

Paweł TRZECIAK

Muzeum Archeologiczne i Etnograficzne w Łodzi

OZNACZANIE CHRONOLOGII BEZWZGLĘDNEJ METODĄ RADIOWĘGLOWĄ
STOSOWANĄ W RADIOCHEMICZNEJ PRACOWNI MUZEUM ARCHEOLOGICZNEGO
I ETNOGRAFICZNEGO W ŁODZI

Streszczenie. Artykuł poświęcony jest metodzie oznaczania chronologii bezwzględnej, stosowanej w Pracowni Radiochemicznej Muzeum Archeologicznego i Etnograficznego w Łodzi. Cechą charakterystyczną tej metody jest przeprowadzanie pomiaru za pomocą zamkniętego licznika proporcjonalnego. Badany materiał w formie metanu wypełnia licznik (pod ciśnieniem 1000 Tr), stanowiąc jednocześnie jego gaz roboczy.

W dalszej części artykułu podana jest w sposób orientacyjny zasada pomiaru oraz metoda wyliczania wieku próbki. Część wstępna przedstawia historię powstania i pierwsze lata działalności Pracowni.

WSTĘP

Opracowanie przez W.F. Libby'ego metody określania chronologii bezwzględnej materiałów archeologicznych i geologicznych, opartej na rozpadzie promieniotwórczym izotopu ^{14}C , zrodziło gwałtownie wzrastające zapotrzebowanie na wykonywanie tego typu analiz radiowęglowych. W związku z tym w połowie lat sześćdziesiątych z inicjatywy prof. Konrada Jażdżewskiego oraz inż. Andrzeja Kanwiszera postanowiono utworzyć przy Muzeum Archeologicznym i Etnograficznym w Łodzi, w ramach Działu Konserwacji i Badań nad Technologią Zabytków, pracownię radiochemiczną, której zadaniem byłoby przeprowadzenie datowań na rzecz Muzeum, jak również na zlecenia innych instytucji.

Pracownia Radiochemiczna, kierowana przez A. Kanwiszera, uzyskała status prawny przez umieszczenie w Statucie Muzeum, zatwierdzonym uchwałą Prezydium Rady Narodowej m. Łodzi w dniu 9 marca 1971 r. Początkowo, borykając się z wieloma trudnościami technicznymi, udało się zainstalować prostą aparaturę polskiej produkcji. Część chemiczna aparatury została wykonana samodzielnie w Muzeum wg projektu prof. dr hab. Henryka Sugiera z Instytutu Techniki Radiacyjnej Politechniki Łódzkiej. Licznikiem pomiarowym był licznik scyntylacyjny, a preparat promieniotwórczy przygotowywano z badanej próbki w formie etylobenzenu. Niewielka wydajność licznika, zawodność aparatury elektronicznej i dość kłopotliwa synteza etylobenzenu sprawiły, że po dwóch latach zdecydowano się na zmianę techniki pomiaro-

wej. Za najbardziej właściwe, w warunkach naszego Muzeum, uznano zastosowanie licznika pomiarowego z wypełnieniem metanowym.

W 1974 r. zakupiono aparaturę elektroniczną, zespół liczników i osłonę w szkockiej firmie Nuclear Enterprises. Część służąca do przygotowania próby zmontowano w Muzeum przy współpracy ze specjalistami z Instytutu Techniki Radiacyjnej Politechniki Łódzkiej. Od 1976 r. przez trzy lata stałymi konsultantami i w wielu wypadkach wykonawcami pomiarów byli dr Henryk Bem i dr Jerzy Gębicki, również etatowi pracownicy Instytutu Techniki Radiacyjnej.

Metoda oparta na wykorzystaniu licznika proporcjonalnego, którego gazem roboczym jest metan, wytworzony z badanej próbki, posiada szereg zalet (W.H. Burke et al, 1955), szczególnie istotnych w warunkach małych pracowni:

1. Wydajność zamkniętego licznika proporcjonalnego, z preparatem w postaci gazu roboczego jest bliska 100%.
2. Zliczenia przypadkowe pochodzące od licznika są tak niewielkie, że można je pominąć.
3. Synteza metanu z próbki jest szybka, bezpieczna i ilościowa.
4. Dla preparatów w postaci gazowej jedynym możliwym zanieczyszczeniem promieniotwórczym jest radon. Można go jednak w prosty sposób usunąć, pozwalając mu w ciągu 3-4 tygodni rozpaść się całkowicie.
5. Metan jest gazem, który stanowi doskonałe wypełnienie licznika. Jest stosunkowo mało wrażliwy na zanieczyszczenia elektroujemne, co pozwala ominąć trudności związane z koniecznością utrzymywania skrajnie wysokiej czystości gazu i idealnej szczelności układów próżniowych.
6. Metan może być bezpiecznie przetaczany, przechowywany i zliczany przy wysokich ciśnieniach. Dzięki temu wymiary stosowanej aparatury mogą być stosunkowo niewielkie.

1. MATERIAŁ PODDAWANY DATOWANIU

Obiekty archeologiczne i geologiczne poddawane analizie radiowęglowej, zgodnie z założeniami metody, muszą być pochodzenia organicznego. Najczęściej datowanymi substancjami są: drewno, węgiel drzewny, torf, zboże, nasiona, tkaniny, muszki, kości, sierść, gytia, gleby itp.

Proces technologiczny stosowany w pracowni radiochemicznej Muzeum Archeologicznego i Etnograficznego oraz żądana dokładność określania wieku stawiają pewne wymagania co do wielkości analizowanych próbek. Minimalne masy dla niektórych substancji datowanych w naszej pracowni są następujące:

drewno	- 15-20 g	torf	- 15-20 g
węgiel drzewny	- 8-10 g	nasiona	- 15-20 g
zboże	- 10-20 g	łupiny	- 20-30 g

muszelki	- 40-50 g	gytia	- 100-200 g
kości	- min. 400 g	gleba	- 20-400 g

Ogólnie dla wszystkich substancji wymagane jest, aby dostarczona próbka zawierała minimum 4 g "czystego" węgla. Przy mniejszej zawartości (nie mniejszej jednak od 1 g) analiza jest możliwa do wykonania, zmniejsza się jednak dokładność określenia wieku.

2. OTRZYMYWANIE CH_4 Z MATERIAŁU PRZEZNACZONEGO DO DATOWANIA

2.1. Oczyszczanie próbek

Próbka przeznaczona do datowania jest na wstępie poddawana dokładnym oględzinom. W sposób mechaniczny, z jak największą dokładnością, usuwane są wszelkiego rodzaju substancje obcego pochodzenia. Korzonki współczesnej roślinności są wrywane, grudki gliny i zespolone ziarenka piasku są odsiewane lub wybierane. W przypadku dostatecznej ilości materiału do dalszej obróbki wybierane są większe fragmenty próby.

Po tak przeprowadzonym wstępnym, mechanicznym oczyszczaniu próbka poddawana jest oczyszczaniu chemicznemu. W większości przypadków proces ten przebiega następująco: próbka jest rozdrabniana i gotowana przez 30 minut kolejno w roztworach: 2% HCl, 2% NaOH, 2% HCl. Po każdym etapie gotowania materiał do datowania jest płukany w destylowanej wodzie. Na koniec próbka jest suszona w suszarce próżniowej w temperaturze 110°C. W przypadkach szczególnych, gdy datowanym materiałem jest np. skóra, włosy, sierść, gleba itd., postępuje się zgodnie z procedurą podaną przez Annę i Mieczysława Pazdurów (1979).

Próbki geologiczne, które mają bardzo małą zawartość węgla, są oczyszczane tylko w sposób mechaniczny.

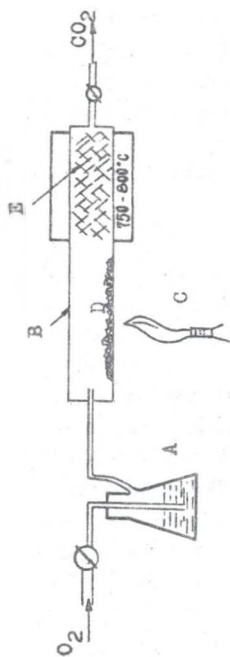
2.2. Spalanie

W pracowni Łódzkiej stosowane są dwie metody spalania (przeprowadzanie materiału próbki do postaci CO_2). Wyboru jednej z nich dokonuje się w zależności od rodzaju i wielkości próbki.

Metodę bomby kalorymetrycznej (Barker et al., 1969; Swistur et al., 1970; Swistur, 1974) stosuje się do spalania materiału takiego jak: drewno, węgiel drzewny, zboże itp. Proces utleniania jest bardzo szybki i wydajny, a powstający CO_2 jest stosunkowo czysty. W przypadku materiału o niskiej zawartości węgla (poniżej 2-3%) stosuje się prostą, powszechnie praktykowaną metodę spalania w rurze kwarcowej, w strumieniu tlenu (Libby, 1952). Schematy obu układów przedstawione są na rys. 1a i 1b.

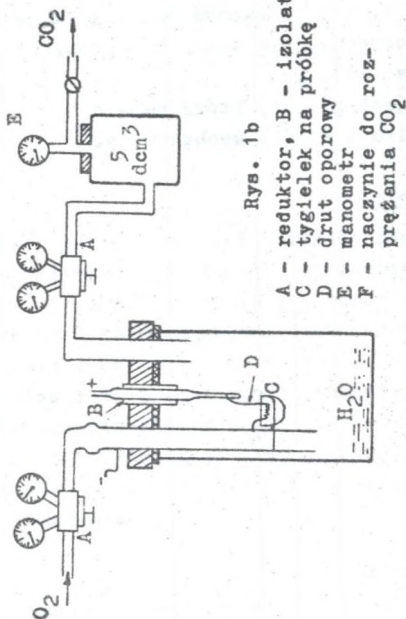
2.3. Oczyszczanie CO_2

Ponieważ wypełnieniem gazowym stosowanego przez nas licznika pomiarowego jest metan, który jest gazem znacznie mniej wrażliwym na zanieczy-



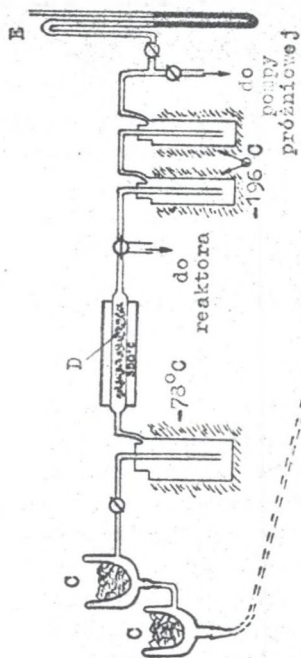
Rys. 1a

A - płuczka wypełniona 2% KOH,
 B - rura kwarcowa, C - palnik,
 D - próbka, E - CuO



Rys. 1b

A - reduktor, B - izolator
 C - tygiel na próbkę
 D - drut oporowy
 E - manometr
 F - naczynie do rozprężenia CO₂



Rys. 1c

A - płuczka wypełniona 5% KMnO₄, B - płuczka wypełniona
 szklaną pianką i wodą destylowaną, C - mieszanina alko-
 holu metylowego i stałego CO₂, D - wata srebrna, E - ma-
 nometr rtęciowy

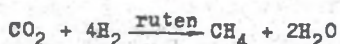
Rys. 1

a - schemat aparatury do spalania próbki w rurze kwarcowej, b - schemat bomby kalorymetrycznej, c - schemat aparatury chemicznej do oczyszczania CO₂

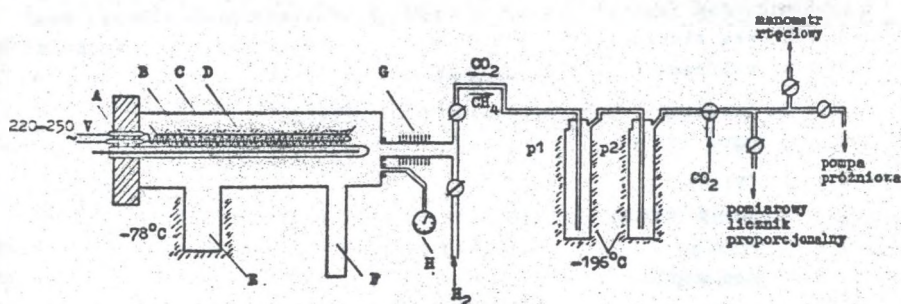
szczenia niż np. CO_2 , nie ma potrzeby doprowadzania CO_2 do blisko stuprocentowej czystości, Tym bardziej, że dwutlenek węgla otrzymany ze spalania próbki jest w przypadku stosowanej przez nas metody tylko pewnego rodzaju "półproduktem". Niemniej pożądanym jest oczyszczenie CO_2 z zanieczyszczeń powstających w procesie spalania, szczególnie z gazów elektroujemnych, mogących przedostać się do licznika. Tlenki siarki i azotu, powstające w dużych ilościach przy spalaniu w bombie kalorymetrycznej, są w niej prawie całkowicie zatrzymywane w wodnym roztworze jako kwasy: azotowy i siarkowy. CO_2 otrzymywany w wyniku spalania zarówno jedną, jak i drugą metodą jest następnie przepuszczany przez układ oczyszczający (przedstawiony na rys. 1c). Para wodna jest zestalona w temp. -78°C , związki siarki i chloru są wychwytywane na wacie srebrnej w temp. 350°C . Tlen zestalony razem z CO_2 w temp. -196°C jest usuwany, przy nadciśnieniu, w czasie stopniowego podwyższania temperatury.

2.4. Synteza metanu

Synteza metanu przeprowadzana jest w układzie opisanym przez Fairhalla (1961) wg reakcji



Katalizator w postaci rutenu osadzonego na silikażelu sporządzony jest metodą proponowaną przez Burke'a i Meinscheina (1955). Synteza zachodząca w temp. $450-500^\circ\text{C}$ trwa 30 minut. Wydajność reakcji jest bliska 90%, szczególnie przy nadmiarze wodoru (tj. ilości H_2 nieco większej niż wynika to z równania stechiometrycznego). Układ do syntezy metanu przedstawiony jest na rys. 2. Woda powstająca podczas reakcji jest przez cały czas wymrażana w palcu E i utrzymywana w takim stanie w temp. -78°C do końca procesu. W



Rys. 2. Schemat aparatury do przeprowadzania syntezy metanu

A - izolator, B - grzałka, C - termopara, D - katalizator, E - palec do wymrażania wody, F - palec do wymrażania CO_2 w trakcie wprowadzania gazu do reaktora, H - manometr, G - układ chłodzenia, P1, P2 - palce do wymrażania CH_4

fazie gazowej pozostają więc tylko CH_4 , śladowe ilości wyższych węglowodorów oraz częściowo nieprzereagowane CO_2 i H_2 . Gazy te małymi porcjami przeprowadzane są do palców P1 i P2 - utrzymywanych w temp. ciekłego azotu. Tu następuje zestalenie CO_2 , CH_4 i wyższych węglowodorów. Jedynie wódór pozostaje w postaci gazowej, dzięki czemu łatwo jest go usunąć przez odpompowanie, przy utrzymywaniu stałego, nieznacznego nadciśnienia. Ponad stustopniowa różnica temperatur parowania CH_4 i CO_2 pozwala rozdzielić oba te gazy przez powolne zwiększanie temperatury, w której utrzymywana jest ich mieszanina. Jeżeli czystość metanu jest niezadowalająca, o czym można się przekonać obserwując podczas pomiaru współczynnik wzmocnienia gazowego (Pazdur, et al., 1979), stosowana jest próżniowa destylacja zanieczyszczonego metanu (Srdoc et al., 1979). Przeprowadzone tą metodą oczyszczanie daje w efekcie CH_4 o niemal stuprocentowej czystości.

Metan otrzymany w powyższy sposób zanieczyszczony jest jednak śladowymi ilościami radonu. Ponieważ pierwiastek ten posiada stosunkowo krótki okres połowicznego zaniku, w sposób istotny zakłóca pomiar aktywności badanej próbki. Radonu można się jednak pozbyć, pozwalając mu całkowicie rozpaść się. Aby osiągnąć zamierzony efekt, metan zanieczyszczony radonem przechowuje się przez okres 3-4 tygodni w metalowej butelce. Po tym czasie gaz wolny od wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń jest wprowadzany do licznika pomiarowego pod ciśnieniem ok. 1000 torów.

3. LICZNIK

Używany w naszej pracowni licznik jest prostym licznikiem proporcjonalnym, przystosowanym do pomiarów radiowęglowych. Preparat promieniotwórczy (w postaci metanu) jest jednocześnie gazem roboczym wypełniającym licznik pod ciśnieniem 1000 Tr.

Licznik ma kształt cylindra o średnicy 75 mm i objętość czynną 1,95 dcm³. Katoda wykonana jest z czystej miedzi, z naniesioną od strony wewnętrznej warstewką tlenku miedzi (Cu_2O) w celu zwiększenia pracy wyjścia. Anoda jest drut wolframowy o średnicy 0,05 mm.

Charakterystyka licznika (ciśnienie gazu 1000 torów):

Napięcie pracy (kV)	4,5
Długość plateau (V)	500
Nachylenie plateau (%/100 V)	4,0
Tłó (cpm)	4,26 ± 0,05
Standardowy wzorzec współczesny (cpm)	19,60 ± 0,20
Wydajność (%)	90

4. OSŁONA

Licznik pomiarowy jest umieszczony w osłonie materiałowej, wykonanej ze starej stali, ołowiu oraz boraksu z żywicą poliestrową. Dodatkowo, dla zmniejszenia tła licznik pomiarowy pracuje w układzie antykoincydencyjnym z otaczającym go wieloanodowym, proporcjonalnym licznikiem przepływowym, którego gazem roboczym jest techniczny metan. Schemat układu osłony przedstawiony jest na rys. 3.

5. APARATURA ELEKTRONICZNA

Aparatura elektroniczna używana w naszej pracowni jest produkcji szkockiej firmy Nuclear Enterprises, wytwarzającej urządzenia pomiarowe dla techniki jądrowej w systemie AEC-NIM. Schemat blokowy aparatury przedstawiony jest na rys. 3.

6. ZASADA POMIARU I OKREŚLANIE WIEKU

Pomiar jednej datowanej próbki trwa średnio ok. 3 dni (Kanwischer i Trzeciak, in press). W tym okresie mierzy się (w 20-60 min. przedziałach czasu) aktywności: tła, wzorca współczesnego (kwas szczawiowy) i badanej próbki. Otrzymane rezultaty są normalizowane do standardowych wartości ciśnienia gazu i wydajności zliczania. Uwzględniany jest także efekt barometryczny.

Wiek badanej próbki określa się wg zależności

$$T = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{A^0}{A},$$

gdzie:

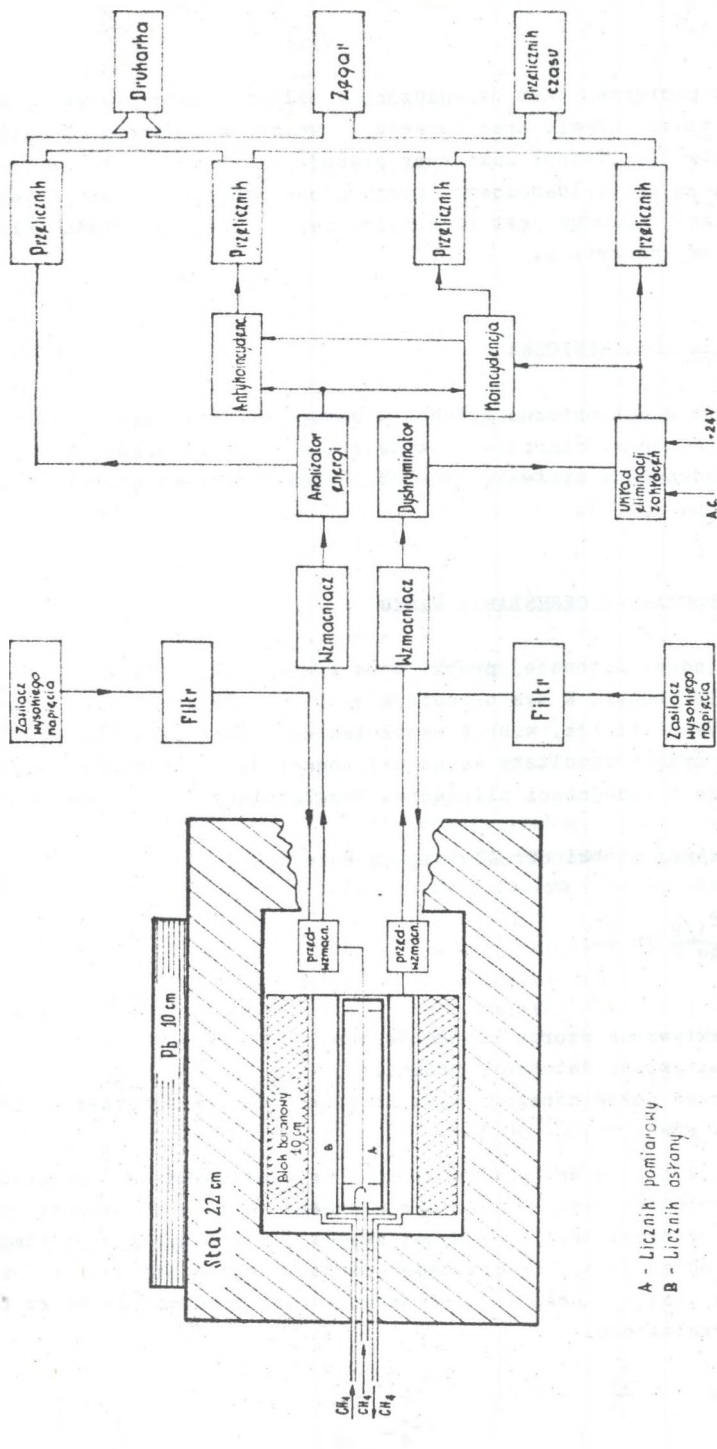
A^0 - aktywność wzorca współczesnego,

A - aktywność datowanej próbki,

$T_{1/2}$ - czas połowicznego zaniku izotopu ^{14}C - podany przez W. Libby'ego - równy 5570 ± 30 lat.

Błąd określenia wieku wynika głównie ze statystycznego charakteru rozpadu promieniotwórczego. Wyznaczane w czasie pomiaru aktywności obciążone są błędami, których wartość stanowi zwykle 1σ (statystyczne, standardowe odchylenie od średniej). W przypadku bardzo niskich aktywności za błąd przyjmowana jest wielkość 2σ . Ostatecznie błąd oznaczonego wieku wyliczany jest wg zależności:

$$T = 8036 \left(\left(\frac{\Delta A}{A} \right)^2 + \left(\frac{\Delta A^0}{A^0} \right)^2 \right)^{1/2},$$



A - Licznik pomiarowy
B - Licznik osłony

Rys. 3. Schemat osłony licznika pomiarowego oraz układ aparatury elektronicznej

przy czym wielkości ΔA i ΔA^0 zawierają w sobie oprócz błędów związanych ze statystycznym charakterem rozpadu promieniotwórczego, błąd odczytu ciśnienia gazu wypełniającego licznik i błąd określenia wydajności zliczania.

Rezultaty pomiarów są automatycznie wyprowadzane z aparatury elektronicznej na taśmie perforowanej, a następnie opracowywane przy użyciu maszyny matematycznej ODRA 1305.

LITERATURA

- Barker H., Burleigh R. and Meeks N., 1969, New Method for the Combustion of Samples for Radiocarbon Dating; *Nature*, 221, 49-50.
- Burke W.H., Meinschein W.G., 1955, ^{14}C Dating with a Methane Proportional Counter; *Rev. Sci. Instr.*, 26, 1137-1140.
- Fairhall A.W., Schell W.R. and Takashima Y., 1961, Apparatus for Methane Synthesis for Radiocarbon Dating; *Rev. Sci. Instr.*, 32, 323-325.
- Kanwiszer A., Trzeciak P., (in press), Oznaczenie Chronologii Bezwzględnej Metodą Radiowęglową w Pracowni Muzeum Archeologicznego i Etnograficznego w Łodzi; *PiMMAiE*, ser. numizm. i konserw., 3.
- Libby W.F., 1952, Radiocarbon Dating; University of Chicago Press, Chicago Illinois.
- Pazdur A., Pazdur M.F., 1979, Methods of Sample Pretreatment in Gliwice Radiocarbon Laboratory; *PiMMAiE*, ser. archeol., nr 26, 279-282.
- Pazdur M.F., Walanus A. and Mościcki W., 1978, A Method of Continuous Examination of Counting Efficiency During Measurements of Natural Radiocarbon by CO_2 Filled Proportional Counter; *Nuclear Instr. Methods* 151 541-547.
- Srdoc D., Obelic B., Horvatincic N. and Slepcevic A., 1979, Measurement of the ^{14}C Activity of the ANU Sucrose Secondary Standard by Means of the Proportional Counter Technique; *Radiocarbon*, 21, 321-328.
- Switsur V.R., Halli M.A. and West R.G., 1970, University of Cambridge Natural Radiocarbon Measurements IX, *Radiocarbon*, 12, 590-598.
- Switsur V.R., 1974, A New Sample Combustion Bomb for Radiocarbon Dating; *Int. J. Appl. Radiation Isot.*, 25, 113-117.

РАДИОУГЛЕРОДНОЕ ДАТИРОВАНИЕ В РАДИОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ АРХЕОЛОГИЧЕСКОГО И ЭТНОГРАФИЧЕСКОГО МУЗЕЯ В ЛОДЗИ

Резюме

Представлено короткое описание методики измерения радиоуглеродного возраста применяемой в Радиохимической Лаборатории Археологического и Этнографического Музея в Лодзи. Измерения возраста проводят пропорциональным счётчиком наполненным CH_4 до давления 1000 Тг. Описано историю восстановления в том методику обработки проб, измерительную установку и методику вычислений.

RADIOCARBON DATING AT THE RADIOCHEMICAL LABORATORY
OF THE ARCHAEOLOGICAL AND ETHNOGRAPHICAL MUSEUM IN ŁÓDŹ

S u m m a r y

The article presents a brief description of the method of radiocarbon age measurements adopted in Radiochemical Laboratory of the Archaeological and Ethnographical Museum in Łódź. Age determinations are made using proportional counter filled with methane at 1000 Tr pressure. The history of the Radiocarbon Laboratory and first years of activity are outlined, and the present state of the art, including sample treatment methodology, counting set-up, and calculation procedure are also described.