII RADIOWĘGLOWEJ

Podstawowe założenia chronometrii radiowęglowej wraz z definicją konwencjonalnej radiowęglowej skali czasu omówione zostały szczegółowo w rozdz. I. Wraz ze wzrostem dokładności wykonywanych pomiarów wieku oraz rozwojem systematycznie prowadzonych badań nad podstawami chronometrii radiowęglowej okazało się, że założenia te są słuszne jedynie w przybliżeniu. Odstępstwa od założeń leżących u podstaw metody ^{14}C mają różny charakter i różne konsekwencje przy interpretacji wyników datowania radiowęglowego. Poniżej przedstawione zostanie omówienie poszczególnych efektów, ich przyczyn i konsekwencji dla „użytkowników” datowań oraz możliwości eliminacji związanych z nimi błędów.

a. Okres połowicznego zaniku izotopu ^{14}C

Okres połowicznego zaniku $T_{1/2}$ jest podstawowym parametrem charakteryzującym własności izotopu promieniotwórczego. Wartość $T_{1/2}$ jest równa czasowi, w jakim rozpada się połowa początkowej liczby atomów izotopu zawartego w preparacie promieniotwórczym. Dokładna znajomość poprawnej wartości $T_{1/2}$ jest niezbędna do wykorzystania izotopu w celach chronometrycznych — można w uproszczeniu powiedzieć, że wartość $T_{1/2}$ wyznacza podstawową jednostkę czasową na-

turalnego „zegara”, jakim jest izotop promieniotwórczy. W latach czterdziestych Libby wraz ze współpracownikami wykonał pierwsze dokładne pomiary okresu połowicznego zaniku izotopu ^{14}C ; pomiary takie podjęto i wykonano niezależnie również w kilku innych laboratoriach. Wykorzystując te wyniki, Libby wyznaczył wartość średnią, wynoszącą $T_{1/2} = 5568 \pm 30$ lat (Libby 1955), która została następnie powszechnie zaakceptowana jako podstawowa wartość przy obliczaniu wieku radiowęglowego.

Pomiary, na których oparł się Libby przy wyznaczeniu $T_{1/2}$, budziły od początku poważne zastrzeżenia co do ich poprawności. Po wieloletnich badaniach i udoskonaleniu aparatury, w latach 1960–1962 wykonana została seria kilku powtórnych pomiarów. Dały one zgodne z sobą wartości, lecz znacznie odbiegające od „wartości Libby’ego”, średnia wartość $T_{1/2}$ z tych pomiarów wynosiła 5730 ± 40 lat. Podczas obrad V Międzynarodowej Konferencji Chronometrii Radiowęglowej w Cambridge w 1962 r. przeprowadzono szczegółową dyskusję przedstawionych wyników, uznając nowsze pomiary za poprawne. W celu zachowania jednolitości publikowanych wyników datowań przyjęto konwencję, w myśl której daty radiowęglowe nadal powinny być obliczane wg wzoru (3), czyli przy użyciu „wartości Libby’ego”. Przyjęcie takiej konwencji wiąże się oczywiście z zaakceptowaniem systematycznego błędu wszystkich dat radiowęglowych, polegającego na ich заниzeniu o 3%. Wyeliminowanie tego błędu jest proste; polega ono na pomnożeniu wieku radiowęglowego, wyrażonego w latach przed 1950 r. n. e. (w skali B. P.), przez liczbę 1,03, przy czym wartość błędu laboratoryjnego ΔT nie ulega zmianie. W opinii autorów wprowadzanie tej poprawki mija się z celem z uwagi na istnienie innych znacznie większych poprawek wynikających z uwzględnienia zmian koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości. Opublikowane dotychczas tabele i wykresy korekcyjne zostały opracowane w taki sposób, że można z nich odczytać bezpośrednio wiek wyrażony w skali „astronomicznej” (por. rozdz. III).

b. Frakcjonowanie izotopowe

Różnice składu izotopowego węgla w różnych substancjach organicznych wykryto jeszcze przed powstaniem chronometrii radiowęglowej. Jednym z powodów występowania tych różnic jest zjawisko frakcjonowania izotopowego, polegające na zmianie składu izotopowego produktów reakcji chemicznej w stosunku do składu izotopowego w substancjach wyjściowych. Amerykański chemik Craig był pierwszym uczonym, który zwrócił uwagę na znaczenie zjawiska frakcjonowania izotopowego jako źródła błędów w chronometrii radiowęglowej i opracował zasady wyznaczania poprawek eliminujących błędy tego rodzaju. Wyeliminowanie błędów wywoły-

wanych zjawiskiem frakcjonowania izotopowego wymaga wyznaczenia tzw. współczynnika frakcjonowania, oznaczonego symbolem $\delta^{13}\text{C}$, który zdefiniowany jest jako wyrażona w promilach różnica pomiędzy względną zawartością izotopu ^{13}C w badanej próbce i w próbce wzorcowej, czyli

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{R - R_0}{R_0} \cdot 1000\text{‰}, \quad (10)$$

gdzie R = liczba atomów ^{13}C w próbce badanej : liczba atomów ^{12}C w próbce badanej, a R_0 = liczba atomów ^{13}C w próbce wzorcowej : liczba atomów ^{12}C w próbce wzorcowej.

W swych podstawowych dla metody ^{14}C pracach Craig (1953; 1957) wykazał, że zmiana względnej koncentracji izotopu ^{14}C powodowana zjawiskiem frakcjonowania izotopowego jest dwukrotnie większa niż izotopu ^{13}C . Za wzorzec podstawowy przy wyznaczaniu wartości współczynnika $\delta^{13}\text{C}$ przyjęto muszle belemnitów (*Belemnites americana*) z formacji Peedee w Płd. Karolinie, (tzw. standard PDB).

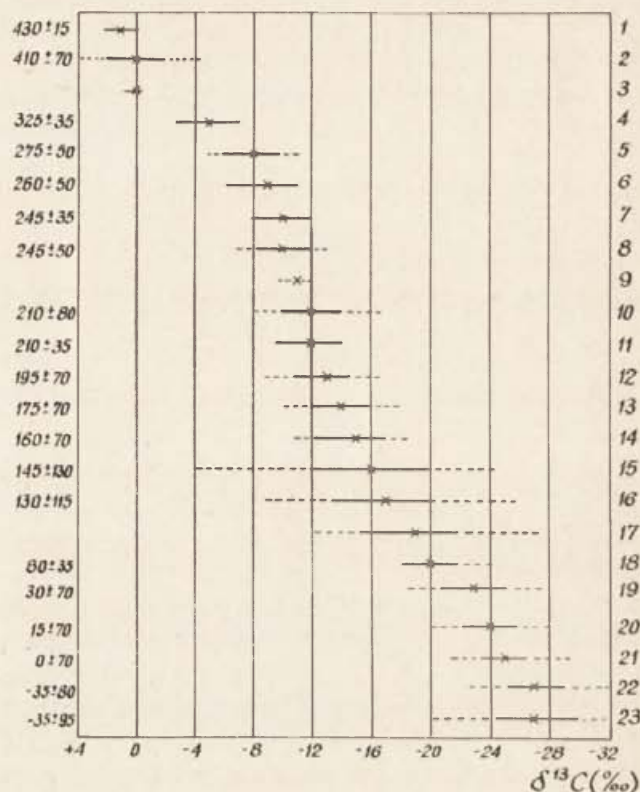
Tabela V. Wartości współczynników frakcjonowania izotopowego $\delta^{13}\text{C}$ niektórych substancji organicznych względem standardu PDB (Craig 1957)

Substancja	Wartość $\delta^{13}\text{C}$ (‰)
Atmosferyczny CO_2	-6,3
Węgiel kamienny	-25
Rośliny lądowe	
a) cykl Calvina	-25
b) cykl Hatcha-Slacka	-13
c) cykl CAM	-17
Kwaśne węglany	-17 do +3
Muszle morskie	-2 do +3
Rośliny morskie	-8 do -17
Rośliny słodkowodne	-8 do -24

W tabeli V przedstawiono wartości $\delta^{13}\text{C}$ niektórych najważniejszych grup substancji zawierających węgiel. Na uwagę zasługuje fakt istnienia kilku grup wartości $\delta^{13}\text{C}$ w roślinach lądowych związanych z głównymi typami procesu fotosyntezy (Olsson, Osadebe 1974). Eliminowanie błędów wywołanych zjawiskiem frakcjonowania izotopowego polega na wyznaczeniu wartości $\delta^{13}\text{C}$ za pomocą spektrometru masowego w niewielkiej porcji CO_2 pochodzącego ze spalanej próbki i wyliczeniu odpowiedniej poprawki do zmierzonej w laboratorium radiowęglowym szybkości zliczeń izotopu ^{14}C . Pomiar współczynnika $\delta^{13}\text{C}$ jest stosunkowo szybki i prosty, jednak bardzo duży koszt urządzenia (spektrometru masowego) sprawia, że tylko nieliczne laboratoria radiowęglowe mają możliwość wyznaczania poprawek na $\delta^{13}\text{C}$ do wszystkich datowanych próbek. Większość, w tym również laboratorium gliwickie, stosuje korygowanie dat radiowęglowych ze względu na frakcjonowanie izotopowe tylko

nielicznych próbek, zlecając wykonanie oznaczeń współczynnika $\delta^{13}\text{C}$ innym instytucjom naukowym.

Wielkości błędów wywołanych frakcjonowaniem izotopów węgla są różne w różnych rodzajach próbek, są one zilustrowane na ryc. 5 (Polach 1976; Stuiver,



Ryc. 5. Wartości współczynnika frakcjonowania izotopowego różnych substancji organicznych oraz związane z nimi typowe wartości błędów wieku radiowęglowego

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 - sukulentny (kaktus, ananas itp.); 17 - wzorzec NBS Oxalic Acid; 18 - kolagen (kości), celuloza; 19 - ziarna (pszenica, ryż, owies itd.); 20 - drewno kopalne; 21 - drewno współczesne; 22 - liście drzew; 23 - torfy, humus.

Value of the coefficient of isotopic fractionation from various organic substances and connected typical values of radiocarbon ageerror

1 - HCO_3 dissolved in sea water; 2 - CO_3 dissolved in sea water; 3 - PDB standard; 4 - CO_2 contained in soil; 5 - speleothems; 6 - atmospheric CO_2 ; 7 - apatite (bones); 8 - millet and maize grains; 9 - ANU Sucrose standard; 10 - submarine plants; 11 - HCO_3 dissolved in inland waters; 12 - desert zone grass, papyrus; 13 - straw, flax; 14 - sea organisms; 15 - freshwater plants (submerged); 16 - succulent plants (cactus, pineapple, etc.); 17 - Oxalic Acid NBS standard; 18 - collagen (bones), cellulose; 19 - grains (wheat, rice, oats, etc.); 20 - fossil wood; 21 - contemporary wood; 22 - tree leaves; 23 - peats, humus

According to Polach 1976

Polach 1977). Wartości średnie błędów zawierają się w granicach od -35 lat (torfy) do +420 lat (muszle mięczaków morskich). Poszczególne grupy próbek używanych do wyznaczania wieku osadów czy stanowisk kulturowych wykazują przy tym niekiedy znaczny rozrzut wartości $\delta^{13}\text{C}$ w indywidualnych próbkach, a co

za tym idzie — duże zróżnicowanie możliwych błędów. Z przytoczonego na ryc. 5 zestawienia H. A. Polacha (1976) oraz z zestawień innych autorów wynika np., że w próbkach drewna można spodziewać się błędów o wartościach od -55 lat do $+85$ lat, a przy różnego rodzaju torfach nawet od -120 lat do $+60$ lat.

Błędy wywołane frakcjonowaniem izotopowym mogą być całkowicie wyeliminowane, warunkiem jednak jest wykonanie uzupełniającego pomiaru ^{13}C w CO_2 otrzymanym z próbki. W niektórych wypadkach można je prawie całkowicie usunąć, korzystając z zestawień wartości ^{13}C , np. przy muszlach mięczaków morskich (Goslar 1981).

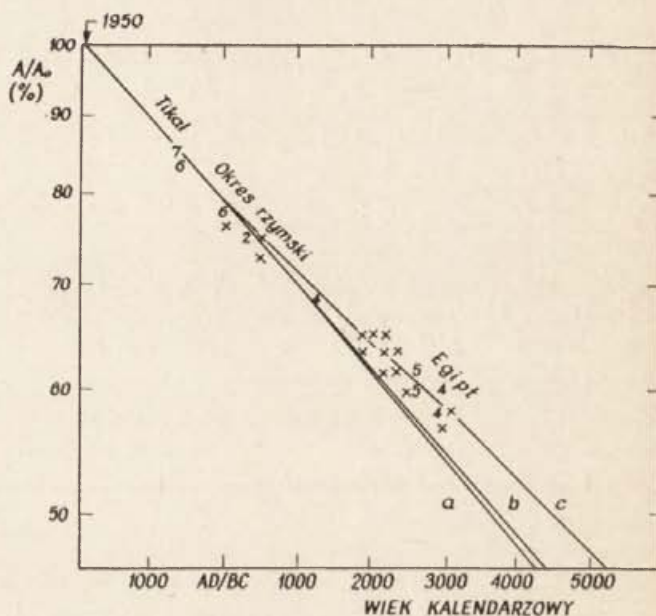
c. Długookresowe zmiany koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości

Hipoteza o niezmiennym poziomie koncentracji izotopu ^{14}C w materii żywej w czasie ostatnich kilkadziesiąt tysięcy lat należy do podstawowych założeń chronometrii radiowęglowej. Została ona sprawdzona przez Libby'ego i współpracowników w okresie tworzenia zrębów metody ^{14}C na podstawie pomiarów koncentracji tego izotopu w kilkunastu próbkach o znanym wieku. Pomiaru te, wykonane z niewielką dokładnością (błąd laboratoryjny wyznaczenia wieku bezwzględnego wynosił ok. 10%), przy próbkach z okresu ostatnich 5000 lat (Arnold, Libby 1949) doprowadziły do wniosku, że znane daty historyczne w granicach błędu laboratoryjnego pokrywają się z wartościami wieku wyliczonego na podstawie zmierzonej zawartości izotopu ^{14}C w próbkach. Jak stwierdza sam Libby w swych wspomnieniach (1967, 17), metoda radiowęglowa przeszła wtedy pomysłnie najważniejszy z egzaminów.

W latach późniejszych wraz z wprowadzeniem nowych, znacznie dokładniejszych metod pomiaru koncentracji izotopu ^{14}C za pomocą liczników proporcjonalnych pojawiły się pierwsze podejrzenia, iż wymienione założenie nie jest dokładnie spełnione. Około roku 1960 wykonano szereg dokładnych datowań próbek pochodzących z obiektów o dobrze określonym wieku historycznym. Doprowadziło to do wniosku, że daty radiowęglowe próbek pochodzących z okresu panowania wczesnych dynastii w Egipcie (od III do XII dynastii) są młodsze od dat historycznych o 400–700 lat (Damon, Long 1962). Wyniki pomiarów wykonanych przez Damona i Longa wraz z wcześniejszymi datami Arnolda i Libby'go przedstawiono na ryc. 6. Jak można łatwo zauważyć, dobra zgodność z przewidywaniami występuje w pomiarach próbek młodszych od ok. 2500 B. P., natomiast przy próbkach z okresu dynastycznego widoczna jest istotna rozbieżność, niezależnie od tego, czy do porównania używa się „wartości Libby'ego” (linia a na ryc. 6), czy wartości poprawnej, równej 5730 lat (linia b).

Zasadniczy postęp w badaniach zmian koncentracji

izotopu ^{14}C w przeszłości oraz ich znaczenia dla chronometrii radiowęglowej dokonał się w latach sześćdziesiątych dzięki pracom C. W. Fergusona (1969; 1970) z Laboratorium Dendrochronologii Uniwersytetu w Ari-



Ryc. 6. Wyniki datowań metodą ^{14}C próbek o znanym wieku. Cyfry na rysunku oznaczają liczby datowanych równoczesnych próbek

a — zależność przewidywana prawem zaniku promieniotwórczego, gdy czas połowicznego zaniku wynosi 5568 lat; b — ta sama zależność przy poprawnej wartości $T_{1/2} = 5730$ lat; c — uproszczona zależność między wiekiem rzeczywistym a aktywnością ^{14}C w próbce z uwzględnieniem zmian koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości.

Results of dating with the ^{14}C method of samples of a known age.

Figures signify numbers of simultaneously dated samples; a — dependence due to the law of radioactive decay for a half-life time of 5568 years; b — the same dependence for the correct value $T_{1/2} = 5730$ years; c — simplified dependence between real age and ^{14}C activity in a sample taking into account changes of ^{14}C concentration in the past.

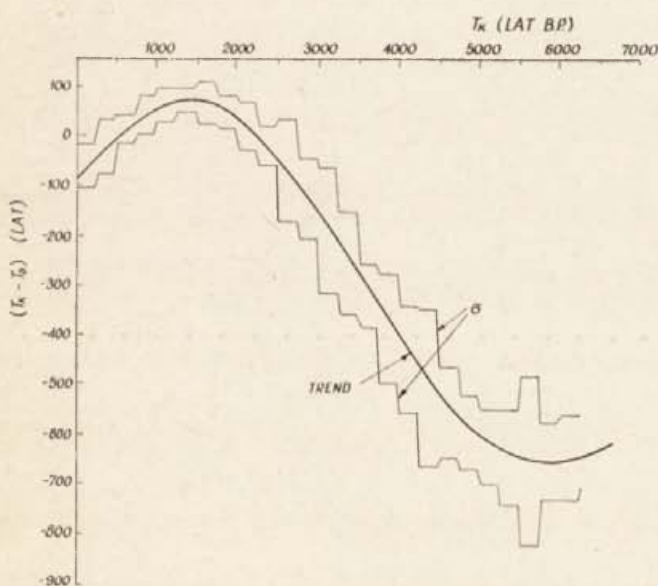
According to Damon, Lerman, Long 1978

zonie. Zastługą Fergusona jest opracowanie sekwencji datowanych dendrochronologicznie próbek pierścieni drzewnych z pni długowiecznych sosen gatunku *Pinus aristata*, sięgającej blisko 7500 lat wstecz (Ferguson 1970). W laboratoriach radiowęglowych uniwersytetów w La Jolla (Kalifornia), Tucson (Arizona) oraz Filadelfii (Pensylwania) wykonano pomiary wieku radiowęglowego ponad pięciuset próbek. Badania te doprowadziły do opracowania pierwszych wersji tabel i wykresów korekcyjnych, pozwalających na częściowe eliminowanie błędów wywoływanych odstępstwami od założenia o stałości koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości.

Dokonaniem lat sześćdziesiątych w zakresie badania zmian koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości oraz implikacjom archeologicznym i geologicznym tych zjawisk poświęcone było XII Sympozjum Noblowskie w Uppsali w 1970 r. (Olsson 1970; Damon 1970). W latach sie-

demdziesiątych kontynuowano prace doświadczalne, opracowano również wiele wersji kalibracji radiowęglowej skali czasu ostatnich 7 tysięcy lat. Dokładne omówienie zagadnień korygowania dat radiowęglowych, przydatności poszczególnych wersji opracowanych przez różnych autorów, poprawności dat skorygowanych oraz aktualnego stanu i perspektyw badań zawarte jest w rozdziale III.

Ze względu na trwające nadal intensywne badania zmian koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości nie jest możliwe w chwili obecnej ostateczne i autorytatywne podsumowanie tego tematu. Niemniej jednak można stwierdzić, że istnieje zgodność co do zasadniczego trendu zmian koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości i przybliżonych wartości wynikających stąd poprawek do konwencjonalnych dat radiowęglowych. Dobrą ilustracją tego trendu jest krzywa korekcyjna opracowana przez Damona i współpracowników (Damon, Long, Wallick 1972), przedstawiona w uproszczeniu na ryc. 7. Z ana-



Ryc. 7. Różnice między konwencjonalnym wiekiem radiowęglowym (T_K) a wiekiem wyznaczonym metodami dendrochronologicznymi (T_D) w zależności od zmierzonego wieku radiowęglowego z okresu ostatnich 7000 lat.

Differences between the conventional radiocarbon age (T_K) and the age determined by dendrochronological methods (T_D) depending on the radiocarbon age for the last 7000 years

According to Damon, Lerman, Long 1978

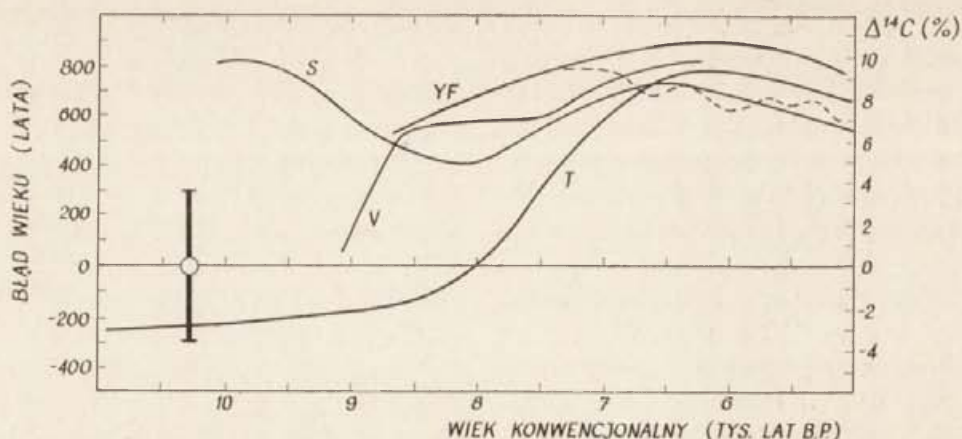
lizej tej krzywej wynika, że daty konwencjonalne z okresu 1300 A. D. do czasów współczesnych oraz daty starsze niż 2000 B. P. są zaniżone względem dat rzeczywistych (astronomicznych), przy czym różnica według przewidywań Damona i współpracowników może przekraczać 700 lat przy wieku próbek ok. 5500 B. P. Natomiast daty konwencjonalne z przedziału 1–1300 A. D. są starsze niż daty rzeczywiste, różnice nie przekraczają tu

100 lat. Jak ilustruje krzywa c na ryc. 6, po uwzględnieniu poprawek dendrochronologicznych uzyskuje się dobrą zgodność wyników datowań próbek o znanym wieku (zwłaszcza z okresu dynastycznego).

Omówione powyżej wyniki badań dotyczących zmian koncentracji izotopu ^{14}C w przyrodzie i wynikających stąd błędów, a raczej poprawek do konwencjonalnych dat radiowęglowych, obejmują przedział ostatnich 7–8 tysięcy lat. Pozostaje natomiast otwarty problem występowania i wielkości tego efektu w przedziale czasowym wykraczającym poza zakres opracowanych dotychczas skal dendrochronologicznych, czyli w okresie od ok. 8 do 50 tys. lat B. P. Istnieją pewne nadzieje na dalsze wydłużenie w przeszłość skal dendrochronologicznych, jednak realizacja tych idei jest, jak się wydaje, bardzo daleka. O wielkości i rodzaju zmian koncentracji izotopu ^{14}C w przedziale czasu wykraczającym poza zakres skal dendrochronologicznych można wnioskować w dwojaki sposób: po pierwsze — na podstawie porównywania wyników datowania różnymi metodami fizykochemicznymi próbek synchronicznych z próbkami organicznymi datowanymi metodą ^{14}C , i po drugie — na drodze konstruowania modeli matematycznych opisujących procesy produkcji oraz obiegu węgla w przyrodzie, modeli wiążących z sobą zjawiska astronomiczne, geofizyczne, klimatyczne itd.

Badaniom modeli matematycznych opisujących obieg węgla w przyrodzie poświęca się w ostatnich latach dużo uwagi, głównie ze względu na zaburzenie równowagi ekologicznej, jednak stosunkowo nieliczne opracowania poświęcone są ocenie zmian izotopu ^{14}C w przedziale czasu wykraczającym poza 8000 lat B. P. Z rozważań modelowych Yanga i Fairhalla (1972) wynika, że w okresie od 8 do 11 tys. lat B. P. daty radiowęglowe winny być postarzone względem dat rzeczywistych, ale o wielkości błędu niewiele można wnioskować. O wiele bardziej precyzyjnych informacji dostarcza porównanie dat radiowęglowych z datowaniami bezwzględными, wykonanymi innymi metodami. Do porównania wykorzystane są wyniki datowań uzyskanych metodą termoluminescencji, uranowo-torową, paleomagnetyczną oraz w przedziale 8–12 tysięcy lat B. P. — metodą warwową.

Stuiver (1970) i Vogel (1980), porównując chronologię warwową z wynikami datowań metodą ^{14}C , konkludują, że w przedziale 8–12 tysięcy lat B. P. konwencjonalne daty radiowęglowe odbiegają od dat rzeczywistych o nie więcej niż 800 lat (ryc. 8). Porównując daty radiowęglowe z przedziału od 8 do 32 tysięcy lat B. P. z datami uranowo-torowymi osadów jeziornych, datami termoluminescencyjnymi próbek bazaltu oraz z datami paleomagnetycznymi, Stuiver (1978) dochodzi do wniosku, że rozbieżności między chronologią radiowęglową a chronologią rzeczywistą w tym przedziale czasu nie przekraczają 2 tysięcy lat (ryc. 9). Do nieco innych konkluzji dochodzą Barbetti i Flude (1979) na podstawie



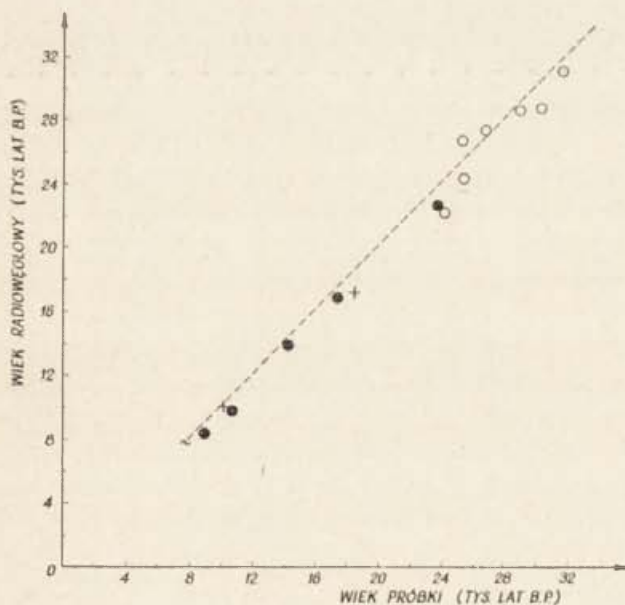
Ryc. 8. Błędy konwencjonalnych dat radiowęglowych w przedziale wieku od 5000 do 11000 lat B.P.

T – wg Taubera (1979); V – wg Vogela (1980); S – wg Stuivera (1978); YF – wg Yanga i Fairhalla (1972); linia przerywana – fragment krzywej kalibracyjnej Suessa (1970).

Errors of conventional radiocarbon ages between 5000 B.P. to 11,000 B.P.

T – according to Tauber (1979), V – according to Vogel (1980); S – according to Stuiver (1978), YF – according to Yang and Fairhall (1972); broken line – fragment of Suess's (1970) calibration curve

porównania datowań radiowęglowych z datowaniami uranowo-torowymi i ich korelacji z wynikami pomiarów ziemskiego pola magnetycznego w okresie od 10 do 50 tysięcy lat B. P. Oszacowane przez tych autorów błędy konwencjonalnych dat radiowęglowych zestawiono w tabeli VI.



Ryc. 9. Porównanie konwencjonalnych dat radiowęglowych z wynikami datowań metodą uranowo-torową (●), termoluminescencyjną (x) oraz magnetyczną (●) w przedziale czasu od 8 do 32 tysięcy lat B.P.

A comparison of conventional radiocarbon ages with results obtained by U/Th (●), thermoluminescence (x) and palaeomagnetic dating (●) within the period of time from 8 to 32 thousand years B.P.

According to Stuiver 1978

Tabela VI. Przewidywane błędy konwencjonalnej radiowęglowej skali czasu wywołane długookresowymi zmianami koncentracji izotopu ^{14}C w okresie paleolitu i mezolitu

Wiek radiowęglowy lat B.P.	Przewidywany błąd maksymalny
Ponad 50000	nieokreślony
Ok. 50000	–5500 lat
Ok. 40000	–5500 lat
Ok. 32000	ok. –4500 lat
31000–28000	od +400 do +1100 lat
Ok. 23000	–5500 lat
19000–17000	–5500 lat
12000–10000	od –1000 do +500 lat

d. Krótkookresowe fluktuacje koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości

W wyniku wieloletnich badań i dyskusji został udokumentowany i powszechnie zaakceptowany główny trend długookresowych zmian koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości, przedstawiony na ryc. 7. Kontrowersje dotyczą obecnie takich szczegółów, jak istnienie i znaczenie krótkotrwałych zmian koncentracji izotopu ^{14}C tzw. *medium-term variations* i *short-term variations*, ich okresowości, dokładności konwersji konwencjonalnych dat radiowęglowych na lata astronomiczne i jej dokładności, wpływu efektów lokalnych itd. Problemy te mimo ich pozornej peryferyjności warunkują ostateczną dokładność chronometrii radiowęglowej, przynajmniej w odniesieniu do najbardziej interesującego przedziału czasu obejmującego neolit oraz epoki brązu i żelaza.

W literaturze fachowej rozróżnia się dwa zasadniczo odmienne typy zmian krótkotrwałych. Pierwszy typ to tzw. zmiany wiekowe, określane również terminem „efekt de Vriesa” (Damon, Long 1962), w języku angielskim

skim zaś *medium-term variations*, drugi typ to tzw. zmiany krótkookresowe. Pierwsze badania zmian wiekowych przeprowadzili Münnich (1957) i de Vries (1958), którzy stwierdzili występowanie odchyłeń zawartości izotopu ^{14}C w atmosferze, wynoszących około 1% wartości średniej, przy czym maksima występowały w latach 1500 i 1700 A. D., minima zaś w latach 1600 i 1800 A. D. De Vries wysunął koncepcję klimatycznego pochodzenia tych zmian i zaproponował uwzględnianie błędów dat radiowęglowych wywołanego tym efektem poprzez odpowiednie powiększenie błędów laboratoryjnego. Jak obecnie wiadomo, „zmiany wiekowe” występują w przedziałach czasowych wynoszących od kilkudziesięciu do kilkuset lat i mają amplitudę wielkości kilku procent, co równoznaczne jest z powstawaniem odchyłeń wieku radiowęglowego od wieku rzeczywistego, sięgających kilkuset lat. Zasadnicze znaczenie „zmian wiekowych” z punktu widzenia dokładności dat radiowęglowych polega na tym, iż w niektórych przedziałach czasu uniemożliwiają one dokonanie jednoznacznej konwersji dat konwencjonalnych na daty kalendarzowe. Problem ten będzie szerzej analizowany w rozdziale III przy okazji omawiania problemu kalibracji radiowęglowej skali czasu.

Pod pojęciem „zmian krótkookresowych” rozumie się przede wszystkim jedenastoletni cykl zmian szybkości produkcji izotopu ^{14}C , związany z cyklem aktywności Słońca. Z pomiarów wykonanych przez Baxtera i współpracowników wynika, że amplituda tych prawie dokładnie sinusoidalnych oscylacji wynosi około 1,5% średniej aktywności izotopu ^{14}C (Baxter, Walton 1971; Baxter, Farmer 1973; Farmer, Baxter 1972). Pomiarów wykonanych w innych laboratoriach świadczą o istnieniu quasisinusoidalnych zmian, lecz o znacznie mniejszej amplitudzie, wynoszącej 0,3–0,5% (Damon, Long, Wallick 1973a, 1973b; Lavrukhina, Alexeev 1977; Stuiver 1978). Cykl ten ma istotne znaczenie przy datowaniu materiałów „krótkożyłowych”, takich jak nasiona zbóż, wyroby z lnu i konopi itp.

Przyjmując hipotezę o istnieniu 11-letniego cyklu zmian koncentracji izotopu ^{14}C oraz jej konsekwencje sformułowane przez M. S. Baxtera i A. Waltona (1971, 125), można scharakteryzować maksymalne błędy, spodziewane przy datowaniu próbek materiałów „krótkożyłowych” w następujący sposób: średnio na 10 datowanych próbek w dwóch wypadkach popełniony zostanie błąd wynoszący około 80 lat, przy czym raz będzie to wiek postarzony, a raz odmłodzony, w dwóch wypadkach błąd będzie zerowy, a w pozostałych sześciu będzie zawierał się w granicach od +60 lat do –60 lat. Wspomniane pomiary Damona i współpracowników oraz Stuivera (1978), jak również wyniki obliczeń modelowych, pozwalają przypuszczać, że wpływ 11-letniego cyklu zmian aktywności słonecznej nie jest aż tak duży i że związana z nim nieokreśloność wieku przy datowa-

niu próbek jednorocznych lub dwuletnich nie powinna przekraczać 20–25 lat (Lazear, Damon, Sternberg 1980).

e. Różnice początkowej koncentracji izotopu ^{14}C

Podstawowe założenie chronometrii radiowęglowej, mówiące o jednakowej koncentracji izotopu ^{14}C we wszystkich organizmach żyjących, zostało przez Libby'ego sprawdzone jeszcze w początkowej fazie rozwoju metody z zadowalającą jak na ówczesne czasy dokładnością wynoszącą około 5% (Anderson, Libby 1951). Ponieważ zmiana koncentracji izotopu ^{14}C o 1% odpowiada zmianie zmierzonego wieku radiowęglowego o blisko 80 lat, wynik uzyskany przez Andersona i Libby'ego oznaczał, że ewentualne błędy wywołane odstępstwami od powyższego założenia nie przekraczają 400 lat.

Ze względu na wagę założenia o jednakowym poziomie koncentracji izotopu ^{14}C w żyjącej biosferze badania zapoczątkowane przez Andersona i Libby'ego były wielokrotnie powtarzane z coraz większą precyzją. Obecny stan wiedzy w tym zakresie można uznać za zadowalający — stwierdzono, że odstępstwa od powyższego nie przekraczają 0,5%, przy czym występuje systematyczna różnica między koncentracjami izotopu ^{14}C na półkulach północnej i południowej wynosząca 0,5%; powoduje ona, że przy datowaniu równoczesnych próbek organicznych wiek próbki pochodzącej z południowej półkuli będzie o 40 lat starszy niż wiek próbki z półkuli północnej (Lerman, Mook, Vogel 1970; Hangen 1967). Jedyne stwierdzone wyjątki wśród roślinności lądowej są przykłady zaniżonej koncentracji izotopu ^{14}C w roślinach rosnących w zasięgu bezpośredniego oddziaływania wyziewów wulkanicznych (Chatters, Crosby, Engstrand 1969; Saupe i in. 1980; Bruns i in. 1980), co powodować może niekiedy znaczne postarzenie wieku radiowęglowego datowanych próbek. Przypadki występowania błędów tego typu przy datowaniu stanowisk archeologicznych są jednak stosunkowo rzadkie i, jak się wydaje, łatwe do wykrycia. Inne sporadyczne wypadki występowania efektów lokalnych opisane są przez Olsson (1979a) i Taubera (1979). Jedyne opisane w literaturze przykłady wystąpienia tego efektu jest postarzenie o blisko 1000 lat niektórych dat radiowęglowych ze stanowiska Akrotiri na greckiej wyspie Thera (Michael 1978; Weinstein, Betancourt 1978).

Zupełnie odmienna sytuacja występuje przy datowaniu wszelkich substancji, w których węgiel zawarty jest pod postacią węglanu. Dotyczy to takich substancji jak węglanowe osady jeziorne, nacieki jaskiniowe, muszle mięczaków czy zaprawa wapienna z budowli murowanych.

Datowanie węglanowych osadów jeziornych jest rzadko wykorzystywane na potrzeby badań archeologicznych i nie będzie tu szczegółowo omawiane. Proble-

mowi błędów występujących przy datowaniu tych osadów oraz roślinności podwodnej poświęcono jednak stosunkowo dużo uwagi w związku z koniecznością datowania takich próbek do badań geologicznych i paleolimnologicznych (M. F. Pazdur, A. Pazdur 1980; Donner, Jungner, Vasari 1971; Willkomm, Erlenkeuser 1970; Olsson 1974; 1979d). Wszystkie próbki osadów jeziornych wykazują błąd systematyczny, nazywany „wiekiem pozornym”. Najczęściej spotykane jest postarzenie wieku w granicach od 600 do 1300 lat (Willkomm, Erlenkeuser 1970), lecz niekiedy może ono osiągać kilkanaście tysięcy lat (próbki współczesne, czyli o „zerowym wieku”, ze stanowiska Montezuma Well w stanie Arizona miały daty postarzone o 16 i 25 tysięcy lat; Damon, Haynes, Long 1964; Haynes, Damon, Grey 1966). Błędy wywołane zjawiskiem „wieku pozornego” można w zasadzie niekiedy wyeliminować, wymagane jest do tego wykonanie datowań większej liczby próbek (nie mniej niż 5, M. F. Pazdur 1982). Należy podkreślić, że datowanie jednej czy dwóch próbek nie daje praktycznie żadnej użytecznej informacji o rzeczywistym wieku.

Podobnego rodzaju trudności i błędy występują przy datowaniu metodą ^{14}C nacieków jaskiniowych. Pomimo że w niektórych laboratoriach opracowano metody pozwalające na korygowanie otrzymany dat radiowęglowych próbek stalagmitów i stalaktytów i prowadzone są systematyczne ich datowania, w opinii autorów uzyskiwane daty radiowęglowe muszą być traktowane z dużą dozą krytycyzmu.

Kolejnym rodzajem próbek wykazujących postarzenie wywołane zjawiskiem „wieku pozornego” są muszle mięczaków. W niektórych rejonach świata muszle takie są stosunkowo często spotykane na stanowiskach archeologicznych i stanowią potencjalny materiał do datowania metodą radiowęglową. Dokładność datowania muszli stanowi od lat jeden z kontrowersyjnych problemów chronometrii radiowęglowej, niemniej jednak, opierając się na krytycznej analizie dostępnych publikacji oraz wynikach badań wykonanych w laboratorium gliwickim (Goslar 1981), można sformułować stosunkowo ściśle wnioski określające wielkość błędów, jakie mogą tu wystąpić.

Podstawowym warunkiem, który musi być spełniony przy datowaniu muszli, jest poddanie zebranej próbki ekspertyzie malakologicznej w celu określenia składu gatunkowego. Do datowania nadają się jedynie próbki złożone z muszli mięczaków pochodzących z jednego siedliska (muszle słodkowodne, lądowe lub morskie), a pożądanym jest, aby próbka składała się z muszli należących do jednego gatunku. Uwzględnienie błędu wywołanego zjawiskiem „wieku pozornego” muszli morskich nie sprawia większych trudności. Dokonanie korekty sprowadza się do odjęcia od otrzymanej wartości wieku konwencjonalnego odpowiedniej poprawki oraz

do nieznacznego powiększenia błędu laboratoryjnego. Wartości poprawek zostały wyznaczone stosunkowo dokładnie dla wielu różnych rejonów świata, mieszczą się one w granicach mniej więcej od 400 do 750 lat, ich zestawienie zawiera cytowana wyżej praca Goslars (1981, 31–35).

Znacznie trudniejszym problemem jest ocena i ewentualne wyeliminowanie błędów przy datowaniu muszli lądowych i słodkowodnych. Wielkość błędu systematycznego może się tu zmieniać w bardzo szerokich granicach, od zera do kilkunastu tysięcy lat. Jedyną możliwością wyznaczenia i usunięcia błędu jest wykonanie pomiarów koncentracji izotopu ^{14}C w muszlach współcześnie żyjących mięczaków tego samego gatunku i żyjących w podobnym środowisku. Ze względu na skażenie środowiska wywołane próbnymi wybuchami jądrowymi i termojądrowymi postępowanie takie jest trudne i mało dokładne. Przy datowaniu próbek będących mieszaniną na przykład muszli lądowych i słodkowodnych nawet przybliżone wyznaczenie poprawki staje się niemożliwe.

Dotychczasowe datowania zaprawy murarskiej, podejmowane przez Baxtera i Waltona (1970a; 1970b), Delibrias i Labeyriego (1965), Stuivera i Smitha (1965), Folka i Valastro (1979) oraz innych, wykazały bardzo duży rozrzut błędów. Eliminacja ich wydaje się niemożliwa, a tym samym zaprawa murarska musi być uznana za nie nadającą się do datowania metodą radiowęglową.

f. *Zakłócenie środowiska naturalnego wywołane działalnością człowieka*

Destrukcyjny wpływ człowieka na środowisko naturalne zaczął się zaznaczać w połowie XIX wieku w postaci stopniowego obniżania koncentracji izotopu ^{14}C w atmosferze i biosferze, wywołanego wzrastającą emisją do atmosfery nieaktywnego (nie zawierającego atomów izotopu ^{14}C) dwutlenku węgla pochodzącego ze spalania węgla kamiennego i paliw płynnych. Proces ten, zwany w literaturze „efektem przemysłowym” lub „efektem Suessa”, doprowadził do spadku koncentracji izotopu ^{14}C wynoszącego w roku 1950 aż 2,5% (Suess 1955). Po tym roku rozpoczęły się znacznie gwałtowniejsze zmiany, wywołane wprowadzeniem do atmosfery olbrzymich ilości izotopu ^{14}C powstającego podczas wybuchów jądrowych i termojądrowych. Szacuje się, że łączna ilość izotopu ^{14}C wyprodukowanego podczas prób broni jądrowej i termojądrowej wynosi około 40 ton. Koncentracja izotopu ^{14}C w atmosferze wzrastała gwałtownie w latach 1955–1960, osiągając w 1962 r. wartość ponad dwukrotnie wyższą niż w okresie poprzedzającym epokę broni jądrowej. Od roku 1963 koncentracja ta stopniowo opadała, osiągając w 1980 roku wartość ok. 40% wyższą od wartości w środowisku nie zaburzonym. Oba wymienione procesy nie mają bez-

pośredniego wpływu na datowania metodą ^{14}C , gdyż zachodzą współcześnie. Wywierają jednak pośrednio wpływ na dokładność datowań, po pierwsze — uniemożliwiając bezpośrednie wyznaczanie poprawek na „wiek pozorny”, po drugie — zwiększając ryzyko zanieczyszczenia datowanych próbek, i wreszcie, po trzecie — utrudniając wytwarzanie i stosowanie wtórnych laboratoryjnych wzorców aktywności ^{14}C żyjącej biosfery.

3. BŁĘDY ZWIĄZANE Z INDYWIDUALNYMI WŁASNOŚCIAMI DATOWANYCH PRÓBEK

Czynniki zaliczane do tej grupy są najtrudniejsze do wykrycia i wyeliminowania ze względu na ogromną różnorodność spotykanych w praktyce substancji organicznych, ich zróżnicowaną podatność na warunki zalegania w osadzie, często niemożliwe do odtworzenia okoliczności, w jakich szczątki organiczne zostały zdeponowane w badanej warstwie, itd. W opinii autorów te właśnie przyczyny powstawania błędów są często niedoceniane, co prowadzi do nieuzasadnionego kwestionowania wiarygodności metody radiowęglowej. Całkowite wyeliminowanie tych błędów jest niemożliwe, ponieważ z reguły nie znamy przyczyn ich powstawania, a trudno jest przeprowadzać długotrwałe i pracochłonne badania struktury każdej datowanej próbki, jej składu chemicznego itd. Niemniej jednak błędy takie można, przynajmniej niekiedy, sprowadzić do zanedbywalnie małych wartości przez dobór odpowiedniego materiału do datowania i przestrzeganie pewnych podstawowych reguł postępowania. Nieodzownym warunkiem jest przy tym ścisła współpraca obu zainteresowanych stron, to znaczy archeologów i wykonawców datowań radiowęglowych.

a. Zanieczyszczenie próbek węglem obcego pochodzenia

Jedno z podstawowych założeń chronometrii radiowęglowej, warunkujących wykorzystanie wzoru (3) do wyznaczenia wieku szczątków organicznych, stwierdza, iż datowane szczątki muszą stanowić układ zamknięty ze względu na obieg węgla w przyrodzie. Chodzi o to, aby w pobranych próbkach szczątków organicznych od chwili obumarcia organizmu do pomiaru nie zachodziła wymiana węgla z otoczeniem, która powodowałaby dodatkową (poza rozpadem promieniotwórczym) zmianę koncentracji izotopu ^{14}C . Problemowi zanieczyszczeń próbek i metodom ich usuwania poświęcono w literaturze dużo uwagi, szczególnie w ostatnich latach (zob. np. Olson 1963; Ralph 1971, 11–16; Olsson 1974; 1979a, 13–19; 1979b; 1979c; Polach 1976, 281–286; A. Pazdur, M. F. Pazdur 1979).

Oddzielnie dyskutowanym zagadnieniem, również skupiającym duże zainteresowanie i od lat będącym

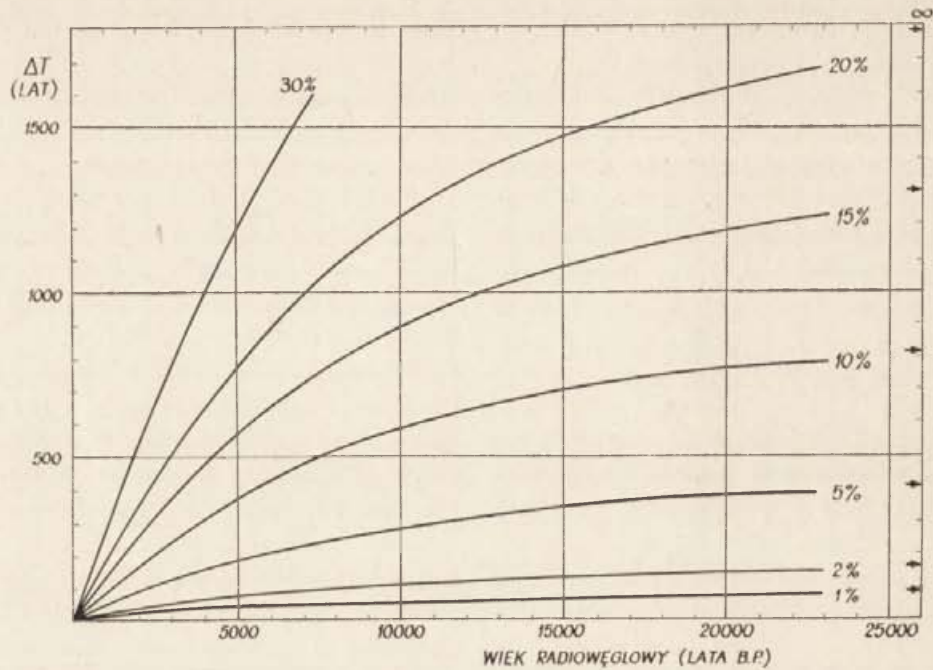
powodem licznych kontrowersji, jest dokładność datowania kości kopalnych i związane z tym problemy oddzielania zanieczyszczeń od zawartego w kościach kolagenu, będącego podstawową substancją do datowania radiowęglowego (Berger, Horney, Libby 1964; Olsson i in. 1974; Longin 1971; Taylor, Slota 1979; Tamers, Pearson 1965; Haynes 1967). Głównymi typami zanieczyszczeń są przerosty współczesnych korzeni, węglany oraz kwasy fulwowe, huminowe i inne substancje organiczne rozpuszczalne w wodzie.

Przy datowaniu próbek będących wytworami celowej działalności człowieka można niekiedy spotkać się z zanieczyszczeniami w postaci środków impregnacyjnych (M. F. Pazdur, A. Pazdur i in. 1979; Agogino 1968; Ho, Marcus, Berger 1969). Obecnie w większości laboratoriów radiowęglowych stosowane są standardowe metody usuwania typowych zanieczyszczeń, będące odmianami „metody AAA” (Tans, de Jong, Mook 1978), opracowanej i szczegółowo przebadanej w Groningen. Odmiana tej metody stosowana w laboratorium gliwickim została opisana w rozdziale I. Dotychczasowe doświadczenia wielu laboratoriów dowodzą, że metoda ta daje gwarancję pełnego usunięcia zanieczyszczeń z próbek węgla drzewnych, drewna i niektórych rodzajów torfu.

Wielkość błędów wywoływanych zanieczyszczeniami jest trudna do oszacowania, gdyż z reguły nie jest znany ani wiek samej próbki, ani wiek zanieczyszczenia, ani też procentowy udział domieszki obcego pochodzenia. Niemniej jednak dla zorientowania czytelników w skali efektów wywoływanych zanieczyszczeniami na ryc. 10 i 11 przedstawiono wykresy obrazujące wielkości błędów jako funkcje ilości domieszki obcego pochodzenia i różnicy wieku między materiałem próbki a obcą domieszką. Z wykresów tych wynika, że szczególnie duże efekty wywierają zanieczyszczenia materiałem młodszym niż sama próbka, a materiałem współczesnym w szczególności. Eliminowanie możliwości zanieczyszczenia próbki współczesnym węglem jest szczególnie ważne z uwagi na wspomnianą wyżej dużą aktywność izotopu ^{14}C wywoływaną wybuchami jądrowymi.

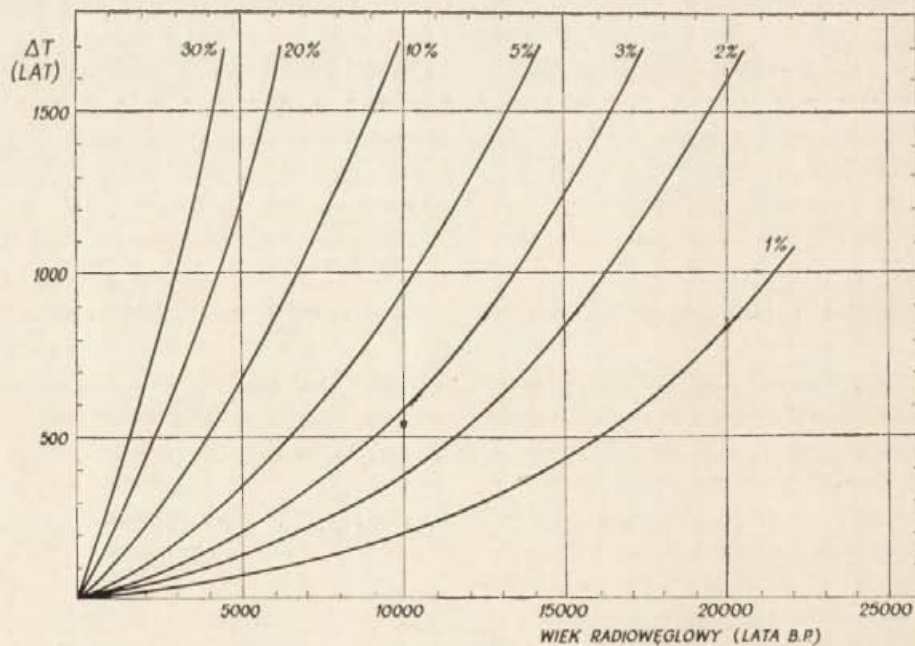
b. Wiek próbki i jej związek z datowanym zdarzeniem prahistorycznym

Jak wielokrotnie wspomniano wyżej, wiek radiowęglowy wyznaczony na podstawie pomiaru aktywności ^{14}C szczątków organicznych określa nam czas, jaki upłynął do chwili obecnej od momentu, gdy ustały czynności życiowe organizmu, z którego pochodzą datowane szczątki. W uproszczeniu mówi się, że wiek radiowęglowy jest to czas, jaki upłynął od obumarcia organizmu. Mówiąc o błędach datowania termin ten należy jednak uściślić, gdyż nie zawsze ustanie czynności życiowych równoczesne jest z obumarciem organizmu jako całości.



Ryc. 10. Błąd wieku wywołany domieszką materiału organicznego starszego niż próbka w funkcji różnicy wieku między próbką a domieszką przy różnych procentowych zawartościach zanieczyszczenia.

An error of age caused by an admixture of organic matter older than the sample in the function of age difference between the sample and admixture with various contents of contaminant



Ryc. 11. Błąd wieku wywołany domieszką materiału organicznego młodszego niż próbka w funkcji różnicy wieku między próbką a domieszką przy różnych procentowych zawartościach zanieczyszczenia.

An error of age caused by an admixture of organic matter more recent than the sample in the function of age difference between the sample and admixture with various contents of contaminant

Dotyczy to zwłaszcza pni drzew i muszli mięczaków. Jak wiadomo, po utworzeniu kolejnego słoja rocznego przyrostu pnia warstwa ta staje się biologicznie nieaktyw-

na, przestaje wymieniać węgiel z otoczeniem, i od tego momentu zachowuje się jak układ zamknięty, w którym zachodzi jedynie rozpad radioaktywny nagromadzonego

izotopu ^{14}C , drzewo natomiast może jeszcze żyć przez dziesiątki czy setki lat. Podobnie w skorupach mięczaków odkładane są dzienne, tygodniowe, sezonowe czy roczne warstewki węglanu, w których również od momentu odłożenia „włącza się zegar radiowęglowy”. W rezultacie pomiar koncentracji izotopu ^{14}C w różnych częściach tej samej próbki może dać nam czas, jaki upłynął od momentu obumierania organizmu lub od momentu odłożenia pewnej warstwy w próbce, lub też — jak to bywa najczęściej — pewnego rodzaju średnią zawartą pomiędzy datami określającymi powstanie i obumarcie organizmu żywego jako całości.

Do najczęściej dostarczanych do datowania materiałów pochodzących ze stanowisk archeologicznych należą drewno, węgle drzewne oraz kości i muszle. Węgla drzewne powstałe ze spalania chrustu będą oczywiście wyznaczać datę spalania, a zatem również będą określać datę obecności gromady ludzkiej. Podobna sytuacja wystąpi w wypadku datowania kości zwierząt upolowanych w celu zdobycia pożywienia, czy też muszli mięczaków. Jeżeli jednak kości, muszle czy fragmenty drewna zostały użyte do wyrobu narzędzi lub ozdób, a następnie porzucone lub zniszczone i w ten sposób weszły w skład inwentarza badanej warstwy kulturowej, między datami odpowiednich zdarzeń historycznych (wytworzenia lub porzucenia przedmiotu) interesujących badacza kultury materialnej a datami radiowęglowymi wystąpi różnica, której wartość może sięgać wielu lat. Różnice takie są szczególnie często spotykane przy datowaniu radiowę-

glowym fragmentów drewna pochodzącego z pni użytych do budowy chat, umocnień, łodzi czy trumien. Choć różnice te w opinii autorów raczej nie powinny być określane mianem „błędów”, gdyż daty radiowęglowe odnoszą się po prostu do innych wydarzeń z przeszłości niż wydarzenia interesujące „użytkownika” dawań, to jednak stanowią jedno z najistotniejszych ograniczeń stosowalności chronometrii radiowęglowej w badaniach archeologicznych.

Jak stwierdzają Emory i Sinoto (1969) oraz McCulloch i Trotter (1974), pod względem zgodności wieku próbki i datowanego zdarzenia znacznie lepsze wyniki uzyskuje się przy badaniu próbek kości i muszli niż drewna i węgla drzewnych. McCulloch i Trotter wysuwają nawet wniosek, że daty radiowęglowe próbek węgla drzewnych z analizowanych przez nich stanowisk są średnio o 200 lat postarzone, gdy tymczasem daty uzyskane z próbek muszli i kości są w zasadzie w dobrej zgodności z przewidywaniami. Trudności napotykane przy datowaniu średniowiecznych obiektów drewnianych omawiają również Fletcher (1968) oraz Coles i Jones (1975); przykładem postępowania zmierzającego do uwzględnienia różnic między wiekiem radiowęglowym a wiekiem zdarzenia historycznego może być procedura zastosowana przy analizie wyników datowania próbek organicznych pochodzących z wraka „miedziowca” (M. F. Pazdur, A. Pazdur i in. 1979), wydobytego z dna Zatoki Gdańskiej i badanego przez zespół pracowników Centralnego Muzeum Morskiego w Gdańsku.

III. KALIBRACJA DENDROCHRONOLOGICZNA RADIOWĘGLOWEJ SKALI CZASU

A. PRZYCZYNY ZMIAN KONCENTRACJI IZOTOPU ^{14}C W PRZESZŁOŚCI

U podstaw chronometrii radiowęglowej leży założenie o stałości koncentracji izotopu ^{14}C w atmosferze w ciągu ostatnich kilkudziesięciu tysięcy lat. Wykrycie przez de Vriesa (1958) i Münnicha (1957) quasi-okresowych fluktuacji występujących w czasie ostatnich kilkuset lat dało początek intensywnym badaniom, których znaczenie wykracza obecnie daleko poza omówione w niniejszym rozdziale zagadnienia korygowania dat radiowęglowych. Analiza różnego rodzaju czynników wpływających na zmiany koncentracji izotopu ^{14}C nie ma bezpośredniego związku z kalibracją radiowęglowej skali czasu, jednak bez dogłębnego zrozumienia mechanizmów zmian i występujących tu prawidłowości trudno wyobrazić sobie możliwość skonstruowania poprawnej wersji krzywej kalibracyjnej, ocenę stopnia dokładności przeliczenia konwencjonalnych dat radiowęglowych itd.

Najogólniej mówiąc, przyczyny zmian koncentracji izotopu ^{14}C można ująć w dwie grupy. Pierwsza grupa zawiera czynniki wpływające na zmiany szybkości produkcji izotopu ^{14}C . Należą tu zmiany strumienia pro-

mieni kosmicznych dochodzących do układu słonecznego, wywołane wybuchami gwiazd supernowych i modulacją promieniowania kosmicznego w przestrzeni międzygwiazdowej, następnie zmiany aktywności Słońca, a wreszcie zmiany ziemskiego pola magnetycznego, osłabiające lub wzmacniające skuteczność działania promieniowania kosmicznego dochodzącego do bezpośredniego sąsiedztwa Ziemi.

Druga grupa czynników związana jest z różnego rodzaju zmianami w geochemicznym cyklu obiegu węgla w przyrodzie. Zjawiska te wbrew pozorom są jeszcze stosunkowo mało zbadane. Spośród czynników dominujących należy tu wymienić wpływ temperatury na rozpuszczalność CO_2 na powierzchni mórz i oceanów, zależność asymilacji CO_2 przez roślinność lądową od temperatury i wilgotności, zmiany szybkości procesów sedymentacyjnych itd. Szczegółowa analiza tych zjawisk oraz wynikających stąd konsekwencji dla nauk przyrodniczych i archeologicznych zawarta jest w monografii Damona, Lermana i Longa (1978).

B. NAJWAŻNIEJSZE WERSJE KALIBRACJI RADIOWĘGLOWEJ SKALI CZASU

Pierwsze wersje kalibracji radiowęglowej skali czasu, mające charakter zamkniętych, pełnych opracowań, zostały opublikowane w latach sześćdziesiątych przez Stuivera i Suessa (1966) i samego Suessa (1967). Do roku 1980 opublikowano około dwadzieścia różnych wersji, przy czym niektóre z nich mają charakter modyfikacji wcześniejszych opracowań tych samych autorów i polegają na uwzględnieniu nowszych wyników doświadczalnych lub na zmianie zastosowanej metody obliczeniowej. Z tej mnogości opracowań, stwarzającej nieodparcie wrażenie chaosu, przedstawimy kilka najbardziej charakterystycznych wersji, które zdobyły sobie największe uznanie i są najczęściej stosowane przy rozwiązywaniu konkretnych problemów chronologicznych. Wybór omawianych niżej wersji jak też zamieszczone komentarze wyrażają oczywiście opinię autorów niniejszego artykułu, natomiast kolejność, w jakiej są one przedstawione, jest podyktowana logiką wykładu i nie ma charakteru wartościującego.

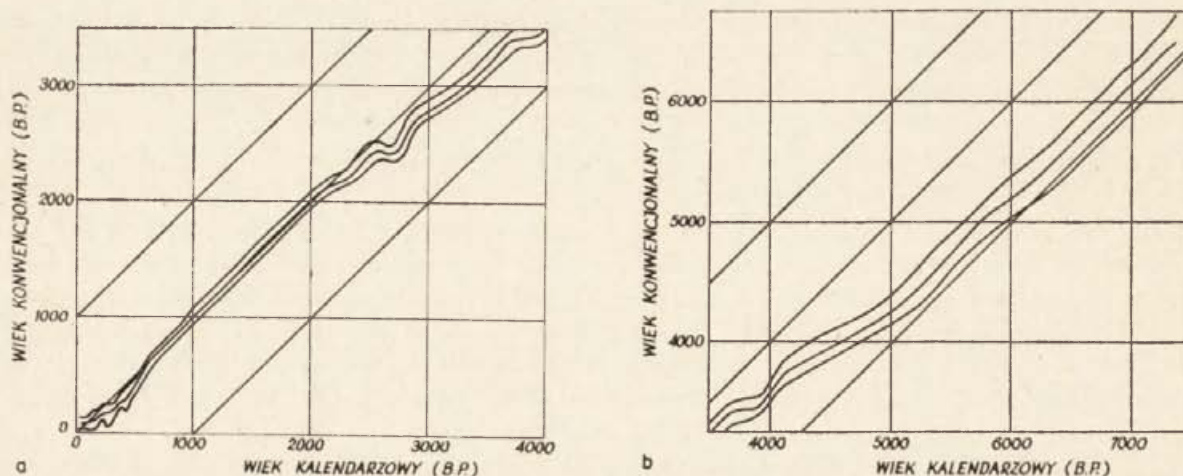
1. WERSJA DAMONA I WSPÓLPRACOWNIKÓW

Wersja ta, opracowana przez zespół pracowników laboratorium radiowęglowego w Tucson, Arizona, pod kierunkiem prof. P. E. Damona, przedstawiona na ryc. 7, została opublikowana po raz pierwszy w 1972 r. (Damon, Long, Wallick 1972), a następnie w nieco zmodyfikowanej postaci (Damon i in. 1974) w formie tabel korekcyjnych. Otrzymało ją, stosując metodę dwustopniowego średniowania, w pierw w przedziałach obejmujących 25 lat, a następnie w przedziałach 250-letnich. W rezultacie krzywa ta (ryc. 7) nie przedstawia rzeczywistej zależności między mierzonym konwencjonalnym

wiekami radiowęglowym próbki a jej wiekiem rzeczywistym, lecz raczej generalny trend zmian koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości. Wykorzystanie tej wersji do korygowania dat radiowęglowych winno być ograniczone do próbek, których zmierzony konwencjonalny wiek radiowęglowy może być traktowany jako średni wiek substancji organicznej kumulującej się przez stosunkowo długi okres (około 100 lat). Wersja ta może więc być przydatna przy korygowaniu wyników datowań wycinków rdzeni osadów jeziornych (M. F. Pazdur, A. Pazdur 1980) lub węgla drzewnych pochodzących ze spalania pni drzew rosnących co najmniej kilkadziesiąt lat. Jak się wydaje, nie ma ona większego zastosowania do korygowania datowań próbek archeologicznych.

2. WERSJA RALPH I WSPÓLPRACOWNIKÓW

Wersja ta, opublikowana w 1973 r. (Ralph, Michael, Han 1973), oparta została na tych samych danych liczbowych co omówiona wyżej wersja Damona i in. (1974), ale przy zastosowaniu zupełnie innego podejścia statystycznego. Przeprowadzono średniowanie kolejnych grup zawierających po 9 lat, na bazie tych średnich sporządzono wykres zależności między wiekiem konwencjonalnym a wiekiem dendrochronologicznym, wykazujący dużą liczbę przegięć oraz lokalnych maksimów i minimum, a następnie — tabele korekcyjne, wyznaczające dla danego przedziału wieku radiowęglowego odpowiedni przedział wieku rzeczywistego. Opublikowane przez Ralph, Michaela i Hana (1973) tabele są systematycznie używane do korygowania dat konwencjonalnych wszystkich próbek archeologicznych datowanych w labora-



Ryc. 12. Zależność między konwencjonalnym wiekiem radiowęglowym a wiekiem kalendarzowym, przewidywana przez I. U. Olsson (1974)

a — w przedziale czasu od 1 do 4000 B.P.; b — w przedziale czasu od 4000 do 7500 B.P.

Dependence between the conventional radiocarbon age and calendar ages, foreseen by I. U. Olsson (1974)

a — time period from 1 to 4000 B.P.; b — time period from 4000 to 7500 B.P.

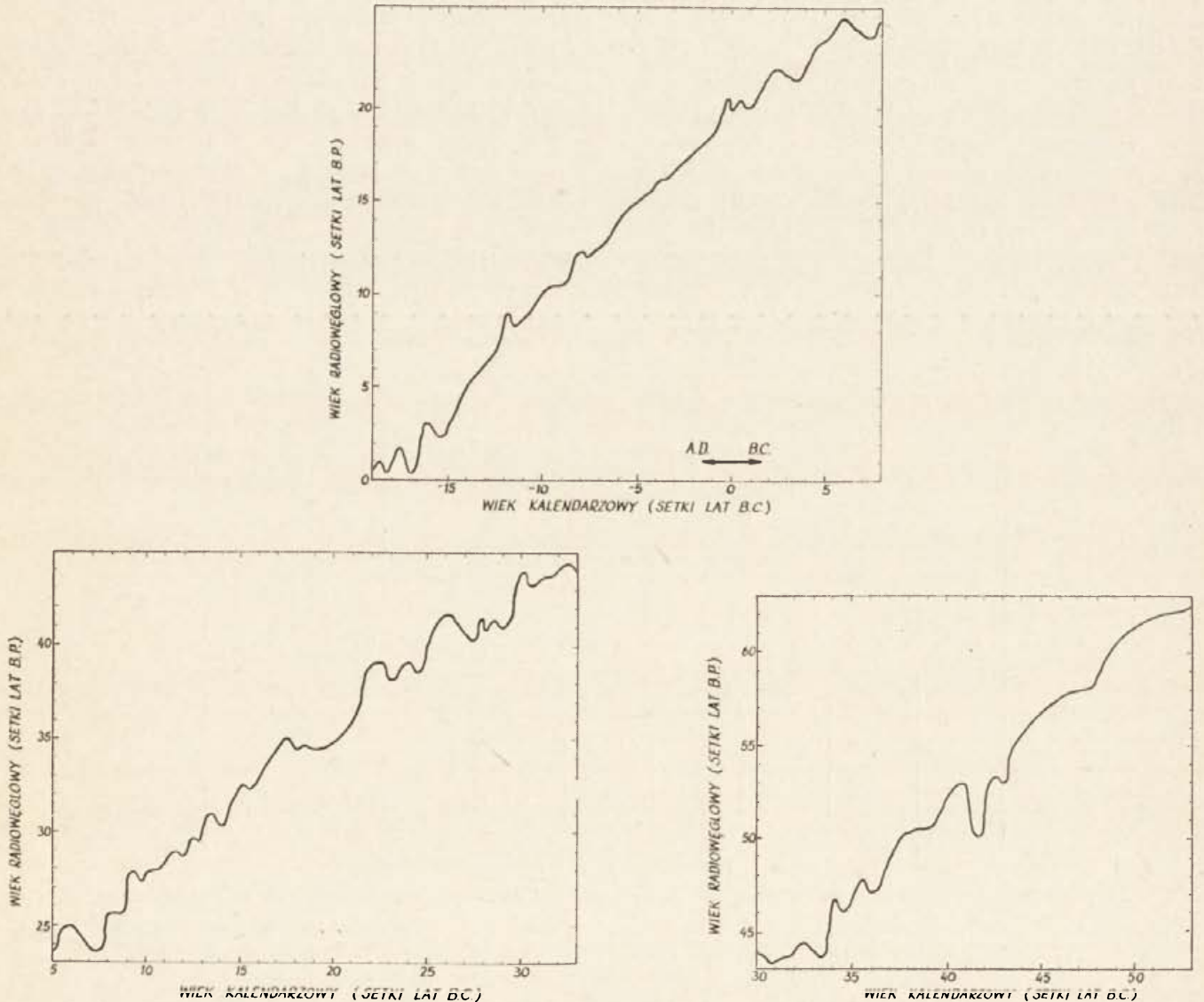
torium ^{14}C w Filadelfii (Michael, Ralph 1974). Główną wadą tej wersji jest nieprecyzyjne określenie błędu samej kalibracji; również korzystanie z opublikowanych tabel jest nieco kłopotliwe.

3. WERSJA SWITSURA

Opracowana przez Switsura (1973) wersja powstała z wyśredniowania poprawek przewidywanych wymienionymi tabelami korekcyjnymi Damona i in. (1974) oraz Ralph, Michaela i Hana (1973) i zestawienia „nowych” poprawek do dat konwencjonalnych w odstępach co 50 lat. Postępowanie takie wydaje się nieuzasadnione, gdyż obie wyjściowe wersje kalibracji radiowęglowej skali czasu mają zupełnie inny sens, związany ściśle ze sposobem, w jaki zostały wyprowadzone. Kolejne średniowanie nie wnosi żadnej nowej informacji, zacierając tylko rozbieżności między obiema wersjami.

4. WERSJA OLSSON

Zaproponowany przez Ingrid U. Olsson (1974) oryginalny sposób podejścia do zagadnienia korygowania dat radiowęglowych na ówczesnym etapie rozwoju badań jest z wielu względów uzasadniony i godny uwagi. Wersja Olsson, opracowana tylko w postaci graficznej, przedstawiona jest na ryc. 12 w postaci pasma ograniczonego dwiema odręcznie przeprowadzonymi krzywymi z biegnącą pośrodku trzecią centralną linią. Linie skrajne wyznaczają przypuszczalne granice wieku kalendarzowego odpowiadającego zadanej wartości wieku konwencjonalnego, a linia centralna — wartości najbardziej prawdopodobne. Linie skrajne zostały poprowadzone w taki sposób, że między nimi zawarty jest 87% wszystkich dostępnych do 1974 r. punktów doświadczalnych. Według opinii Olsson każda z opracowanych w przyszłości wersji winna zawierać się w wyznaczonym przez nią paśmie.



Ryc. 13. Wersja Suessa (1970) kalibracji radiowęglowej skali czasu w trzech różnych przedziałach czasu.

Suess's (1970) version of radiocarbon timescale calibration (in centuries)

a — from 1950 A.D. to 800 B.C.; b — from 500 B.C. to 3300 B.C.; c — from 3000 B.C. to 5300 B.C.

5. WERSJA CLARKA

Opracowanie Clarka (1975) charakteryzuje się przede wszystkim ścisłością matematyczną, zarzuceniem wszelkich dowolnie przyjmowanych założeń o sposobie średniowania oraz uwzględnieniem wszystkich dostępnych do 1975 r. danych. Clark wykorzystał 1156 datowań wykonanych w wielu laboratoriach i uwzględniając ich zróżnicowaną dokładność otrzymał tabele korekcyjne, przedstawione w bardzo wygodnej postaci ułatwiającej wykonywanie przeliczeń. Określony został również błąd samej kalibracji; według Clarka wynosi on ± 50 lat przy datach konwencjonalnych z przedziału 1–2700 B.P. i ± 60 lat przy datach starszych.

6. WERSJA SUESSA

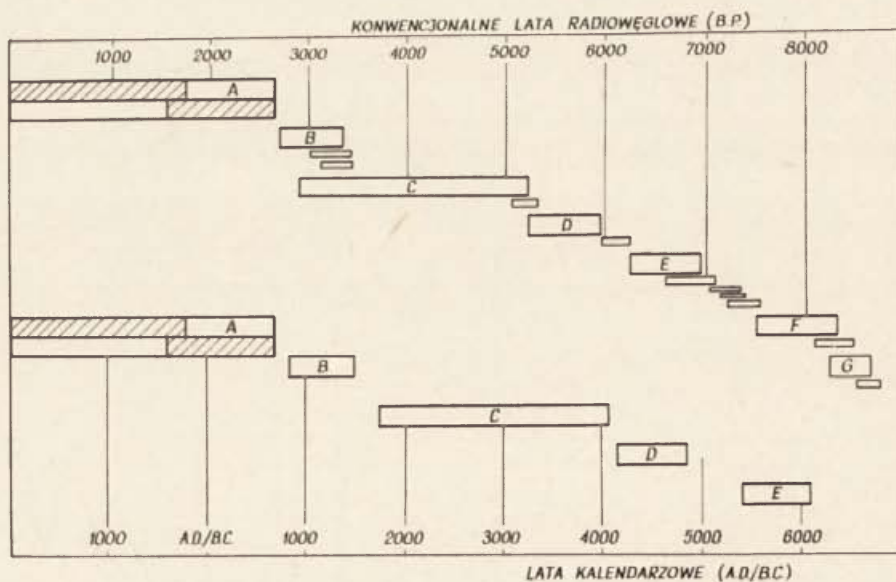
Pierwszymi historycznie wersjami kalibracji radiowęglowej skali czasu były krzywe opublikowane przez Stuivera i Suessa (1966) oraz Suessa (1967), ale w całkowicie zamkniętej postaci, umożliwiającej zastosowanie praktyczne, Suess opublikował swoją krzywą kalibracyjną w materiałach XII Sympozium Noblowskiego w Uppsali (Suess 1970). Krzywa ta, przedstawiona na ryc. 13, została przez niego przeprowadzona odręcznie wzdłuż punktów pomiarowych. Kolejne opracowanie tej wersji opublikowano (Suess 1979) w postaci tabeli znacznie wygodniejszej do stosowania niż poprzednia postać graficzna.

C. PODSUMOWANIE WYNIKÓW NAJNOWSZYCH PRAC NAD KALIBRACJĄ RADIOWĘGLOWEJ SKALI CZASU

W ostatnich latach obserwujemy bardzo wyraźną intensyfikację badań nad zmianami koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości. Przyczyniły się do tego znaczne postępy w zakresie techniki pomiarowej, a przede wszystkim powstanie „pływających” skal dendrochronologicznych, opracowanych przy użyciu pni subfosalnych dębów pochodzących głównie z aluwii rzecznych na terenie RFN (Becker 1979; 1980), Wielkiej Brytanii (Pearson i in. 1977; Campbell, Baxter 1979), Szwajcarii (Beer i in. 1979) i innych krajów europejskich, jak również dalszy rozwój dendrochronologii w Stanach Zjednoczonych i związane z tym udostępnienie kolejnych

serii próbek o precyzyjnie wyznaczonym wieku dendrochronologicznym (Stenhouse 1979; Stuiver 1978).

Na rycinie 14 przedstawiono dokonane przez Beckera (1980) zestawienie wycinkowych skal dendrochronologicznych z obszaru Europy Środkowej. Przykładowe wyniki uzyskane z wycinka C skali dendrochronologicznej opracowanej przez Beckera przedstawiono na ryc. 15. Wyniki uzyskane przez Stuivera (1978) z okresu ostatnich 450 lat, porównane z wykresem średnich temperatur rocznych oszacowanych przez Lamba (1965) dla terenu Anglii (ryc. 16), świadczą o istnieniu wyraźnej korelacji między warunkami klimatycznymi a koncen-



Ryc. 14. Zestawienie opracowanych do roku 1980 pływających skal dendrochronologicznych z obszaru Europy.

Prostokąty oznaczają przedziały czasu, w jakich mieszczą się główne wycinki opracowanych dotychczas pływających skal dendrochronologicznych. A, B, C... — oznaczenia wycinków wg Beckera (1980). Górna część rysunku — chronologia wycinków w konwencjonalnej skali radiowęglowej czasu, część dolna — ta sama chronologia w skali lat kalendarzowych.

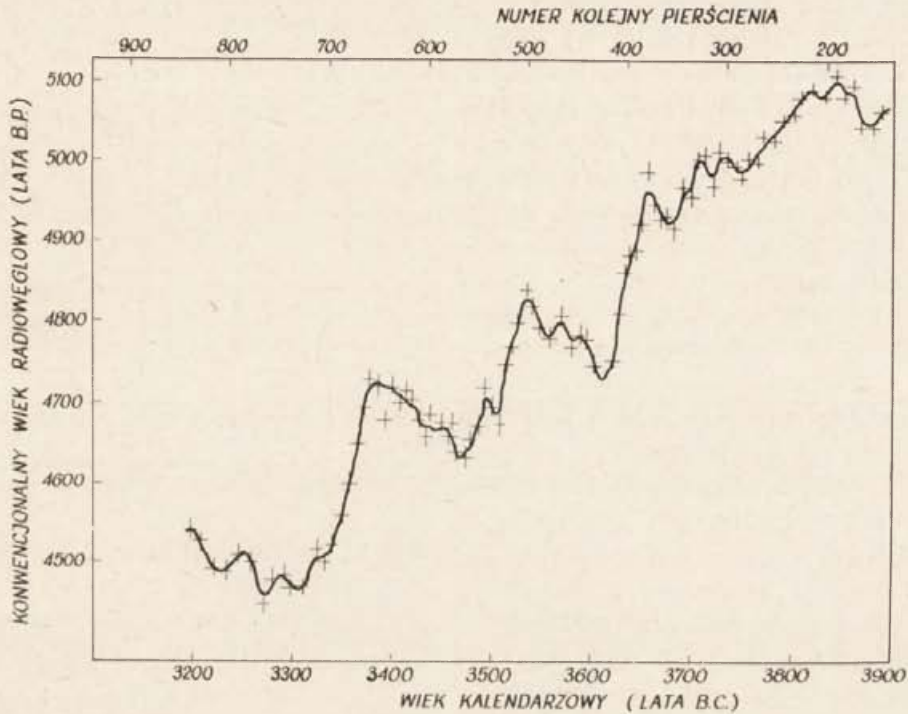
A compilation of "floating" dendrochronological scales for Europe prepared up to 1980.

Rectangles denote time intervals containing main sections of "floating" dendrochronological scales. A, B, C... — names of the sections according to Becker (1980). Upper part of figure — chronology of sections in conventional radiocarbon time-scale, lower part — same chronology in calendar years

tracją izotopu ^{14}C w atmosferze i biosferze. Podobny mechanizm jest zapewne odpowiedzialny również za występowanie średniokresowych fluktuacji, widocznych wyraźnie na ryc. 15, będących główną cechą charakterystyczną krzywej kalibracyjnej Suessa (ryc. 13).

Wyniki najnowszych, bardzo dokładnych pomiarów

działach czasu. Przedstawione w skrócie fakty pozwalają przypuszczać, że w najbliższej przyszłości powstanie jednolita wersja kalibracji radiowęglowej skali czasu, oparta na skalach dendrochronologicznych *Pinus aristata* C. W. Fergusona i europejskich dębów kopalnych B. Beckera.



Ryc. 15. Zależność między konwencjonalnym wiekiem radiowęglowym a wiekiem dendrochronologicznym otrzymana na podstawie jednego z wycinków (C na ryc. 14) opracowanych przez Beckera (1980).

Na skali w górnej części ryciny zaznaczono numery kolejnych słoii rocznych przyróstów czyli lata liczone od początku wycinka C przypadającego około 4000 B.C.

Dependence between the conventional radiocarbon age and the dendrochronological age obtained from section C (cf Fig. 14) of dendrochronological scale prepared by Becker (1980).

In the upper scale on Figure are shown the numbers of consecutive individual annual tree-rings i.e. the years counted from the beginning of section C, which corresponds to about 4000 B.C.

According to de Jong and Mook (1980)

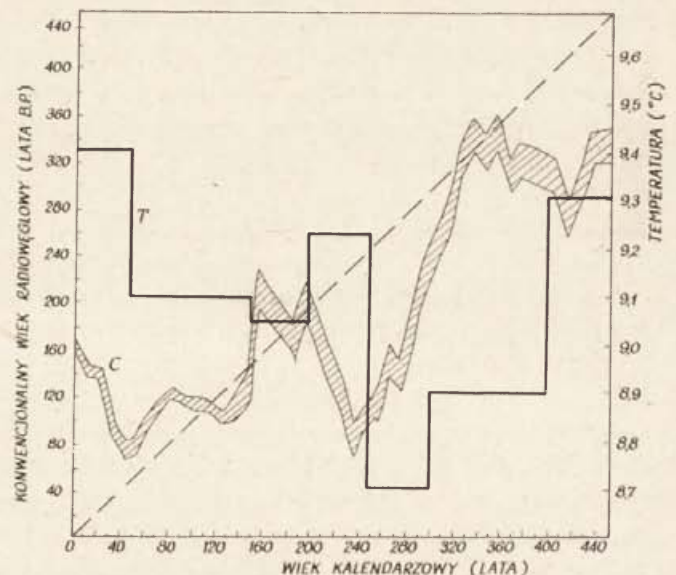
próbek pni europejskich dębów kopalnych potwierdzają całkowicie istnienie lokalnych maksimów i minimów, przewidywanych przez Suessa, co więcej, dokonane przez Beckera (1980) zestawienia świadczą o identycznym przebiegu zmian krótkookresowych w różnych prze-

Ryc. 16. Zależność między konwencjonalnym wiekiem radiowęglowym (krzywa C) a wiekiem kalendarzowym, opracowana przez Stuivera (1978) oraz wykres średnich rocznych temperatur (linia T) oszacowanych przez Lamba (1965).

Linia przerywana — zależność teoretyczna, przewidywana przez prawo zaniku promieniotwórczego.

Dependence between the conventional radiocarbon age (curve C) and the historical age, prepared by Stuiver (1978) for the last 450 years, and a diagram of mean annual temperatures (line T) estimated by Lamb (1965).

The broken line shows the theoretical dependence, foreseen by the radiocarbon decay law



IV. NIEKTÓRE PROBLEMY INTERPRETACYJNE ZWIĄZANE Z WYKORZYSTANIEM DAT RADIOWĘGLOWYCH W ARCHEOLOGII

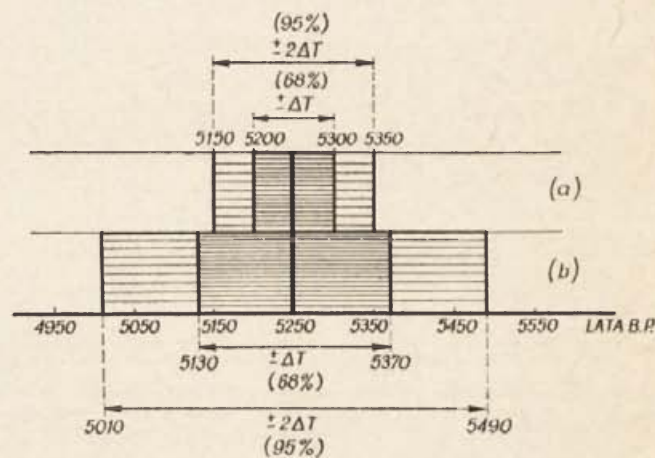
A. PROBABILISTYCZNY CHARAKTER DAT RADIOWĘGLOWYCH

Poprawna interpretacja dat radiowęglowych, ich właściwe wykorzystanie przy konstruowaniu schematów chronologicznych wybranych faz rozwojowych lokalnych kultur, czy wreszcie ściśle wnioskowanie o rozwoju cywilizacyjnym, kontaktach kulturowych między różnymi terenami itd., oparte na datowaniach radiowęglowych, nie jest możliwe bez uwzględnienia podstawowej własności dat ^{14}C , jaką jest ich probabilistyczny (czy też statystyczny) charakter. Stwierdzenie, że daty radiowęglowe mają charakter probabilistyczny oznacza, mówiąc najogólniej, że daty te nie wyznaczają pewnych ściśle określonych punktów czasowych, lecz raczej pewne przedziały czy odcinki czasu, ponadto wielkość tych przedziałów też nie jest ściśle wyznaczona, lecz związana z pewnymi wartościami prawdopodobieństwa. Mówiąc obrazowo: daty radiowęglowe są „rozmyte”, a głównym powodem tego „rozmycia” jest przypadkowy charakter rozpadu promieniotwórczego (por. ryc. 3). Miarą „rozmycia” jest podawany wraz z wiekiem radiowęglowym błąd laboratoryjny ΔT .

Przy pewnych założeniach upraszczających, których tu nie będziemy wymieniać ani uzasadniać, można uznać, że wynik datowania radiowęglowego, czyli podawany przez laboratorium zmierzony wiek konwencjonalny \bar{T} opisywany jest tzw. normalnym rozkładem prawdopodobieństwa. Podawana przez laboratorium liczba T jest wartością najbardziej prawdopodobną i oczywiście może się różnić od prawdziwej wartości wieku konwencjonalnego T_0 (pomijamy tu omówione w rozdz. II i III różnice między wiekiem konwencjonalnym a wiekiem rzeczywistym próbki, wywoływane zmianami koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości i innymi zjawiskami). Jeżeli zatem mamy wynik datowania podany w postaci $\bar{T} \pm \Delta T$, to opierając się na własnościach normalnego rozkładu prawdopodobieństwa można określić z jakim prawdopodobieństwem wiek zmierzony \bar{T} różni się od prawdziwej wartości wieku T_0 nie więcej niż o pojedynczą, podwojoną czy potrojoną wartość błędu laboratoryjnego ΔT . Te własności dat radiowęglowych są podsumowane na ryc. 17.

Zamieszczone tu liczby wyraźnie podkreślają, jak wielkie znaczenie dla wykorzystania i interpretacji datowań ma zmniejszanie błędu pomiarowego ΔT . Aby ten aspekt bliżej wyjaśnić, posłużymy się przykładem dwóch fikcyjnych dat radiowęglowych, powiedzmy 5250 ± 120 B. P. i 5250 ± 50 B. P. Dysponując pierwszą z wymienionych dat można twierdzić, iż z prawdopodobieństwem 68% prawdziwa wartość wieku konwencjonalnego datowanej próbki nie wykracza poza przedział od $T_{min} = 5250 - 120$ B. P. = 5130 B. P. do $T_{max} = 5250 + 120$ B. P. = 5370 B. P. Prawdopodobieństwo, że wykracza ona poza ten przedział wynosi oczywiście 32%. Jeżeli

z jakichkolwiek powodów uznamy, że wspomniane 32% jest zbyt dużym marginesem umożliwiającym wyciągnięcie błędnych wniosków, możemy posłużyć się, zgodnie z danymi na ryc. 17, podwojonym przedziałem



Ryc. 17. Ilustracja przedziałów pojedynczego i podwojonego błędu laboratoryjnego i odpowiadających im prawdopodobieństw

a - $\Delta T = 50$ lat; b - $\Delta T = 120$ lat.

An illustration of intervals of a single and doubled laboratory error and corresponding probabilities

a - for $\Delta T = 50$ years, b - for $\Delta T = 120$ years

błędu. Przyjęciu podwojonego błędu (to znaczy $2 \cdot \Delta T$ zamiast ΔT) odpowiada stwierdzenie, iż z prawdopodobieństwem 95% wartość prawdziwa zawiera się w przedziale od $T_{min} = 5250 - 2 \cdot 120 = 5250 - 240 = 5010$ B. P. do $T_{max} = 5250 + 2 \cdot 120 = 5250 + 240 = 5490$ B. P. Prawdopodobieństwo, iż wykracza ono poza ten przedział wynosi już tylko 5%.

W wypadku drugiej daty, równej 5250 ± 50 B. P., przedział wieku odpowiadający prawdopodobieństwu 68% ograniczony jest do lat od 5200 do 5300 B. P., a przedział odpowiadający prawdopodobieństwu 95% sprowadza się do lat od 5150 do 5350 B. P. Należy więc z prawdopodobieństwem 95% wykluczyć możliwość, iż daty prawdziwe należą do przedziału, który w pierwszej wersji musi być zaakceptowany jako dopuszczalny już na bardzo niskim poziomie prawdopodobieństwa równym 68% (chodzi o przedziały wieku od 5130 do 5150 B. P. oraz od 5350 do 5370 B. P., por. ryc. 17). Jak widać z przeprowadzonej analizy, w świetle przytoczonych prawdopodobieństw w obu porównywanych wypadkach mamy do czynienia z zasadniczo różnymi zakresami dat „dopuszczalnych” i „niedopuszczalnych” z probabilistycznego punktu widzenia. W tym też kontekście można twierdzić, że są to dwie różne daty radiowęglowe, ponieważ oba datowania obarczone są różnymi błędami laboratoryjnymi.

B. PORÓWNYWANIE DAT RADIOWĘGLOWYCH

W praktyce bardzo często występują wypadki, kiedy konieczne jest porównanie datowań radiowęglowych dwóch lub więcej stanowisk czy obiektów. Z reguły chodzi wtedy o stwierdzenie równoczesności datowanych śladów działalności ludzkiej, oszacowanie czasu trwania jakiejś fazy rozwojowej, czy też uzasadnienie występowania różnic czasowych w obrębie pewnych jednostek terytorialnych. Posługując się bardziej ogólną terminologią z dziedziny analizy danych doświadczalnych, można powiedzieć, iż we wszystkich wymienionych wyżej, oraz w innych wypadkach o zbliżonym charakterze chodzi o stwierdzenie, czy obserwowane różnice wyników pomiarów są istotne, czy nie. Przez różnice istotne rozumie się różnice wywołane różnym wiekiem datowanych próbek, różnice nieistotne są efektem występowania błędów pomiarowych. Formułowaniem ścisłych metod postępowania przy analizie tego typu zagadnień zajmuje się obszerny dział statystyki matematycznej, zwany teorią weryfikacji hipotez statystycznych (zob. np. Brandt 1976, 106–115; Zieliński 1972, 111 n. i in.). Problemy związane z adaptacją ogólnych, rozwiniętych przez statystyków metod postępowania do specyficznych przypadków występujących w datowaniach próbek archeologicznych są wbrew pozorom tematem stosunkowo licznych opracowań publikowanych w czasopismach archeologicznych (Spaulding 1958; Geyh 1971; Leach 1972; Long, Ripeteau 1974; Ward, Wilson 1978; Burleigh, Longworth, Wainwright 1972).

Jako ilustrację rozważmy najprostszy problem porównania dat otrzymanych z dwóch różnych próbek organicznych, oznaczonych symbolami A i B. Prawdziwe wartości konwencjonalnego wieku radiowęglowego datowanych próbek oznaczmy przez T_{OA} i T_{OB} , a wyniki pomiarów, czyli zmierzone konwencjonalne daty radiowęglowe tych próbek — przez $T_A \pm \Delta T_A$ i $T_B \pm \Delta T_B$. Możliwe są a priori dwie zasadniczo różne sytuacje: a — wiek próbek jest identyczny, czyli $T_{OA} = T_{OB} = T_0$; b — wiek próbek jest różny, czyli $T_{OA} \neq T_{OB}$; przyjmijmy dla uproszczenia rozważań, że $T_{OA} > T_{OB}$. Rozstrzygnięcie, czy wiek próbek jest identyczny, czy też różny, jest niekiedy możliwe bez wykonywania datowań, jednak archeolog zainteresowany jest uzyskaniem niezależnej, opartej na pomiarach radiowęglowych informacji o wieku każdej z dostarczonych próbek. Jeżeli różnica wieku między datowanymi próbkami jest znaczna, nie wystąpią żadne trudności w interpretacji uzyskanych dat (przez znaczną różnicę wieku rozumie się też różnicę przekraczającą kilkakrotną wielokrotność błędu laboratoryjnego). Zasadnicze trudności wystąpić mogą przy datowaniu próbek o zbliżonym wieku. Pytanie o możliwość rozróżnienia na podstawie jedynie datowań radiowęglowych próbek o zbliżonym wieku jest więc pytaniem o zasadnicze ograniczenie metody. Ograniczeniem podstawowym jest tutaj statys-

tyczny charakter dat radiowęglowych, w wyniku czego różnica dat dowolnych dwóch próbek jest również wielkością przypadkową. Mówiąc ściśle różnica ta jest zmienną losową; w podręcznikach statystyki matematycznej udowadnia się, że wielkość

$$t = \frac{(\bar{T}_A - \bar{T}_B) - (T_{OA} - T_{OB})}{\sqrt{(\Delta T_A)^2 + (\Delta T_B)^2}} \quad (11)$$

podlega rozkładowi Studenta (Brandt 1976, 111–114). Wartością najbardziej prawdopodobną zmiennej t jest zero, co oznacza, że najbardziej prawdopodobne jest otrzymanie różnicy dat radiowęglowych równej różnicy wieku datowanych próbek, możliwe jest jednak uzyskanie z równymi prawdopodobieństwami wartości t zarówno ujemnych, jak i dodatnich. Odpowiednie wartości prawdopodobieństwa są przedstawione w formie tabel w podręcznikach statystyki matematycznej.

Dla zilustrowania występujących prawidłowości statystycznych, rzutujących na poprawną interpretację wyników datowania, rozważmy próbki o równym wieku ($T_{OA} = T_{OB}$), datowane z tą samą dokładnością, czyli $\Delta T_A = \Delta T_B = \Delta T$. Wtedy wielkość t , określona wzorem (11) wyraża się równaniem

$$t = \frac{\bar{T}_A - \bar{T}_B}{\sqrt{2} \cdot \Delta T} \quad (12)$$

Korzystając z tego wzoru, zaobserwowaną zmierzoną różnicę wieku próbek $\Delta = \bar{T}_A - \bar{T}_B$ można wyrazić przez błąd pomiaru wieku ΔT i zmienną losową t :

$$\Delta = 1,41 t \cdot \Delta T, \quad (13)$$

a następnie na podstawie tabel statystycznych (Zieliński 1972, 111) wyznaczyć, jakie jest prawdopodobieństwo, że różnica uzyskanych dat przekroczy żadaną wielokrotność błędu pomiarowego ΔT . Po dokonaniu odpowiednich przeliczeń widzimy, że prawdopodobieństwo, iż różnica dat radiowęglowych będzie tu większa niż podwojony błąd laboratoryjny, wynosi ponad 40%, a prawdopodobieństwo, że różnica dat przekroczy czterokrotną wartość błędu pomiarowego — nieco ponad 20%.

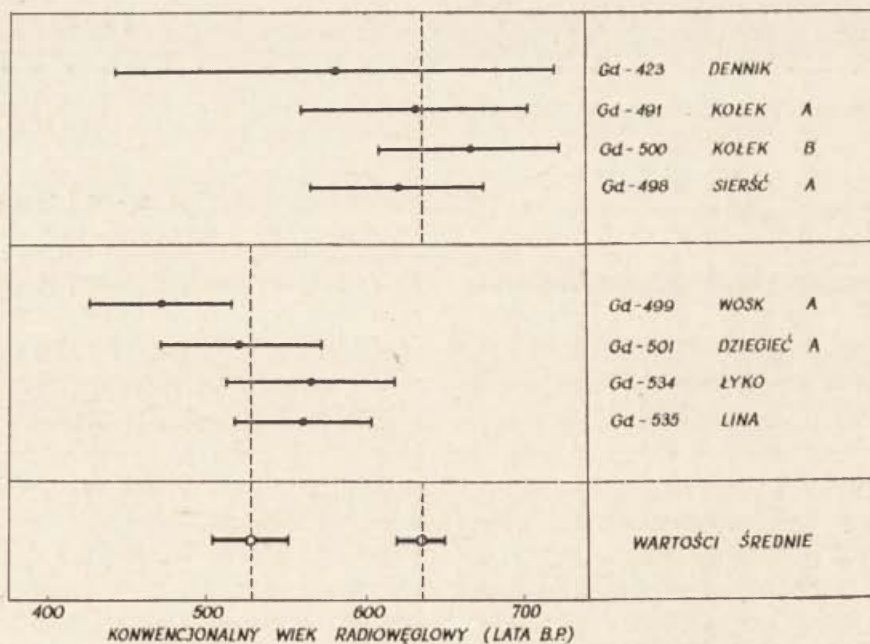
Przechodząc do bardziej uchwytnych intuicyjnie wartości liczbowych, można to samo wyrazić konkretnym przykładem datowań, w których błąd pomiaru wynosi 50 lat. Podane wyżej liczby oznaczają, że przy datowaniu próbek o identycznym wieku, jeżeli błąd pomiaru wieku każdej z nich wynosi ± 50 lat, to średnio w ponad 40% przypadków możemy spodziewać się uzyskania różnicy dat przekraczającej 100 lat, a w około 20% — 200 lat.

Analiza prawdopodobieństwa przy datowaniu próbek o różnym wieku przebiega w identyczny sposób; dla ilustracji przytoczymy tu jedynie jej wyniki z konkretnego przykładu, gdy błąd laboratoryjny pomiaru wieku wynosi ± 50 lat. Przyjmiemy dodatkowo, że prawdziwa

różnica wieku datowanych próbek wynosi 100 lat. Podane wyżej liczby oznaczają, że z prawdopodobieństwem ok. 20% uzyskać możemy po wykonaniu pomiarów różnicę wieku próbek przekraczającą 200 lat, co więcej, z takim samym prawdopodobieństwem należy spodziewać się, że w wyniku pomiaru uzyskamy inwersję dat, to znaczy data próbki w rzeczywistości młodszej okaże się starsza niż otrzymana data próbki starszej. Interpretacja ta wynika z nieuniknionej prawidłowości statystycznych, nie jest związana w żaden sposób z „dobrocią” ani z poziomem laboratorium wykonującego datowanie i musi być brana pod uwagę przy ocenie różnic występujących między uzyskanymi datami radiowęglowymi. Może się ona wydawać nieco deprymująca, gdyż narzuca konieczność daleko posuniętej ostrożności w wyciąganiu wniosków z porównywania dat radiowęglowych, może nawet wytworzyć wrażenie o nieprzydatności metody. Celem przytoczonych przykładów było przede wszystkim zilustrowanie podstawowych, obiektywnych ograniczeń i ostrzeżenie przed wyciąganiem pochopnych wniosków na podstawie bardzo ograniczonej w istocie informacji, jaka zawarta jest w dwóch porównywanych danych radiowęglowych.

O wiele bardziej optymistyczny obraz możliwości chronometrii radiowęglowej otrzymuje się przy operowaniu seriami datowań liczącymi kilka czy kilkanaście

dat. Składają się na to dwie przyczyny: po pierwsze — można wtedy posługiwać się wartościami średnimi, które są obciążone znacznie mniejszymi błędami niż każda z pojedynczych dat radiowęglowych, i po drugie — prawdopodobieństwa określone rozkładem Studenta są przy większej liczbie porównywanych serii datowań znacznie mniej „rozmyte” niż w przypadku porównywania pojedynczych dat. Jako przekonywający przykład, jak się wydaje, dobrze ilustrujący wzrost możliwości interpretacyjnych przy datowaniu większych serii próbek odnoszących się do jednego badanego obiektu, można wymienić wykonane w Laboratorium ^{14}C w Gliwicach opracowanie chronologii zabytkowego wraka nazwanego „miedziowcem” (M. F. Pazdur, A. Pazdur i in., 1979). Uzyskane wyniki w postaci konwencjonalnych dat radiowęglowych przedstawia ryc. 18. Pierwsza grupa próbek (dennik, kołki A i B, sierść) pochodzi z materiałów użytych do budowy statku, druga grupa (wosk, dziegieć, лыko, lina) obejmuje materiały należące do ładunku statku. Można zatem przypuszczać, iż próbki należące do pierwszej grupy są starsze, co więcej, można spodziewać się również, że daty radiowęglowe każdej z grup winny się pokrywać w pewnych niewielkich granicach oraz że różnice wieku pomiędzy obiema grupami próbek nie powinny być duże. Wyniki datowań (ryc. 18) potwierdzają wszystkie wymienione przypuszczenia. Jak widać



Ryc. 18. Wyniki datowania próbek organicznych pochodzących z wraka „miedziowca”.

Results of dating organic samples obtained from a “copper” wreck

M.F. Pazdur, A. Pazdur et al. 1979

na zamieszczonym rysunku, odcinki przedstawiające wartości błędów laboratoryjnych większości datowanych próbek zachodzą na siebie. Fakt, iż dysponujemy tu łącznie ośmioma datami radiowęglowymi, w znakomity

sposób zwiększa stopień pewności wysuwanych wniosków. Wyliczone wartości średnie wieku konwencjonalnego obu grup próbek wynoszą odpowiednio: materiały konstrukcyjne — 635 ± 14 B. P., ładunek statku —

527 ± 23 B. P., i są obarczone kilkakrotnie mniejszymi błędami niż każda z pojedynczych dat. Różnica tych wartości średnich, czyli wyrażony w konwencjonalnych latach radiowęglowych przypuszczalny czas eksploatacji statku, wynosi 108 ± 28 lat. Stopień pewności przy-

toczonego wniosku jest bardzo duży, prawdopodobieństwo uzyskania takiej wartości wskutek czysto przypadkowych fluktuacji statystycznych jest znikomo małe i wynosi 0,005 (M. F. Pazdur, A. Pazdur i in. 1979, 321).

C. CHARAKTERYSTYKA MOŻLIWOŚCI I OGRANICZEŃ WYSTĘPUJĄCYCH PRZY DATOWANIU POSZCZEGÓLNYCH OKRESÓW PRADZIEJÓW

1. DOLNY I ŚRODKOWY PALEOLIT

Datowanie jakichkolwiek śladów obecności gromad ludzkich w tym okresie wykracza poza obecne możliwości, z wyjątkiem schyłkowego odcinka środkowego paleolitu, który wchodzi już w zakres datowania niektórych laboratoriów, dysponujących aparaturą do wzbogacenia próbek w izotop ^{14}C w procesie dyfuzji termicznej (Grootes 1977; Erlenkeuser 1978; 1979). Datowania takie są jednak niezwykle kosztowne (sam proces wzbogacania izotopowego trwa około dwóch tygodni, a niekiedy dłużej), ponadto wymagane są bardzo duże masy próbek (10–20 razy większe niż w typowych pomiarach wieku wykonywanych bez wzbogacenia).

Głównym niebezpieczeństwem w datowaniach próbek z tego okresu jest zanieczyszczenie ich węglem młodszym. Przeznaczone do datowania próbki muszą być szczególnie troskliwie pobierane i przechowywane, i niezwłocznie po pobraniu przekazane do laboratorium. Skonstruowane w ostatnich latach zestawy pomiarowe w laboratoriach w Groningen (Tans, Mook 1979) oraz w Yale University (Stuiver, Robinson, Yang 1979) pozwalają na nieznaczne wyjście poza górną granicę środkowego paleolitu bez konieczności wzbogacania izotopowego próbek. Poważne nadzieje rozszerzenia możliwości datowania radiowęglowego środkowego paleolitu wiążą się z rozwijaną obecnie techniką akceleratorową (por. s. 14). Wraz z rozwojem tej techniki oczekuje się wydłużenia zasięgu datowania do około 100 tysięcy lat wstecz przy użyciu próbek o masach nie przekraczających jednego grama.

2. GÓRNY PALEOLIT

Okres ten jest w zasięgu pomiarów wieku wykonywanych przez wszystkie współcześnie działające laboratoria radiowęglowe, dysponujące „klasycznymi” metodami detekcji izotopu ^{14}C , chociaż wyniki szczególnie dokładne można tu również uzyskiwać przy zastosowaniu metod wzbogacania izotopowego. Głównym źródłem błędów jest duża możliwość wystąpienia nie zauważonych zanieczyszczeń młodszymi substancjami organicznymi, zwłaszcza próbek silnie rozłożonych, zachowanych w złym stanie.

Szacuje się, że błędy powodowane zmianami kon-

centracji izotopu ^{14}C w atmosferze nie przekraczają w tym okresie 5000 lat (Barbetti, Flude 1979), a nawet, że są mniejsze niż 2000 lat (Stuiver 1978). Błędy wywoływane zjawiskiem frakcjonowania izotopowego są do pominięcia, typowe błędy laboratoryjne pomiaru wieku próbek młodszych niż 30 tys. lat wynoszą od 1% do 2% mierzonego wieku bezwzględnego i gwałtownie wzrastają w miarę zbliżania się do granicy wieku możliwej do uzyskania przy użyciu danego zestawu pomiarowego.

3. PÓŻNY PALEOLIT I MEZOLIT

Datowania radiowęglowe tego okresu nie przedstawiają żadnych trudności technicznych; możliwa do uzyskania dokładność pomiarów jest duża, typowe błędy laboratoryjne przy próbkach umożliwiających wykonanie pomiaru wieku w warunkach standardowych wynoszą ok. 1% mierzonego wieku bezwzględnego. Błędy wywoływane zanieczyszczeniem nie odgrywają tak dużej roli, jak przy próbkach ze środkowego i górnego paleolitu i są praktycznie możliwe do całkowitego wyeliminowania. Na ogół błędy wywoływane zjawiskiem frakcjonowania izotopowego są do pominięcia, a jeżeli nawet potencjalne błędy powodowane nieznaną współczynnikiem frakcjonowania ^{13}C przekraczają wartość błędu laboratoryjnego, to przynajmniej na obecnym etapie znajomości chronologii tych okresów można je uznać za nieistotne. W większej swej części omawiany okres wykracza poza przedział czasu objęty dendrochronologiczną kalibracją radiowęglowej skali czasu. Obecny stan wiedzy na temat błędów wywoływanych zmianami koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości podsumowany został na ryc. 8. Widoczne na zamieszczonym wykresie rozbieżności pozwalają jedynie przypuszczać, że ewentualne błędy nie powinny przekraczać około 600 lat, przy czym zarówno znak, jak i wielkość błędów są nieokreślone.

4. NEOLIT ORAZ EPOKI BRĄZU I ŻELAZA

Pomimo zasadniczych różnic kulturowych i ogromnego zebranego materiału faktograficznego wymienione trzy okresy z punktu widzenia chronometrii radiowęglowej mogą być omawiane łącznie. Wspólne ich cechy to z jednej strony szczegółowość opracowanych sche-

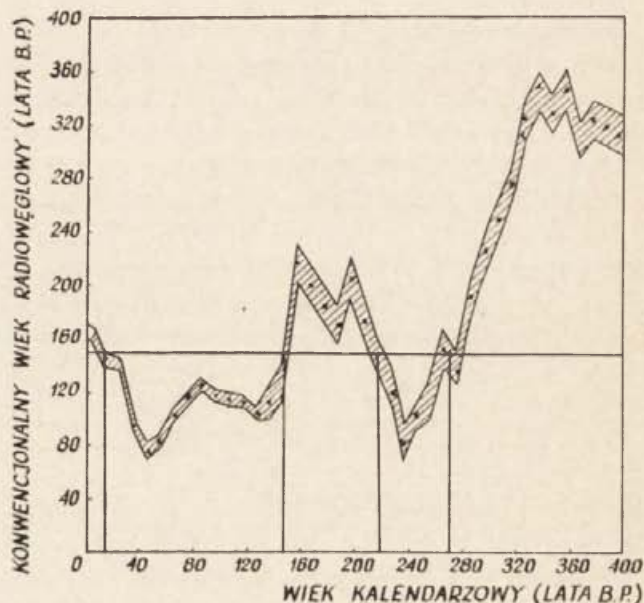
matów chronologicznych, tworzących skalę odniesienia wyników datowania radiowęglowego, a z drugiej — mniej więcej równe w całym przedziale błędy laboratoryjne, zawierające się w granicach od 40 do 60 lat. Cały przedział czasu jest ponadto objęty kalibracją radiowęglowej skali czasu. Omawianie wszystkich osobliwości datowania radiowęglowego i interpretacji wyników dotyczących tych epok byłoby właściwie powtórzeniem większości poprzednich rozważań (w szczególności s. 20–25).

W opinii autorów głównym ograniczeniem dokładności datowania radiowęglowego będzie tu nadal zagadnienie korygowania dat radiowęglowych. Błąd poprawek dendrochronologicznych szacowany jest w obecnie obowiązujących wersjach na ponad 50 lat (zob. s. 30–32); jeżeli nawet w przyszłości, w miarę wzrostu dokładności krzywych kalibracyjnych i wzrostu precyzji wszystkich pomiarów chronometrycznych, zmniejszy się znacznie łączny błąd dat skorygowanych, wynikający z sumowania błędu wieku konwencjonalnego i błędu poprawki, to pozostanie nadal istotny problem niejednoznaczności konwersji dat konwencjonalnych do skali kalendarzowej (astronomicznej), związany ze skomplikowanym przebiegiem zmian koncentracji izotopu ^{14}C w przeszłości i występowaniem licznych maksimów i minimów lokalnych, widocznych szczególnie wyraźnie na przedstawionym (ryc. 13) wykresie Suessa (1970).

5. CZASY HISTORYCZNE

Dokładność datowania radiowęglowego w przedziale ostatnich 600–700 lat jest w głównej mierze ograniczona jak wyżej, skomplikowana zależnością między konwencjonalnym wiekiem radiowęglowym a wiekiem historycznym, powodującą niejednoznaczność przypisania dat historycznych odpowiednim datom konwencjonalnym. Ponieważ aktywność próbek z tego okresu jest stosunkowo duża, można bez większego wysiłku uzyskać wartości błędów laboratoryjnych znacznie mniejsze niż przy datowaniu na przykład próbek z okresu neolitu. W konsekwencji istotną rolę zaczynają odgrywać błędy wy-

kające z niewielkich zmian składu izotopowego, wywoływane zjawiskiem frakcjonowania izotopowego. Właściwie wszystkie próbki organiczne z tego okresu winny być analizowane za pomocą spektrometru masowego, a wyniki datowań korygowane ze względu na frakcjonowanie izotopowe. Wspomniany skomplikowany przebieg zależności między wiekiem konwencjonalnym a wiekiem historycznym uniemożliwia praktycznie datowanie w przedziale ostatnich 200–300 lat. Ilustracją niejednoznaczności jest przedstawiona na ryc. 19 sytuacja,



Ryc. 19. Ilustracja niejednoznaczności konwersji konwencjonalnych dat radiowęglowych na daty kalendarzowe z ostatnich 400 lat.

An illustration of diverse conversion of conventional radiocarbon dating into historical data from the last 400 years

gdzie wiekowi konwencjonalnemu wynoszącemu 150 B. P. odpowiada kilka dat historycznych, wyznaczonych przez przecięcie odpowiedniej linii poziomej z krzywą łamaną, przedstawiającą wykres kalibracyjny opracowany przez Stuivera (1978).

ZAKOŃCZENIE

Przedstawiony Czytelnikom „Przeglądu Archeologicznego” artykuł stanowi pierwsze w polskim piśmiennictwie całościowe opracowanie zagadnień związanych z zastosowaniem chronometrii radiowęglowej w badaniach archeologicznych i zapewne jest w związku z tym w wielu miejscach niedoskonały. Autorzy, zajmując się od ponad dziesięciu lat chronometrią radiowęglową, wielokrotnie spotykali się z zapytaniami dotyczącymi konkretnych zagadnień technicznych i interpretacyjnych, jak również z postulatami opracowania kompendium wiedzy o metodzie ^{14}C . Ta inspiracja ze strony „użytkowników” chronometrii radiowęglowej wpłynęła niewątpliwie na

zawartość i układ artykułu. Jednocześnie analiza dziesięcioletniej działalności Laboratorium ^{14}C w Gliwicach, tudzież licznych publikacji z zakresu archeologii, prowadzi do wniosku, że dotychczasowy stan wykorzystania chronometrii radiowęglowej w badaniach archeologicznych jest niezadowolający.

Jako główną przyczynę należy wymienić niski udział datowań na potrzeby archeologii w niewysokiej całkowitej liczbie wykonywanych rocznie oznaczeń wieku oraz nie zawsze najwłaściwszy dobór stanowisk i próbek do datowania, co przejawia się — zdaniem autorów — między innymi w nadmiernej liczbie datowań próbek

z okresu ostatniego tysiąclecia w porównaniu z liczbami datowań starszych okresów. Intensywna modernizacja i rozbudowa laboratorium gliwickiego w ostatnich latach znacznie poprawiła sytuację sprawiając, że datowania radiowęglowe stały się raczej dostępne dla polskich badaczy. Postępowi technicznemu powinien jednak to-

warzyszyć postęp w zakresie metodyki badań, aby zapewnić jak najlepsze wykorzystanie możliwości, które stwarza chronometria radiowęglowa w granicach określonych uproszczonym charakterem jej podstawowych założeń, zwłaszcza przy ciągle jeszcze istniejącym poważnym ograniczeniu liczby datowanych rocznie próbek.

BIBLIOGRAFIA

Skróty

- AmA — American Antiquity, Washington.
 EPSL — Earth and Planetary Science Letters, Amsterdam.
 GCA — Geochemica et Cosmochemica Acta, Oxford.
 IAEA Symp. — *Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting*, International Atomic Energy Agency, Vienna 1967.
 Proc. 9th Conf. — *Proceedings of the Ninth International Conference*, Los Angeles and La Jolla 1976. Radiocarbon Dating, R. Berger, H. E. Suess (ed.), University of California Press, Berkeley—Los Angeles—London 1979.
 R — Radiocarbon, New Haven, Conn., USA.
 ZNPŚI — *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria Matematyka-Fizyka*, Gliwice.
 XII. Nobel Symp. — *Proceedings of the XII Nobel Symposium*, Uppsala 1970. Radiocarbon Variations and Absolute Chronology, I. U. Olsson ed., Stockholm 1970, Almquist and Wiksell.

Literatura

- AGOGINO G. A.
 1968 *The Experimental Removal of Preservatives from Radiocarbon Samples*, „Plains Anthropologist”, t. 13, s. 146 n.
 ANDERSON E. C., LIBBY W. F.
 1951 *World-Wide Distribution of Natural Radiocarbon*, „The Physical Review”, t. 81, s. 64–69.
 ARNOLD J. R., LIBBY W. F.
 1949 *Age Determinations by Radiocarbon Content: Checks with Samples of Known Age*, „Science”, t. 110, s. 678–680.
 BANNISTER B., DAMON P. E.
 1972 *A Dendrochronologically Derived Primary Standard for Radiocarbon Dating*, [w:] RAFTER, GRANT-TAYLOR 1972, s. 676–685.
 BARBETTI M., FLUDE K.
 1979 *Geomagnetic Variations During the Late Pleistocene Period and Changes in the Radiocarbon Time Scale*, „Nature”, t. 279, s. 202–205.
 BARKER H.
 1953 *Radiocarbon Dating: Large Scale Preparation of Acetylene from Organic Materials*, „Nature”, t. 172, s. 36 n.
 1970 *Critical Assessment of Radiocarbon Dating*, „Philosophical Transactions of the Royal Society”, t. A269, London, s. 37–45.
 1972 *The Accuracy of Radiocarbon Dates*, „Journal of African History”, t. 13, s. 177–187.
 BAXTER M. S., FARMER J. G.
 1973 *Radiocarbon: Short Term Variations*, EPSL, t. 20, s. 295–299.
 BAXTER M. S., WALTON A.
 1970a *Glasgow University Radiocarbon Measurements II*, R, t. 12, s. 496–502.
 1970b *Radiocarbon Dating of Mortars*, „Nature”, t. 255, s. 937 n.
 1971 *Fluctuations of Atmospheric Carbon-14 Concentrations during the Past Century*, „Proceedings of the Royal Society”, Ser. B, t. 321, London, s. 105–127.
 BECKER B.
 1979 *Holocene Tree Ring Series from Southern Central Europe for Archaeologic Dating, Radiocarbon Calibration and Stable Isotope Analysis*, [w:] Proc. 9th Conf., s. 554–565.
 1980 *Tree-Ring Dating and Radiocarbon Calibration in South-Central Europe*, R, t. 22, s. 219–226.
 BEER J., GIERTZ V., MÖLL M., OESCHGER H., RIESEN T., STRAHM C.
 1979 *The Contribution of the Swiss Lake-Dwellings to the Calibration of Radiocarbon Dates*, [w:] Proc. 9th Conf., s. 566–584.
 BENNETT C. L., BEUKENS R. P., CLOVER M. R., GOVE H. E., LIEBERT R. B., LITHERLAND A. E., PURSER K. H., SONDSHEIM W. E.
 1977 *Radiocarbon Dating Using Electrostatic Accelerators: Negative Ions Provide the Key*, „Science”, t. 198, s. 508–510.
 BERGER R.
 1970 *The Potential and Limitations of Radiocarbon Dating in the Middle Ages: The Radiochronologist View*, [w:] R. BERGER (ed.), *Scientific Methods in Medieval Archaeology*, Berkeley, Univ. of California Press, s. 89–98.
 1976 *Radiocarbon Dating in the Prehistoric Past: Accuracy and Limitations*, [w:] J. LABEYRIE, C. LALOU (ed.), *Union Internationale des Sciences Prehistoriques et Protohistoriques, XI^e Congres, Colloque I, Datations Absolues et Analyses Isotopiques en Prehistoire, Methodes et Limites*, Nice, Centre National de la Recherche Scientifique, s. 21–38.
 BERGER R., SUESS H. E.
 1979 *Preface*, [w:] Proc. 9th Conf., s. XI n.
 BERGER R., HORNEY A. G., LIBBY W. F.
 1964 *Radiocarbon Dating of Bone and Shell from their Organic Component*, „Science”, t. 144, s. 999–1001.
 BRANDT S.
 1976 *Metody statystyczne i obliczeniowe analizy danych*, Warszawa, PWN.
 BRUNS M., LEVIN J., MÜNNICH K. O., HUBBERTEN H. W., FILLIPAKIS S.
 1980 *Regional Sources of Volcanic Carbon Dioxide and their Influence on ¹⁴C Content of Present-Day Material*, R, t. 22, s. 532–536.
 BURKE W. H., MEINSCHEN W. G.
 1955 *C¹⁴ Dating with a Methane Proportional Counter*, „The Review of Scientific Instruments”, t. 26, s. 1137–1140.
 BURLEIGH R., LONGWORTH I. H., WAINWRIGHT G. J.
 1972 *Relative and Absolute Dating of Four Late Neolithic Enclosures: An Exercise in the Interpretation of Radiocarbon Determinations*, „Proceedings of the Prehistoric Society”, t. 38, s. 389–407.

- CAMPBELL J. A., BAXTER M. S.
1979 *Radiocarbon Measurements on Submerged Forest Floating Chronologies*, "Nature", t. 278, s. 409-413.
- CHATTERS R. M., CROSBY J. W. III, ENGSTRAND L. G.
1969 *Fumarole Gaseous Emanations. Their Influence on Carbon-14 Dates*, Washington State University Technical Report, Circ. No. 32, Pullman.
- CLARK R. M.
1975 *A Calibration Curve for Radiocarbon Dates*, "Antiquity", t. 49, s. 251-266.
- COLES J. M., JONES R. A.
1975 *Timber and Radiocarbon Dates*, "Antiquity", t. 49, s. 123-125.
- CRAIG H.
1953 *The Geochemistry of Stable Carbon Isotopes*, GCA, t. 3, s. 53-92.
1957 *Isotopic Standards for Carbon and Oxygen and Correction Factors for Mass-Spectrometric Analysis of Carbon Dioxide*, GCA, t. 12, s. 133-140.
1961 *Mass-Spectrometric Analysis of Radiocarbon Standards*, R, t. 3, s. 1-3.
- DAMON P. E.
1970 *Radiocarbon as an Example of the Unity of Science*, [w:] *XII Nobel Symp.*, s. 641-644.
- DAMON P. E., LONG A.
1962 *Arizona Radiocarbon Dates III*, R, t. 4, s. 239-249.
- DAMON P. E., FERGUSON C. W., LONG A., WALLICK E. I.
1974 *Dendrochronologic Calibration of the Radiocarbon Time Scale*, AmA, t. 39, s. 350-366.
- DAMON P. E., HAYNES C. V., LONG A.
1964 *Arizona Radiocarbon Dates V*, R, t. 6, s. 91-107.
- DAMON P. E., LERMAN J. C., LONG A.
1978 *Temporal Fluctuations of Atmospheric ^{14}C : Causal Factors and Implications*, "Annual Review of Earth and Planetary Sciences", t. 6, s. 457-494.
- DAMON P. E., LONG A., WALLICK E. I.
1972 *Dendrochronologic Calibration of the C-14 Time Scale*, [w:] RAFTER, GRANT-TAYLOR 1972, s. 44-59.
1973a *On the Magnitude of the 11-Year Radiocarbon Cycle*, EPSL, t. 20, s. 300-306.
1973b *Comments on "Radiocarbon: Short-Term Variations"* by M. S. Baxter and J. G. Farmer, EPSL, t. 20, s. 311-314.
- DELIBRIAS G., LABEYRIE J.
1965 *The Dating of Mortars by the Carbon-14 Method*, [w:] *Proceedings of the 6th International Conference on Carbon-14 and Tritium Dating*, Pullman s. 344-347.
- de JONG A. F. M., MOOK W. G.
1980 *Medium-Term Atmospheric ^{14}C Variations*, R, t. 22, s. 267-272.
- de VRIES Hl.
1958 *Variations in Concentration of Radiocarbon with Time and Location on Earth*, "Proc. Koenig. Ned. Akad. Wetensch.", Ser. B, t. 61, s. 94-102.
- de VRIES Hl., BARENDSEN G. W.
1953 *Radiocarbon Dating by a Proportional Counter Filled with Carbon Dioxide*, "Physica", t. 19, s. 987-1003.
- DONNER J. J., JUNGNER H., VASARI Y.
1971 *The Hard-Water Effect on Radiocarbon Measurements of Samples from Säynäjälampi, North-East Finland*, "Commentationes physico-mathematicae", t. 41, s. 307-310.
- EMORY K. P., SINOTO Y. H.
1969 *Age of the Sites in the South Point Area, Ka'u, Hawaii*, Pacific Anthropological Records, No. 8, Honolulu.
- ERLENKEUSER H.
1978 *Optimum Operating Conditions of ^{14}C -Methane Isotope Enrichment by Concentric Type Thermal Column Diffusion for Use in Radiocarbon Dating*, R, t. 20, s. 313-332.
- 1979 *A Thermal Diffusion Plant for Radiocarbon Isotope Enrichment from Natural Samples*, [w:] *Proc. 9th Conf.*, s. 216-237.
- FAIRHALL A. W., SCHELL W. R., TAKASHIMA Y.
1961 *Apparatus for Methane Synthesis for Radiocarbon Dating*, "The Review of Scientific Instruments", t. 32, s. 323-325.
- FARMER J. G., BAXTER M. S.
1972 *Short-Term Trends in Natural Radiocarbon*, [w:] RAFTER, GRANT-TAYLOR 1972, s. 58-71.
- FERGUSON C. W.
1969 *A 7104-Year Annual Tree-Ring Chronology for Bristlecone Pine, Pinus aristata, from White Mountain, California*, "Tree Ring Bulletin", t. 29, s. 3-29.
1970 *Dendrochronology of Bristlecone Pine, Pinus aristata. Establishment of a 7484-Year Chronology in the White Mountains of Eastern-Central California USA*, [w:] *XII Nobel Symp.*, s. 237-259.
- FLETCHER J.
1968 *Radiocarbon Dating for Medieval Timber Buildings*, "Antiquity", t. 42, s. 230 n.
- FOLK R. L., VALASTRO S., JR.
1979 *Dating of Lime Mortar by ^{14}C* , [w:] *Proc. 9th Conf.*, s. 721-732.
- GEYH M. A.
1971 *Statistische Auswertung von C^{14} -Daten archäologischen Proben*, "Nachrichten aus Niedersachsen Urgeschichte", t. 40, s. 199-208.
- GODWIN H.
1962 *The Half-Life of Radiocarbon*, "Nature", t. 195, s. 984.
- GOSLAR T.
1981 *Badanie przydatności muszli do datowania metodą ^{14}C* , (praca dyplomowa magisterska, Politechnika Śląska, Gliwice).
- GROOTES P. M.
1977 *Thermal Diffusion Isotopic Enrichment and Radiocarbon Dating Beyond 50,000 Years B.P.* (praca doktorska, Groningen University, Groningen).
- HANGEN R. K.
1967 *Tree Ring Indices: A Circumpolar Comparison*, "Science", t. 158, s. 773-775.
- HAYNES C. V.
1967 *Bone Organic Matter and Radiocarbon Dating*, [w:] *IAEA Symp.*, s. 163-167.
- HAYNES C. V., DAMON P. E., GREY D. C.
1966 *Arizona Radiocarbon Dates VI*, R, t. 8, s. 1-21.
- HEDGES R. E. M., MOORE C. B.
1978 *Enrichment of ^{14}C and Radiocarbon Dating*, "Nature", t. 276, s. 255-257.
- HO T. Y., MARCUS L. F., BERGER R.
1969 *Radiocarbon Dating of Petroleum-Impregnated Bone from Tar Pits at Rancho La Brea, California*, "Science", t. 164, s. 1051 n.
- KARLEN I., OLSSON I. U., KALLBERG P., KILLICCI S.
1966 *Absolute Determination of the Activity of Two ^{14}C Dating Standards*, "Arkiv Geofysik", t. 6, s. 465-471.
- LAMB H. H.
1965 *The Early Medieval Warm Epoch and Its Sequel*, "Paleogeography, Paleoclimatology, Paleocology", t. 1, s. 13-37.
- LAVRUKHINA A. K., ALEXEEV V. A.
1977 *Cosmochemistry Laboratory Natural Radiocarbon Measurements I*, R, t. 19, s. 13-18.
- LAZEAR G., DAMON P. E., STERNBERG R,

- 1980 *The Concept of DC Gain in Modelling Secular Variations in Atmospheric ^{14}C* , R, t. 22, s. 318–327.
- LEACH B. F.
1972 *Multi-Sampling and Absolute Dating Methods: A Problem of Statistical Combination for Archaeologists*, "New Zealand Archaeological Association Newsletter", t. 15, s. 113–116.
- LERMAN J. C., MOOK W. G., VOGEL J. C.
1970 *C-14 in Tree Rings from Different Localities*, [w:] *XII Nobel Symp.*, s. 273–301.
- LIBBY W. F.
1946 *Atmospheric Helium Three and Radiocarbon from Cosmic Radiation*, "The Physical Review", t. 69, s. 671 n.
1955 *Radiocarbon Dating*, Chicago, Univ. of Chicago Press, 2nd Ed.
1967 *History of Radiocarbon Dating*, [w:] *IAEA Symp.*, s. 3–25.
- LONG A., RIPPETEAU B.
1974 *Testing Contemporaneity and Averaging Radiocarbon Dates*, AmA, t. 39, s. 205–215.
- LONGIN R.
1971 *New Method of Collagen Extraction for Radiocarbon Dating*, "Nature", t. 230, s. 241 n.
- MACKIE E., COLLIS J., EWER D. W., SMITH A., SUESS H., RENFREW C.
1971 *Thoughts on Radiocarbon Dating*, "Antiquity", t. 45, s. 197–204.
- MCCULLOCH B., TROTTER M.
1974 *The First Twenty Years. Radiocarbon Dates for South Island Moa-Hunter Sites 1955–1974*, "New Zealand Archaeological Association Newsletter", t. 18, s. 1–17.
- MICHAEL H. N.
1978 *Radiocarbon Dates from Akrotiri, Thera, 1967–1977*, [w:] *Thera and the Aegean World. Papers of 2nd International Congress*, C. Doumas ed., London, s. 791–795.
- MICHAEL H. N., RALPH E. K.
1974 *University of Pennsylvania Radiocarbon Dates XVI*, R, t. 16, s. 198–218.
- MOŚCICKI W.
1953a *On the Use of $\text{CO}_2 + \text{CS}_2$ Filled GM. Counters for Age Determination*, "Acta Physica Polonica", t. 12, s. 238–240.
1953b *Pierwsze wyniki datowania wieku drewna kopalnego w Polsce metodą radiowęglą*, "Acta Geologica Polonica", t. 3, s. 87–89.
- MULLER R. A.
1977 *Radioisotope Dating with a Cyclotron*, "Science", t. 196, s. 489–494.
- MÜNNICH K. O.
1957 *Heidelberg Natural Radiocarbon Measurements I*, "Science", t. 126, s. 194–199.
- NELSON D. E., KORTELING R. G., STOTT W. R.
1977 *Carbon-14. Direct Determination at Natural Concentrations*, "Science", t. 198, s. 507 n.
- NOAKES J. E., KIM S. M., AKERS L. K.
1967 *Recent Improvements in Benzene Chemistry for Radiocarbon Dating*, GCA, t. 31, s. 1094–1096.
- OLSON E. A.
1963 *The Problem of Sample Contamination in Radiocarbon Dating*, (praca doktorska, Columbia University).
- OLSSON I. U.
1970 *Radiocarbon Variations and Absolute Chronology*, [w:] *XII Nobel Symp.*
1974 *Some Problems in Connection with the Evaluation of C^{14} Dates*, "Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar", t. 96, s. 311–320.
1979a *Radiometric Dating*, [w:] B. BERGLUND ed., *Palaeohydrological Changes in the Temperate Zone in the Last 15 000 Years. Subproject B. Lake and Mire Environment. Project Guide, Vol. II: Specific Methods*, Lund, Lund University, s. 1–38.
- 1979b *The Importance of the Pretreatment of Wood and Charcoal Samples*, [w:] *Proc. 9th Conf.*, s. 135–146.
- 1979c *A Warning Against Radiocarbon Dating of Samples Containing Little Carbon*, "Boreas", t. 8, s. 203–207.
- 1979d *The Radiocarbon Content in Different Reservoirs*, [w:] *Proc. 9th Conf.*, s. 613–618.
- OLSSON I. U., OSADEBE F. A. N.
1974 *Carbon Isotope Variations and Fractionation Corrections in ^{14}C Dating*, "Boreas", t. 3, s. 139–146.
- OLSSON I. U., EL-DAOUSHY M. F. A. F., ABD-EL-MAGEED A. I., KLASSON M.
1974 *A Comparison of Different Methods of Pretreatment of Bones*, "Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar", t. 96, s. 171–181.
- PAZDUR A., PAZDUR M. F.
1979 *Methods of Sample Pretreatment in Gliwice Radiocarbon Laboratory*, "Prace i Materiały Muzeum Archeologicznego i Entograficznego w Łodzi", Seria Archeologiczna, t. 26, s. 279–282.
- PAZDUR M. F.
1976 *Counting Statistics in Low-Level Radioactivity Measurements with Fluctuating Counting Efficiency*, "International Journal of Applied Radiation and Isotopes", t. 27, s. 179–186.
1977 *Problemy metodologii i opracowania statystycznego wyników pomiarów naturalnych aktywności C-14* (praca doktorska, Uniwersytet Jagielloński, Kraków).
1980a *Radiowęgiel: izotop uniwersalny*, "Postępy Fizyki", t. 31, s. 321–343.
1980b *Pobieranie, przygotowanie i opis próbek organicznych przeznaczonych do datowania metodą ^{14}C* , "Archeologia Polski", t. 24, s. 317–333.
1982 *Badanie dokładności datowania metodą ^{14}C późnoplejstoczeńskich i holoczeńskich osadów organogenicznych*, ZNPŚL, nr 41, s. 1–81.
- PAZDUR M. F., AWSIUK R., PAZDUR A., WALANUS A.
1980 *Interlaboratory Cross-Check Dating at Gliwice Radiocarbon Laboratory*, "Quaestiones Geographicae", t. 6, s. 79–81.
- PAZDUR M. F., BLUSZCZ A.
1979 *Zastosowanie akceleratorów w geochronologii*, "Postępy Fizyki", t. 30, s. 275–277.
- PAZDUR M., KOSTKIEWICZ E., MOŚCICKI W., PAZDUR A., POMYKAŁA W., ZASTAWNY A.
1973 *Analiza statystyczna wyników pomiarów tłu i standardu oraz analiza korelacji pomiędzy parametrami fizycznymi wpływającymi na punkt pracy licznika proporcjonalnego*, ZNPŚL, nr 23, s. 51–69.
- PAZDUR M. F., MOŚCICKI W., PAZDUR A., ZASTAWNY A.
1979 *Pomiary kalibracyjne szybkości zliczeń tła licznika proporcjonalnego i standardu aktywności C-14 współczesnej biosfery*, ZNPŚL, nr 32, s. 81–89.
- PAZDUR M. F., PAZDUR A.
1980 *Radiocarbon Dating of Calcareous Gyttja Sediments of North Polish Lakes*, "Polskie Archiwum Hydrobiologii", t. 27, s. 25–36.
- PAZDUR M. F., PAZDUR A., AWSIUK R., WALANUS A.
1979 *Daty wodowania i zatonięcia "miedziowca", uzyskane na podstawie analizy metodą ^{14}C* , „Kwartalnik Historii Kultury Materialnej”, t. 27, s. 315–330.
- PAZDUR M. F., WALANUS A.
1979a *Statistical Processing of Data and Age Calculations in Gliwice Radiocarbon Laboratory*, "Prace i Materiały

- Muzeum Archeologicznego i Etnograficznego w Łodzi”,
Seria Archeologiczna, t. 26, s. 283–289.
- 1979b *Analiza długookresowej stabilności warunków pracy aparatury pomiarowej w Laboratorium C-14, ZNPŚI, nr 32, s. 111–120.*
- PAZDUR M. F., WALANUS A., MOŚCICKI W.
1978 *A Method of Continuous Examination of Counting Efficiency During Measurements of Natural Radiocarbon by a CO₂-Filled Proportional Counter*, “Nuclear Instruments and Methods”, t. 151, s. 541–547.
- PEARSON G. W.
1980 *High Precision Radiocarbon Dating by Liquid Scintillation Counting Applied to Radiocarbon Timescale Calibration*, R, t. 22, s. 337–345.
- PEARSON G. W., PILCHER J. R., BAILLIE M. G. L., HILLAM J.
1977 *Absolute Radiocarbon Dating Using a Low Altitude European Tree-Ring Calibration*, “Nature”, t. 270, s. 25–28.
- POLACH H. A.
1969 *Optimization of Liquid Scintillation Radiocarbon Age Determinations and Reporting of Ages*, “Atomic Energy in Australia”, t. 12, s. 21–28.
1972 *Cross-Checking of NBS Oxalic Acid and Secondary Radiocarbon Dating Standards*, [w:] RAFTER, GRANT-TAYLOR 1972, s. 688–717.
1976 *Radiocarbon Dating as a Research Tool in Archaeology. Hopes and Limitations*, [w:] JN. BARNARD (ed.), *The Proceedings of a Symposium on Scientific Methods of Research in the Study of Ancient Chinese Bronzes and Southeast Asian Metal and Other Archaeological Artifacts*, National Gallery of Victoria, Melbourne, Australia, s. 255–298.
1979 *Correlation of ¹⁴C Activity of NBS Oxalic Acid with Arizona 1850 Wood and ANU Sucrose Standards*, [w:] *Proc. 9th Conf.*, s. 115–125.
- POLACH H. A., KRUEGER H. W.
1972 *Isotopic Fractionation of NBS Oxalic Acid and ANU Sucrose Radiocarbon Dating Standards*, [w:] RAFTER, GRANT-TAYLOR 1972, s. 718–724.
- POLACH H. A., KRUEGER H. W., BANNISTER B., DAMON P. E., RAFTER T. A.
1972 *Correlation of ¹⁴C Activity of NBS Oxalic Acid with Arizona 1850 Wood and ANU Sucrose Radiocarbon Dating Standards. A Preliminary Report of Investigations and Results*, [w:] RAFTER, GRANT-TAYLOR 1972, s. 686 n.
- POLACH H. A., STIPP J. J.
1967 *Improved Synthesis Technique for Methane and Benzene Radiocarbon Dating*, “International Journal of Applied Radiation and Isotopes”, t. 18, s. 359–364.
- RAFTER T. A.
1955 *Carbon Dioxide as a Substitute for Solid Carbon in ¹⁴C Age Measurements*, “New Zealand Journal of Science and Technology”, t. 36B, s. 363–370.
- RAFTER T. A., GRANT-TAYLOR T.
1972 (red.) *Proceedings of the Eighth International Conference on Radiocarbon Dating, Lower Hutt, New Zealand*, Wellington, Royal Society of New Zealand.
- RALPH E. K.
1971 *Carbon-14 Dating*, [w:] H. N. MICHAEL, E. K. RALPH, (ed.), *Dating Techniques for the Archaeologist*, Cambridge, Mass., Massachusetts Institute of Technology Press, s. 1–48.
- RALPH E. K., MICHAEL H. N., HAN M. C.
1973 *Radiocarbon Dates and Reality*, “MASCA Newsletter”, t. 9, s. 1–20.
- SAUPE F., STRAPPA O., COPPENS R., GUILLET B., JAEGY R.
1980 *A Possible Source of Error in ¹⁴C Measurements: Volcanic Emanations (Example from the Monte Amiata District, Provinces of Grosseto and Siena, Italy)*, R, t. 22, s. 525–536.
- SCHOCH H., BRUNS M., MÜNNICH K. O., MÜNNICH M.
1980 *A Multi-Counter System for High Precision Carbon-14 Measurements*, R, t. 22, s. 442–447.
- SPAULDING A. C.
1958 *The Significance of Differences in Carbon-14 Dates*, AmA, t. 23, s. 309–311.
- STENHOUSE M. J.
1979 *¹⁴C Content in Nineteenth Century Tree Rings*, [w:] *Proc. 9th Conf.*, s. 511–519.
- STUIVER M.
1970 *Tree Ring, Varve and Carbon-14 Chronologies*, “Nature”, t. 228, s. 454 n.
1978 *Radiocarbon Timescale Tested Against Magnetic and Other Dating Methods*, “Nature”, t. 273, s. 271–274.
- STUIVER M., POLACH H. A.
1977 *Reporting of ¹⁴C Data*, R, t. 19, s. 355–363.
- STUIVER M., ROBINSON S. W., YANG I. C.
1979 *¹⁴C Dating to 60,000 Years B.P. with Proportional Counters*, [w:] *Proc. 9th Conf.*, s. 202–215.
- STUIVER M., SMITH C. S.
1965 *Radiocarbon Dating of Ancient Mortar and Plaster*, [w:] *Proceedings of the 6th International Conference on Carbon-14 and Tritium Dating*, Pullman, s. 338–343.
- STUIVER M., SUSS H. E.
1966 *On the Relationship between Radiocarbon Dates and True Ages*, R, t. 8, s. 534–540.
- SUSS H. E.
1954 *Natural Radiocarbon Measurements by Acetylene Counting*, “Science”, t. 120, s. 5–7.
1955 *Radiocarbon Concentration in Modern Wood*, “Science”, t. 122, s. 415–417.
1967 *Bristlecone Pine Calibration of the Radiocarbon Time Scale from 4100 B.C. to 1500 B.C.*, [w:] *IAEA Symp.*, s. 143–151.
1970 *Bristlecone Pine Calibration of the Radiocarbon Timescale 5200 B.C. to the Present*, [w:] *XII Nobel Symp.*, s. 303–311.
1979 *A Calibration Table for Conventional Radiocarbon Dates*, [w:] *Proc. 9th Conf.*, s. 777–784.
- SWITSUR V. R.
1973 *The Radiocarbon Calendar Recalibrated*, “Antiquity”, t. 47, s. 131–137.
- TAMERS M. A., PEARSON F. J.
1965 *Validity of Radiocarbon Dates on Bone*, “Nature”, t. 208, s. 1053–1055.
- TANS P. P., DE JONG A. F. M., MOOK W. G.
1978 *Chemical Pretreatment and Radial Flow of C14 in Tree Ring*, “Nature”, t. 271, s. 234n.
- TANS P. P., MOOK W. G.
1979 *Design, Construction and Calibration of a High Accuracy Carbon-14 Counting Set-Up*, R, t. 21, s. 22–40.
- TAUBER H.
1979 *¹⁴C Activity of Arctic Marine Mammals*, [w:] *Proc. 9th Conf.*, s. 447–452.
- TAYLOR R. E., SLOTA P. S.
1979 *Fraction Studies on Marine Shell and Bone Samples for Radiocarbon Analyses*, [w:] *Proc. 9th Conf.*, s. 422–432.
- VANHOORNE R., VAN DOUGEN W.
1976 *Antwerp University Radiocarbon Dates I*, R, t. 18, s. 151–153.
- VOGEL J. C.
1980 *Accuracy of the Radiocarbon Time-Scale Beyond 15,000 B.P.*, R, t. 22, s. 210–218.
- WARD G. K., WILSON S. R.
1978 *Procedures for Comparing and Combining Radiocarbon Age Determinations. A Critique*, “Archaeometry”, t. 20, s. 19–31.

WEINSTEIN G. A., BETANCOURT P. P.

1978 *Problems of Interpretation of the Akrotiri Radiocarbon Dates*, [w:] C. DOUMAS (ed.), *Thera and the Aegean World. Papers of 2nd International Congress*, London, s. 791-795.

WILLKOMM H., ERLENKEUSER H.

1970 *University of Kiel Radiocarbon Measurements V*, R, t. 12, s. 526-533.

YANG A. I., FAIRHALL A. W.

1972 *Variations of Natural Radiocarbon During the Last 11 Millennia and Geophysical Mechanisms for Producing Them*, [w:] RAFTER, GRANT-TAYLOR 1972, s. 44-57.

ZIELIŃSKI R.

1972 *Tablice statystyczne*, Warszawa, PWN.

RADIOCARBON DATING AS A RESEARCH METHOD IN ARCHAEOLOGY. POSSIBILITIES, LIMITATIONS, PROSPECTS

Summary

Radiocarbon dating as a method of determining the absolute age derives directly from classical nuclear physics and constitutes one of many practical examples of using natural radioactive isotopes. During more than thirty years of its development this method evolved, to a degree, into an independent scientific discipline, using its own system of notions, markings and conventions. The principal objective of this paper is to present basic assumptions of radiocarbon dating and selected technical problems, the actual position of research, above all, concerning calibration of the radiocarbon timescale and a discussion on certain basic problems involving the interpretation of dating results.

1950 can be stipulated as the year in which radiocarbon dating originated. During the first decade of development of this method there grew up some principal centres of radiocarbon dating in Europe (incl. Groningen, Copenhagen, Uppsala, Munich, Cambridge, Trondheim), not counting American centres headed by Chicago University which housed a team led by Willard F. Libby, later Nobel prize winner and creator of the radiocarbon dating method. The first tests with carbon 14 in natural samples were made with simple techniques. The tested sample — elemental solid carbon — was placed on the inside surface of a nuclear radiation detector. This method produced results of a ± 200 to ± 400 years accuracy for ages of several thousand years.

Methods of a proportional counter filled with pure carbon dioxide elaborated by de Vries and Barendsen (1953) and Rafter (1955) contributed to an essential progress in laboratory techniques and led to a higher accuracy in dating. At present, scientists testing natural carbon 14 isotopes use proportional counters filled with carbon dioxide, methane, acetylene and the so-called liquid scintillator method in which benzene with an admixture of a small amount of special organic compounds, produces light pulses accompanying the appearance of particles of nuclear radiation, represent the tested sample.

Carbon occurring in Nature contains three isotopes: ^{12}C , ^{13}C and ^{14}C . Isotopes ^{12}C and ^{13}C are stable and constitute basic components — natural samples con-

tain 98.9 per cent of isotope ^{12}C and 1.1% of isotope ^{13}C . Isotope ^{14}C is radioactive and decays by emitting beta particles from the nucleus. It occurs in trace amounts in natural samples. The average isotope ^{14}C concentration in living biosphere amounts to $10^{-10}\%$. The low contents of isotope ^{14}C in natural samples results in a very small intensity of nuclear radiation produced by isotope decay and much smaller than the intensity of cosmic radiation reaching the Earth, and also than the radiation intensity linked with natural radioactive environmental pollution. About 13.5 disintegrations of isotope ^{14}C nuclei occur during 1 minute in one gram of pure carbon extracted from a living plant.

A precise determination of isotope ^{14}C concentration requires the use of special detectors constructed only for this purpose, produced from particularly pure materials, additionally screened against external radiation and involving prolonged measurements ranging from 20 to 50 hours. In recent years, intensive works have begun on new methods of detecting ^{14}C isotope, works which could increase the quantity and accuracy of dating and extend the range of radio carbon dating to about 100,000 years. Considerable advantages are attached to a method involving the use of an accelerator since it requires very small samples and short testing times. The first tests of this kind (Bennet et al., 1977) were carried out in 1979-1980. Samples used for testing amounted to a dozen or so milligrammes, testing time — to about one hour.

The age of organic vestiges is determined on the basis of the radioactive decay law which, transformed, takes the simple form:

$$T = 8033 \ln \frac{S_0}{S}$$

where S_0 is the activity of a pattern of contemporary biosphere, S — the activity of dated vestiges. The use of this formula to determine the age of organic vestiges requires the acknowledgement of three basic assumptions: a — isotope ^{14}C concentration is the same in all living organisms; b — the concentration of ^{14}C isotopes in the atmosphere and biosphere has not changed during the last scores of thousands of years; c — there

was no exchange of carbon between dated vestiges and the environment from the moment of decay of the organism which provided these vestiges, up to the present time.

Basic notions of radioactive dating include concepts relating to the conventional radiocarbon timescale (or conventional radiocarbon age) and the standard error of age measurement. By conventional radiocarbon age we understand the age calculated according to the formula referred to and the year zero (generally accepted as A. D. 1950), while the value S_c is determined on the basis of activity measurements of the international NBS Oxalic Acid standard. The notion of the conventional radiocarbon age contains a hidden assumption concerning the stability of ^{14}C isotope concentration in the past and assumes — as the basis of age calculation — the so-called Libby's value for half-life time of the ^{14}C isotope, amounting to 5570 years (Godwin 1962). The standard error defines the accuracy of absolute age measurement resulting merely from considering the accuracy of determining the ^{14}C activity of standard sample and the dated sample and contains no extra-laboratory factors. According to international conventions (Stuiver, Polach 1977) all datings published in the specialistic periodical "Radiocarbon" have to be published as conventional radiocarbon ages together with their standard errors.

The usefulness of radiocarbon dating in archeological studies is strictly conditioned by the accuracy of achieved radiocarbon data. Chapter two, containing the principal part of the study, is completely devoted to a critical analysis of errors occurring in radiocarbon dating, a discussion on their sources and means of eliminating or minimizing these errors. They may be divided — in a simplified manner — into three groups: laboratory errors, those resulting from a simplified character of basic assumptions of the method and errors linked with individual properties of dated samples.

Laboratory errors result directly from the casual character of the process of radioactive decay and unavoidable laboratory factors. These may be reduced by the use of large masses of samples in age determination and an extension in the time of measurement. Typical values of laboratory errors in most laboratories used at present range from 40 to 60 years as regards samples of an absolute age not exceeding 6–8 thousand years. In accordance with international conventions referred to, each result of radiocarbon dating comprises two numbers — the measured absolute age and the laboratory error calculated according to strictly defined rules of procedure.

Errors linked with the simplified character of basic radiocarbon dating assumptions are essentially corrections which, in many cases, could be completely or partly eliminated. The simplest error included in this group is linked with the inclusion into calculations of conventional radiocarbon age of an — at present — his-

torical value for the half-life time of ^{14}C (the so-called Libby's value equalling 5570 years) instead of the latter determined, correct value amounting 5730 years. The elimination of this error, namely the passing from an absolute age (in Libby's scale) to the absolute age based on a correct value of half-life time requires a simple operation of multiplying the conventional radiocarbon age by the numerical coefficient 1.03 namely an increase by 3 per cent.

The phenomenon of isotopic fractionation, linked with complicated biochemical processes accompanying the assimilation of carbon by living organisms, is the successive source of errors (see fig. 5). These errors can be completely eliminated if supplementary measurements of coefficients of isotopic fractionation $\delta^{13}\text{C}$ for carbon dioxide, obtained from a dated sample, are carried out. In certain cases, these errors can be eliminated almost completely even without $\delta^{13}\text{C}$ measurements, if compilations of $\delta^{13}\text{C}$, published in literature concerning various organic substances (Polach 1976; Goslar 1981), are used.

The principal source of errors in radiocarbon dating in the group linked with the infringement of basic assumptions of the method involves changes in isotope ^{14}C concentration in the past. Systematic studies of this effect, carried out for almost 20 years, allowed to acquire relatively rich information about the type of changes and their influence on the accuracy of radiocarbon dating, nevertheless, at present, the correcting of conventional radiocarbon ages still remains an open problem. There is general agreement as to the basic trend concerning changes in isotope ^{14}C concentrations during the last 8000 years. A valid example of this trend is the correction curve prepared by Damon et alii (Damon, Long, Wallick 1972), presented in Fig. 7. Controversies concerning details, such as the existence and meaning of medium-term and short-term variations in ^{14}C concentrations in the past, particularly the existence and range of the 11 year cycle of changes in isotope ^{14}C production rate linked with the cycle of solar activity. This cycle is essential in dating short-living samples, such as corn grains, flax or hemp products, etc.

Significant errors result from differences in initial ^{14}C concentrations in certain types of dated samples. It has been found that the concentration of ^{14}C in living organisms — land plants and animals — may be described as stabile, with the exception of certain rarely found local effects (e. g., the environment of active volcanoes or specific ecological enclaves.) There exists, however, a large class of substances potentially suitable for dating, where the initial ^{14}C concentration has been considerably — from several to some scores per cent — lower than the ^{14}C concentration in land plants. These substances include submarine plants, lake sediments, speleothems and mollusc shells. The possible occurrence of systematic errors, namely the getting older from several

hundred to several thousand years, must be taken into account when dating these substances.

Errors linked with individual properties of dated samples are most difficult to detect and to eliminate considering the great variety of organic substances encountered in practice, their different suppleness to contamination or, finally, as a rule, unknown circumstances linked with the deposit of organic substances in a cultural layer. Errors caused by contamination of sample material with foreign organic matter are, as a rule, easy to eliminate by using appropriate chemical treatment of samples prior to their dating. This concerns, in particular, samples of wood, charcoal and peat and, with some reservations, also bone vestiges. To illustrate this effect, we present, on Figs. 10 and 11, diagrams showing the extent of errors caused by contamination depending on the amount of admixtures and age difference between the material of the proper sample and the admixture. Particularly large effects are caused by contamination with materials of contemporary samples added later.

Errors resulting from the difference between the moment the organism decays and circumstances involving the inclusion of a dated sample in the composition of a studied object or cultural layer, are of particular significance when archaeological objects are dated. The range of these errors can extend from several to some scores of years; sometimes even centuries, and their elimination is possible only in the negative sense by rejecting samples reasonably suspected of apparently being of an older age. Such errors may be made particularly at dating objects or wood constructions including fragments of trunks used for building houses, fortifications, boats or coffins.

A problem of particular significance in the correct use of dating results in archaeological studies involves the calibration of the radiocarbon timescale. Chapter III (p. 30-32) presents more important calibration versions, a discussion on their faults and advantages and their usability in correcting dating results concerning samples from archaeological sites. Of discussed versions, Clark's (1975) and Suess's (1979) are the most advanced and suitable for archaeological studies. So far, however, there are no international recommendations or conventions defining rules for correcting conventional radiocarbon dating. The accepted rule for accurate dating involves precise statement of a particular version in accordance with which calculations were carried out and means of determining corrected values of radiocarbon age.

The specification of radiocarbon dating requires measurements of isotope ^{14}C activity in a dated sample

and standard sample. Since the process of radioactive decay is, in its nature, a chance process, obtained radiocarbon data are of a probable character and, thus, specify rather certain sections of time than defined moments in the past. Correct inference, on the basis of radiocarbon dating results, requires the taking into account of laboratory errors supplied with data and their probable interpretation.

The use of "classical" methods of measuring isotope ^{14}C concentrations, at present employed by most radiocarbon laboratories, makes it possible to date traces of human activity not exceeding the Upper Palaeolithic. The use of isotope enrichment in the process of thermal diffusion, makes it possible to embrace with radiocarbon dating also the decline of the Middle Palaeolithic, but the process of enrichment is very time consuming and costly, moreover, it requires samples of 10-20 times greater masses than in non-enriched tests. Considerable hopes concerning an extension of the range of radiocarbon dating to the Middle Palaeolithic are linked with the development of the accelerator technique. The greatest danger in radioactive dating embracing the Middle and Upper Palaeolithic involves the possibility of sample contamination, since even a small imperceptible admixture of contemporary matter can cause in radiocarbon dating a shift embracing thousands of years.

As regards the Late Palaeolithic and Mesolithic, the contamination problem is also important, though to a lesser degree. A common characteristic of dating concerning the Palaeolithic and Mesolithic is the necessity of operating with only conventional radiocarbon ages and the lack of possibilities of correcting these data linked with scanty information about changes in ^{14}C concentrations over a period exceeding the last 7-8 thousand years. Certain information about the greatness and character of deviations of conventional radioactive data from real data within this span, may be found in works by Vogel (1980), Stuiver (1978), Barbetti and Flude (1979). Conclusions of these authors, however, are quite contradictory. Some essential results are presented in Figs. 8 and 9 and on Table VI.

Exact radiocarbon dating for the Neolithic, the Bronze and Iron Ages, represent no greater problems at present, as regards the technical aspect. Remarks included in Chapter II concerning the accuracy of dating, refer extensively to radiocarbon dating in this period of time, however, the inaccuracy in converting the conventional radiocarbon timescale into calendar scales — and, a diversity of connection between conventional radiocarbon dating and calendar dating foreseen by certain calibration versions (e. g., Suess 1970; 1979) — is at present and probably will remain the chief cause restricting accuracy for this period of time.

The authors' adress:

Dr A. Pazdur and dr M. F. Pazdur, Poland
Instytut Fizyki Politechniki Śląskiej
44-100 Gliwice, Bolesława Krzywoustego 2

Translated by Jan Rudzki

