

**ZESZYTY  
NAUKOWE  
POLITECHNIKI  
ŚLĄSKIEJ**

**TOMASZ GOSLAR**

**POMIARY NATURALNYCH AKTYWNOŚCI  $^{14}\text{C}$   
O PODWYŻSZONEJ DOKŁADNOŚCI  
I ZMIANY KONCENTRACJI  $^{14}\text{C}$  W ATMOSFERYCZNYM  $\text{CO}_2$   
NA PRZEŁOMIE X I XI TYSIĄCLECIA BP**

**MATEMATYKA-FIZYKA**

**GEOCHRONOMETRIA 7**

**Z. 65  
GLIWICE  
1990**

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA**

**ZESZYTY NAUKOWE**

**Nr 1079**

**TOMASZ GOSTAR**

**POMIARY NATURALNYCH AKTYWNOŚCI  $^{14}\text{C}$   
O PODWYŻSZONEJ DOKŁADNOŚCI  
I ZMIANY KONCENTRACJI  $^{14}\text{C}$   
W ATMOSFERYCZNYM  $\text{CO}_2$   
NA PRZEŁOMIE X i XI TYSIĄCLECIA BP**

**GLIWICE**

**1990**

## OPINIODAWCY

Prof. dr hab. Tadeusz Florkowski

Prof. dr hab. Leszek Starkel

## KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY — Prof. dr hab. inż. Jan Węgrzyn

REDAKTOR DZIAŁU — Doc. dr inż. Bogusław Nosowicz

SEKRETARZ REDAKCJI — Mgr Elżbieta Leško

## OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Mgr Aleksandra Kłobuszowska

Wydano za zgodą

Rektora Politechniki Śląskiej

Druk z makiet sporządzonych przez Autora

PL ISSN 0072-470X

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej

ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

---

Nakł. 150+55	Ark. wyd. 7,7	Ark. druk. 7	Papier offset. kl. III 70x100. 70g
Oddano do druku 28.06.90	Podpis. do druku 18.07.90	Druk ukończ. w sierpniu 1990	Cena zł 5 000,—
Zam. 342/90			

---

Fotokopie, druk i oprawę  
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

SPIS TRESCI

	Str.
1. PODSTAWY CHRONOMETRII METODĄ $^{14}\text{C}$ . PRODUKCJA I CYKL GEOCHEMICZNY IZOTOPU $^{14}\text{C}$ .....	9
1.1. Podstawowe założenia chronometrii metodą $^{14}\text{C}$ .....	9
1.2. Frakcjonowanie izotopowe, efekt rezerwuarowy i zanieczyszczenie próbek węglem obcego pochodzenia. Konwencjonalny wiek radiowęglowy.....	10
1.3. Konwencjonalny wiek radiowęglowy a wiek rzeczywisty. ....	11
1.4. Zmiany koncentracji $^{14}\text{C}$ w przeszłości.....	12
1.4.1. Modele obiegu węgla na Ziemi.....	12
1.4.2. Produkcja $^{14}\text{C}$ na Ziemi.....	16
2. KALIBRACJA RADIOWĘGLOWEJ SKALI CZASU.....	21
2.1. Słaje drzew - źródło informacji o koncentracji $^{14}\text{C}$ w przeszłości.....	21
2.2. Datowanie dendrochronologiczne.....	22
2.2.1. Konstrukcja długich absolutnych skal dendrochronologicznych.....	24
2.3. Aktualny stan kalibracji radiowęglowej skali czasu.....	27
2.4. Konwencjonalny wiek radiowęglowy a wiek kalibrowany.....	28
2.4.1. Interpretacja probabilistyczna.....	28
2.4.2. Błąd krzywej kalibracyjnej.....	31
2.4.3. Metoda dopasowania krzywych.....	31
3. KONCENTRACJA $^{14}\text{C}$ W ATMOSFERZE JAKO ŹRÓDŁO INFORMACJI O ZMIANACH NATĘŻENIA POLA GEOMAGNETYCZNEGO, AKTYWNOŚCI SŁONECZNEJ I OBIEGU WĘGLA NA ZIEMI.....	33
3.1. Izotop $^{10}\text{Be}$ .....	34
3.2. Periodyczność zmian naturalnej koncentracji $^{14}\text{C}$ .....	34
3.3. Trend długookresowy.....	36
3.4. Zmiany średnio- i krótkookresowe.....	38
3.5. Koncentracja $^{14}\text{C}$ przed 7000 BC.....	40
4. WSPÓŁCZESNIE UŻYWANE TECHNIKI POMIARU NATURALNYCH KONCENTRACJI $^{14}\text{C}$ A PRECYZJA DATOWANIA.....	43
4.1. Próbkki wzorcowe w pomiarach naturalnych koncentracji $^{14}\text{C}$ .....	43
4.2. Techniki konwencjonalne.....	44
4.3. Problem stabilności pracy aparatury i powtarzalności pomiarów w	

datowaniu metodą $^{14}\text{C}$ .....	47
4.3.1. Przyczyny fluktuacji tła i sposoby ich uwzględniania.....	48
4.3.2. Przyczyny fluktuacji szybkości zliczeń standardu.....	49
4.3.3. Inne czynniki powodujące zafałszowanie wyniku datowania radiowęglowego.....	49
4.4. Rzeczywisty błąd datowania. Programy kontroli międzylaboratoryjnej.....	50
4.5. Systemy akceleratorowe i miniaturowe liczniki proporcjonalne.....	52
5. BADANIA DENDROCHRONOLOGICZNE W LABORATORIUM $^{14}\text{C}$ W GLIWICACH.....	54
5.1. Opis stanowiska.....	54
5.2. Wzajemny związek datowania dendrochronologicznego z datowaniem radiowęglowym.....	55
5.3. Czarne dęby z Roszkowa - wtórny wzorzec aktywności $^{14}\text{C}$ .....	56
5.4. Czarny dąb z Lublinka - źródło informacji o zmianach atmosferycznej koncentracji $^{14}\text{C}$ w X tysiącleciu BP.....	57
6. SYSTEM DO DATOWANIA O PODWYŻSZONEJ PRECYZJI.....	59
6.1. Założenia systemu do datowania o podwyższonej precyzji.....	60
6.2. Probki, preparatyka wstępna i zwęglanie.....	60
6.3. Aparatura do spalania próbek, oczyszczania $\text{CO}_2$ i wypełniania licznika proporcjonalnego.....	63
6.4. Licznik proporcjonalny i aparatura elektroniczna.....	66
6.5. Metoda ustalania punktu pracy i kontroli wydajności licznika proporcjonalnego.....	67
6.6. kalibracja zestawu licznika L2. ....	70
6.6.1. Tło zestawu licznika L2. ....	71
6.6.2. Szybkość zliczeń dla wzorca aktywności współczesnej biosfery.....	72
6.6.3. Obliczanie błędu wieku radiowęglowego. Rzeczywisty błąd datowania.....	74
7. ZMIANY KONCENTRACJI $^{14}\text{C}$ W ATMOSFERYCZNYM $\text{CO}_2$ W X I XI TYSIĄCLECIU BP.....	77
7.1. Wyniki pomiarów koncentracji $^{14}\text{C}$ w słojach pnia dębu z Lublinka.....	77
7.2. Zmiany szerokości słożeń a zmiany koncentracji $^{14}\text{C}$ i $^{13}\text{C}$ w pniu dębu z Lublinka. Związek wahań aktywności Słońca z wahaniami klimatu.....	80
7.3. Zmiany koncentracji $^{14}\text{C}$ w atmosferycznym $\text{CO}_2$ na przełomie X i XI tysiąclecia BP oraz w okresach późniejszych.....	83
7.4. Zmiany koncentracji $^{14}\text{C}$ w atmosferze w X i XI tysiącleciu BP... ..	90
8. PODSUMOWANIE.....	92

## СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

1. ОСНОВЫ ХРОНОМЕТРИИ РАДИОУГЛЕРОДНЫМ МЕТОДОМ. ПРОДУКЦИЯ ИЗОТОПА $^{14}\text{C}$ И УГЛЕРОДООБМЕН НА ЗЕМЛЕ	9
1.1. Основные положения радиоуглеродной хронометрии	9
1.2. Изотопное фракционирование, резервуарный эффект и загрязнение образцов углем постороннего происхождения	10
1.3. Отношение конвенционального радиоуглеродного возраста к настоящему возрасту	11
1.4. Изменения концентрации радиоуглерода в атмосфере в прошлом	12
1.4.1. Модели углеродообмена на Земле	12
1.4.2. Продукция радиоуглерода на Земле	16
2. КАЛИБРОВКА РАДИОУГЛЕРОДНОЙ ШКАЛЫ ВРЕМЕНИ	21
2.1. Годичные кольца деревьев - источник информации об изменениях концентрации радиоуглерода в прошлом	21
2.2. Дендрохронологическое датирование	22
2.2.1. Конструирование длинных дендрохронологических шкал	24
2.3. Актуальное положение калибровки радиоуглеродной шкалы времени	27
2.4. Отношение конвенционального радиоуглеродного возраста к калиброванному возрасту	28
2.4.1. Вероятная интерпретация	28
2.4.2. Ошибка калибрационной кривой	31
2.4.3. Метод прилачения кривых	31
3. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАДИОУГЛЕРОДА В АТМОСФЕРЕ - ИСТОЧНИКОМ ИНФОРМАЦИИ ОБ ИЗМЕНЕНИЯХ НАПРЯЖЕНИЯ ГЕОМАГНИТНОГО ПОЛЯ, СОЛНЕЧНОЙ АКТИВНОСТИ И УГЛЕРОДООБМЕНА НА ЗЕМЛЕ	33
3.1. Изотоп $^{10}\text{Be}$	34
3.2. Периодичность изменений натуральной концентрации радиоуглерода	34
3.3. Долгосрочная тенденция	36
3.4. Средне- и короткосрочные изменения	38
3.5. Концентрация $^{14}\text{C}$ до 7000 BC	40
4. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНИКИ ИЗМЕРЕНИЙ НАТУРАЛЬНЫХ АКТИВНОСТИ $^{14}\text{C}$ И ИХ ОТНОШЕНИЕ К ТОЧНОСТИ ДАТИРОВАНИЯ	43
4.1. Стандартные образцы в измерениях натуральных концентрации радиоуглерода	43
4.2. Конвенциональные техники	44
4.3. Проблема стабильности аппаратуры и повторяемости измерений в датировании радиоуглеродным методом	47

4.3.1. Причины колебания фона и способы их учитывания.....	48
4.3.2. Причины колебания скорости сосчитывания стандарта.....	49
4.3.3. Другие факторы подделывающие результаты радиоуглеродного датирования.....	49
4.4. Настоящая ошибка датирования. Программы междулабораторного контроля.....	50
4.5. Акцелераторные системы и миниатюрные пропорциональные счетчики..	52
5. ДЕНДРОХРОНОЛОГИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ В РАДИОУГЛЕРОДНОЙ ЛАБОРАТОРИИ В ГЛИВИЦЕ.....	54
5.1. Описание поста.....	54
5.2. Взаимоотношение дендрохронологического и радиоуглеродного датирования.....	55
5.3. Черные дубы из Творкова - вторичный стандарт активности $^{14}\text{C}$ .....	56
5.4. Черный дуб из Ляблинка - источник информации об изменениях концентрации $^{14}\text{C}$ в атмосфере в течение X и XI тысячелетия ВР.....	57
6. СИСТЕМА ДЛЯ ДАТИРОВАНИЯ С ПОВЫШЕННОЙ ТОЧНОСТЬЮ.....	59
6.1. Положения системы для датирования с повышенной точностью.....	60
6.2. Образцы, подготовка и углежжение.....	60
6.3. Аппаратура для сгорания образцов, очистки $\text{CO}_2$ и наполнения пропорционального счетчика.....	63
6.4. Пропорциональный счетчик и электроническая аппаратура.....	66
6.5. Метод контроля высокого напряжения и эффективности пропорционального счетчика.....	67
6.6. Калибровка счетчика L2.....	70
6.6.1. Фон счетчика L2.....	71
6.6.2. Скорость сосчитывания стандарта активности современной биосферы.....	72
6.6.3. Вычисление ошибки радиоуглеродного возраста. Настоящая ошибка датирования.....	74
7. ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ $^{14}\text{C}$ В АТМОСФЕРЕ В ТЕЧЕНИЕ X И XI ТЫСЯЧЕЛИТИЯ ВР.....	77
7.1. Результаты измерений концентрации $^{14}\text{C}$ в кольцах дуба из Ляблинка.....	77
7.2. Изменения ширины приращений, концентрации $^{14}\text{C}$ и $^{13}\text{C}$ в стволе дуба из Ляблинка. Связь между вариацней активности Солнца и климатом.....	80
7.3. Изменения концентрации $^{14}\text{C}$ в атмосфере на переломе X и XI тысячелетия ВР и в дальнейшем.....	83
7.4. Изменения концентрации $^{14}\text{C}$ в атмосфере в течение X и XI тысячелетия ВР.....	90
8. ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ.....	92

## CONTENTS

	Page
1. INTRODUCTION TO RADIOCARBON CHRONOMETRY. RADIOCARBON PRODUCTION AND GLOBAL CARBON CYCLE.....	9
1.1. Basic assumptions of radiocarbon chronometry.....	9
1.2. Isotopic fractionation, reservoir effect, and contamination of samples. Conventional radiocarbon age.....	10
1.3. Relation between conventional and calendar age.....	11
1.4. Past radiocarbon concentration variations.....	12
1.4.1. Models of global carbon cycle.....	12
1.4.2. Production of $^{14}\text{C}$ in the atmosphere.....	16
2. CALIBRATION OF RADIOCARBON TIME SCALE.....	21
2.1. Tree-rings as a source of information about past $^{14}\text{C}$ variations.....	21
2.2. Dendrochronological dating.....	22
2.2.1. Construction of long master chronologies.....	24
2.3. Present state of calibration of radiocarbon time scale.....	27
2.4. Relation between conventional and calibrated radiocarbon age.....	28
2.4.1. Probabilistic interpretation.....	26
2.4.2. Error of calibration curve.....	31
2.4.3. Curve-fitting method.....	31
3. ATMOSPHERIC RADIOCARBON CONCENTRATION AS A TOOL OF MONITORING THE CHANGES IN GEOMAGNETING FIELD STRENGTH, SOLAR ACTIVITY AND GLOBAL CARBON CYCLE.....	33
3.1. Beryllium $^{10}\text{Be}$ .....	34
3.2. Periodicities in natural $^{14}\text{C}$ variations.....	34
3.3. Long-term trend.....	36
3.4. Medium- and short-term changes.....	38
3.5. Radiocarbon concentration before 7000 BP.....	40
4. MODERN TECHNIQUES OF MEASUREMENTS OF NATURAL $^{14}\text{C}$ CONCENTRATIONS AND DATING PRECISION.....	43
4.1. Standard samples for measurements of natural $^{14}\text{C}$ concentrations.....	43
4.2. Conventional techniques.....	44



4.3. Stability of equipment parameters and reproducibility of dating results.....	47
4.3.1. Causes of background variations and methods of taking them into account.....	48
4.3.2. Causes of variations of standard counting rate.....	48
4.3.3. Other disturbing factors which influence the results of radiocarbon dating.....	49
4.4. Real error of dating. Interlaboratory cross-check programs.....	50
4.5. Accelerator systems and miniature proportional counters.....	52
5. DENDROCHRONOLOGICAL RESEARCH IN THE GLIWICE RADIOCARBON LABORATORY.....	54
5.1. Description of device for tree-ring measurements.....	54
5.2. Interrelation between radiocarbon and dendrochronological dating.....	55
5.3. Black oaks from Roszków - secondary standard of radiocarbon activity.....	56
5.4. Black oak from Lublinek - source of information about atmospheric $^{14}\text{C}$ variations at X millenium BP.....	57
6. SYSTEM FOR IMPROVED PRECISION RADIOCARBON DATING.....	59
6.1. Basic assumptions.....	60
6.2. Samples, pretreatment and charing.....	60
6.3. Device for combustion of samples, $\text{CO}_2$ purification and filling in the proportional counter.....	63
6.4. Proportional counter and electronic equipment.....	66
6.5. Method of control of high voltage and counting efficiency.....	67
6.6. Calibration of L2 counter.....	70
6.6.1. Background of L2 counter.....	71
6.6.2. Standard counting rate.....	72
6.6.3. Calculation of age error. Real error of dating.....	74
7. NATURAL ATMOSPHERIC $^{14}\text{C}$ VARIATIONS AT X AND XI MILLENIA BP.....	77
7.1. Results of $^{14}\text{C}$ measurements in the tree-rings of oak from Lublinek.....	77
7.2. Changes of tree-ring widths, $^{14}\text{C}$ and $^{13}\text{C}$ concentration in the oak from Lublinek. Relation between solar activity and climatic fluctuations.....	80
7.3. Atmospheric $^{14}\text{C}$ variations at the boundary of X/XI millenia BP and in following periods.....	83
7.4. Atmospheric $^{14}\text{C}$ variations during X and XI millenia BP.....	90
8. SUMMING UP.....	92

# 1. PODSTAWY CHRONOMETRII METODĄ $^{14}\text{C}$ . PRODUKCJA I CYKL GEOCHEMICZNY IZOTOPU $^{14}\text{C}$

## 1.1. Podstawowe założenia chronometrii metodą $^{14}\text{C}$

Wskutek działania promieniowania kosmicznego w stratosferze produkowany jest nieustannie izotop węgla  $^{14}\text{C}$ . Atomy  $^{14}\text{C}$  utleniane są do  $^{14}\text{CO}_2$ , który miesza się ze "zwykłym"  $^{12}\text{CO}_2$  i w niezbyt długim czasie ( $2.0 \pm 0.5$  lat, Nydal, 1968) rozprzestrzenia się w troposferze. Izotop  $^{14}\text{C}$  bierze udział w globalnym obiegu węgla na Ziemi i drogą wymiany wprowadzany jest do innych rezerwarów węgla, tj. hydrosfery, biosfery i osadów. Izotop  $^{14}\text{C}$  jest promieniotwórczy i jego globalna koncentracja odpowiada stanowi równowagi dynamicznej między szybkością produkcji a rozpadem. Wysunięcie przez Libby'ego (1946) hipotezy, że każdy żyjący organizm powinien zawierać oprócz węgla  $^{12}\text{C}$  pewną niewielką stałą domieszkę izotopu  $^{14}\text{C}$  ( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} \approx 10^{-12}$ ), która po jego obumarciu maleje zgodnie z prawem zaniku promieniotwórczego, dało początek istnienia chronometrii radiowęglowej. Zapisanie prawa rozpadu promieniotwórczego w postaci:

$$A(t) = A_0 \cdot \exp(-\lambda t) \quad (1.1)$$

gdzie:

- $A(t)$  - aktywność właściwa  $^{14}\text{C}$  w obumarłym organizmie w chwili obecnej;
- $A_0$  - aktywność właściwa  $^{14}\text{C}$  w organizmie w momencie obumarcia;
- $\lambda$  - stała rozpadu  $^{14}\text{C}$ ,

pozwała na wyznaczenie czasu  $t$ , jaki upłynął od chwili obumarcia organizmu, przy spełnieniu następujących warunków:

- po obumarciu organizmu nie zachodziła wymiana węgla z otoczeniem;
- znana jest faktyczna aktywność  $^{14}\text{C}$  w organizmie w momencie obumarcia

$A_0$  i jego aktywność w organizmie w chwili obecnej  $A$ .

Ponieważ jednak nie można bezpośrednio zmierzyć aktywności  $A_0$ , zakłada się, że była ona taka sama, jak w atmosferze, oraz że koncentracja  $^{14}\text{C}$  w atmosferze nie ulegała zmianom. W praktyce więc, zamiast aktywności  $A_0$  używa się aktywności tzw. standardu współczesnej biosfery  $A_{st}$ , przyjętego na całym świecie wzorca naturalnej aktywności  $^{14}\text{C}$ .

Zadne z powyższych założeń nie jest jednak w rzeczywistości dokładnie spełnione.

1.2. Frakcjonowanie izotopowe, efekt rezerwarowy i zanieczyszczenie próbek węglem obcego pochodzenia. Konwencjonalny wiek radiowęglowy

Wskutek różnicy mas izotop  $^{14}\text{C}$  podlega reakcjom chemicznym z nieco inną szybkością niż izotop  $^{12}\text{C}$ , a tym samym względna koncentracja  $^{14}\text{C}$  jest różna w różnych substancjach organicznych i nieco inna niż w atmosferze. Zjawisko to jest zwane frakcjonowaniem izotopowym. Efekt frakcjonowania izotopowego uwzględnia się mierząc koncentrację stabilnego izotopu  $^{13}\text{C}$  w próbce i wykorzystując fakt, że frakcjonowanie izotopowe  $^{14}\text{C}$  jest niemal dokładnie dwukrotnie większe niż dla izotopu  $^{13}\text{C}$  (Craig, 1954). W praktyce używa się współczynnika  $\delta^{13}\text{C}$  zdefiniowanego wzorem:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_B - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_O}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_O} \cdot 1000 \text{ ‰} \quad (1.2)$$

gdzie  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  oznaczają stosunki koncentracji izotopów w próbce badanej (s) i wzorcowej (o). Stosunki izotopowe mierzy się metodą spektrometrii masowej. Przykładowo, dla większości roślin lądowych wartości  $\delta^{13}\text{C}$  są rzędu -25‰, dla muszli morskich ok. 0‰, a dla atmosferycznego  $\text{CO}_2$   $\delta^{13}\text{C}$  wynosiła w erze przedindustrialnej -6.3‰. Przybliżona zależność pozwalająca uwzględnić efekt frakcjonowania izotopowego  $^{14}\text{C}$  jest następująca (Stuiver, Polach, 1977):

$$A_B = A \cdot \left[ 1 - \frac{2\delta^{13}\text{C} + 50}{1000} \right] \quad (1.3)$$

Wprowadzona korekta pozwala również uwzględnić ewentualne niewielkie frakcjonowanie izotopowe zachodzące podczas preparatyki próbki w laboratorium.

Wymiana węgla między próbką a otoczeniem, zachodząca od momentu obumarcia organizmu, prowadzi do domieszki węgla o innej aktywności  $^{14}\text{C}$ , a w konsekwencji do zafałszowania wieku próbki. Doświadczenia wielu laboratoriów wskazują, że w przypadku takich materiałów, jak drewno czy węgiel drzewny, zanieczyszczenie może być łatwo usunięte bądź mechanicznie, bądź w trakcie wstępnej preparatyki chemicznej. Materiały takie, jak torfy, kości, gleby czy muszle mięczaków należą natomiast do układów typu otwartego, tj. takich, w których mogła zachodzić znaczna wymiana węgla z otoczeniem. Szczegółową dyskusję problemu wiarygodności datowania torfów i gleb przedstawił Pazdur (1982, 1986a). Jedyną frakcją kości nadającą się do datowania jest kolagen. Najczęściej obecnie stosowana metoda ekstrakcji kolagenu została podana przez Longina (1970). W przypadku muszli uważa się, że zanieczyszczenie można wykluczyć, jeżeli są one aragonitowe (np. Mangerud, 1972; Goslar, 1981; Goslar, Pazdur,

1985a); pewne informacje daje również oddzielne datowanie warstwy powierzchniowej i wnętrza muszli.

W przypadku datowania organizmów pobierających węgiel ze środowiska wodnego obserwuje się tzw. efekt rezerwarowy. Polega on na zniżeniu koncentracji  $^{14}\text{C}$  w środowisku wodnym, wynikającym z długiego czasu przebywania węgla w tym środowisku bądź z domieszki rozpuszczonych wapieni o zerowej koncentracji  $^{14}\text{C}$ . Efekt ten prowadzi do istnienia tzw. wieku pozornego, który powinien być odjęty od zmierzonego wieku próbki. Wiek pozorny jest dobrze określony w przypadku organizmów żyjących w powierzchniowej warstwie oceanu (np. Goslar, 1981), natomiast w głębokim oceanie czy w jeziorach wartości wieku pozornego są zmienne i mogą sięgać od kilkuset do kilkudziesięciu tysięcy lat.

Wiek próbki wyznaczony po uwzględnieniu efektu rezerwarowego, frakcjonowania izotopowego i wykluczeniu wymiany z otoczeniem:

$$T = - 8033 \cdot \ln \frac{A_s}{A_{st}} \quad (1.4)$$

zwany jest wiekiem konwencjonalnym (Stuiver, Polach, 1977). Czynnikiem 8033 wynika z przyjęcia za okres połowicznego zaniku  $^{14}\text{C}$  tzw. wartości Libby'ego  $T_{1/2} = 5568$  lat. Wiek konwencjonalny jest wynikiem datowania radiowęglowego i podawany jest w latach BP (Before Present). Standard aktywności współczesnej biosfery ( $A_{st}$ ) został tak dobrany, że wiek BP odnosi się do roku 1950.

### 1.3. Konwencjonalny wiek radiowęglowy a wiek rzeczywisty

Już w 1958 roku de Vries, datując próbki o znanym skądinąd wieku stwierdził, że wyniki datowań radiowęglowych nie są zgodne z wiekiem rzeczywistym (de Vries, 1958). Niezgodność ta wynika z dwóch przyczyn. Po pierwsze, jak wykazały pomiary wykonane przez kilka różnych grup, okres połowicznego rozpadu  $^{14}\text{C}$  wynosi  $T_{1/2} = 5730 \pm 30$  lat (Godwin, 1962). Mimo to podczas VIII Konferencji Radiowęglowej w Cambridge w 1962r zdecydowano, że wiek konwencjonalny będzie nadal podawany przy użyciu wartości  $T_{1/2} = 5568$  lat (Stuiver, Polach, 1977). Konwencja ta została podtrzymana ustaleniami przyjętymi podczas późniejszych konferencji radiowęglowych (Mook, 1986). Jest to uzasadnione zwłaszcza wobec faktu, że koncentracja  $^{14}\text{C}$  na Ziemi w przeszłości nie była stała ( $A_0 \neq A_{st}$ ) i użycie w datowaniu właściwej wartości  $T_{1/2}$  i tak nie prowadziłoby do określenia rzeczywistego wieku próbki. Fakt istnienia naturalnej zmienności koncentracji izotopu  $^{14}\text{C}$  na Ziemi ma bardzo duże znaczenie nie tylko dla samej chronometrii radiowęglowej, ale również dla wielu gałęzi nauki, jak np. geofizyka, astrofizyka, oceanografia, paleoklimatologia itp.

#### 1.4. Zmiany koncentracji $^{14}\text{C}$ w atmosferze w przeszłości

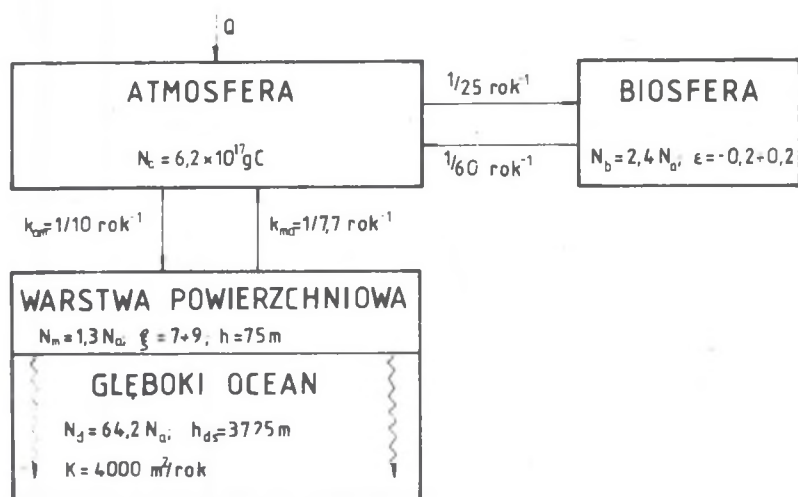
Przyczyny zmienności atmosferycznej koncentracji  $^{14}\text{C}$  można w ogólności podzielić na dwie grupy:

- zmiany szybkości produkcji  $^{14}\text{C}$  w atmosferze;
- zmiany w obiegu węgla  $^{14}\text{C}$  i  $^{12}\text{C}$  w przyrodzie.

Obszerny przegląd możliwych przyczyn zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  podali Damon, Lerman i Long (1978). Ilościowa ocena wpływu poszczególnych czynników na wielkość zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  możliwa jest po przyjęciu pewnego modelu obiegu węgla na Ziemi.

##### 1.4.1. Modele obiegu węgla na Ziemi

Węgiel występuje na Ziemi zarówno w atmosferze, biosferze, hydrosferze jak i w litosferze. Środowiska te lub ich części nazywa się często rezerwuarami węgla. Pojęcie rezerwuaru nie jest jednoznaczne, np. w pewnym ujęciu jednym z rezerwuarów węgla jest atmosfera, a w innym dzieli się ją na dwa rezerwuary, tj. troposferę i stratosferę. W tzw. modelach pudełkowych zakłada się, że w obrębie pojedynczego rezerwuaru koncentracja izotopów węgla jest praktycznie jednorodna, natomiast szybkość przechodzenia izotopu z danego rezerwuaru do innego jest proporcjonalna do jego zawartości w tym rezerwarze. Współczynniki wymiany między rezerwuarami w modelu 1-pudełkowym (Grey, Damon, 1970), 3-pudełkowym (Houtermans *et al.*, 1973), 5- i 6-pudełkowym (Ekdahl, Keeling, 1973) były dobierane na podstawie znajomości zawartości  $^{12}\text{C}$  w poszczególnych rezerwuarach i wzajemnych stosunków aktywności właściwej  $^{14}\text{C}$  między rezerwuarami w stanie ustalonym. Modele te nie opisywały jednak prawidłowo obserwowanego od drugiej połowy XIX wieku wzrostu koncentracji  $^{12}\text{C}$  w poszczególnych rezerwuarach, związanego ze spalaniem paliw kopalnych, oraz towarzyszącego mu spadku względnej koncentracji  $^{14}\text{C}$  (tzw. efektu Suesa). Znacznie lepsze rezultaty daje tzw. model pudełkowo-dyfuzyjny, zaproponowany przez Oeschgera i współpracowników (Oeschger *et al.*, 1975; Siegenthaler, Oeschger, 1978). Schemat tego modelu przedstawia rys. 1. Model pudełkowo-dyfuzyjny opisuje zawartość węgla w  $i$ -tym rezerwarze ( $N_i + n_i$ ) oraz względną koncentrację  $^{14}\text{C}$  ( $R_i + r_i$ ) w rozbięciu na zawartość w stanie ustalonym ( $N_i, R_i$ ) i zaburzenie ( $n_i, r_i$ ). Dobrze wymieszany rezerwuarami są w tym modelu atmosfera, biosfera i powierzchniowa warstwa oceanu (o głębokości  $h \approx 75\text{m}$ ), natomiast rozkład węgla w głębokim oceanie kontrolowany jest przez dyfuzję. Stosunki średnich koncentracji izotopu  $^{14}\text{C}$  w powierzchniowej warstwie oceanu, głębokim oceanie i w biosferze do koncentracji  $^{14}\text{C}$  w atmosferze wynoszą w stanie niezaburzonej odpowiednio  $R_m/R_a = 0.95$ ;  $R_d/R_a = 0.84$ ;  $R_b/R_a = 1$ , a zawartości węgla w stanie niezaburzonej w poszczególnych rezerwuarach ( $N_a, N_m, N_d, N_b$ ) podano na rys. 1. Współczynnik dyfuzji w głębokim oceanie ( $K$ ) został wyznaczony na podstawie znajomości zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  w oceanie wraz z głębokością.



Rys. 1. Schemat pudełkowo-dyfuzyjnego modelu cyklu geochemicznego węgla (objaśnienia w tekście)

Fig. 1. A box-diffusion model of global carbon cycle (symbols described in the text)

W modelu pudełkowo-dyfuzyjnym strumienie węgla pomiędzy atmosferą a warstwą powierzchniową oceanu są proporcjonalne do koncentracji węgla w tych rezerwarach, przy czym wprowadzony został tzw. czynnik buforowy ( $\xi$ ), uwzględniający fakt, że w stanie ustalonym względnej zmianie koncentracji węgla w atmosferze ( $n_a/N_a$ ) towarzyszy niższa względna zmiana koncentracji w oceanie ( $n_m/N_m = n_a/\xi \cdot N_a$ ;  $\xi = 7-9$ ). Jest to związane z tym, że tylko ok. 1% węgla nieorganicznego w oceanie występuje w postaci gazowej, podczas gdy przeważająca jego ilość jest rozpuszczona w formie jonów  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$ . Wzrost koncentracji  $\text{CO}_2$  powoduje zmianę warunków równowagi dynamicznej między  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  tak, że względny wzrost koncentracji  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  jest mniejszy niż  $\text{CO}_2$ . Jeżeli chodzi o wymianę węgla między atmosferą a biosferą, omawiany model uwzględnia zależność produktywności biosfery od koncentracji  $\text{CO}_2$  w otoczeniu w ten sposób, że jeżeli koncentracja węgla w atmosferze zwiększa się o  $n_a/N_a$ , to strumień  $\text{CO}_2$  do biosfery zwiększa się o  $\epsilon \cdot n_a/N_a$ . Czynnik  $\epsilon$  reprezentuje wzrost biosfery ( $\epsilon = 0-0.2$ ) lub jej ubytek, spowodowany np. działalnością człowieka ( $\epsilon < 0$ ). Obliczony przy użyciu modelu pudełkowo-dyfuzyjnego wzrost koncentracji  $\text{CO}_2$  w atmosferze oraz spadek względnej koncentracji  $^{14}\text{C}$ , przy znanej ilości spalanych paliw kopalnych (Keeling, 1973), zgadza się w sposób zadowalający z rzeczywistością (Oeschger et al., 1975; Stuiver, Quay, 1981). Model pudełkowo-dyfuzyjny prawidłowo określa również wzrost koncentracji  $^{14}\text{C}$  w oceanie obserwowany po próbnym wybuchach termojądrowych.

Na podstawie modelu pudełkowo-dyfuzyjnego można ocenić wpływ różnych czynników na koncentrację  $^{14}\text{C}$  w atmosferze. Równania modelu prowadzą do zależności (Siegenthaler et al., 1980):

$$\frac{dR_a}{R_a} = \frac{dQ}{Q} - 0.11 \cdot \frac{dK}{K} - 0.047 \cdot \frac{dk_{am}}{k_{am}} - 0.05 \cdot \frac{dN_a}{N_a} - 0.009 \cdot \frac{dN_b}{N_b} + 0.22 \cdot \frac{dh_{ds}}{h_{ds}} \quad (1.5)$$

gdzie:

$R_a$  - koncentracja  $^{14}\text{C}$  w atmosferze;

$Q$  - szybkość produkcji  $^{14}\text{C}$ ;

$K$  - stała dyfuzji w oceanie;

$k_{am}$  - szybkość wymiany między atmosferą a powierzchniową warstwą oceanu;

$N_a$  - zawartość  $\text{CO}_2$  w atmosferze;

$N_b$  - masa węgla zawartego w biosferze;

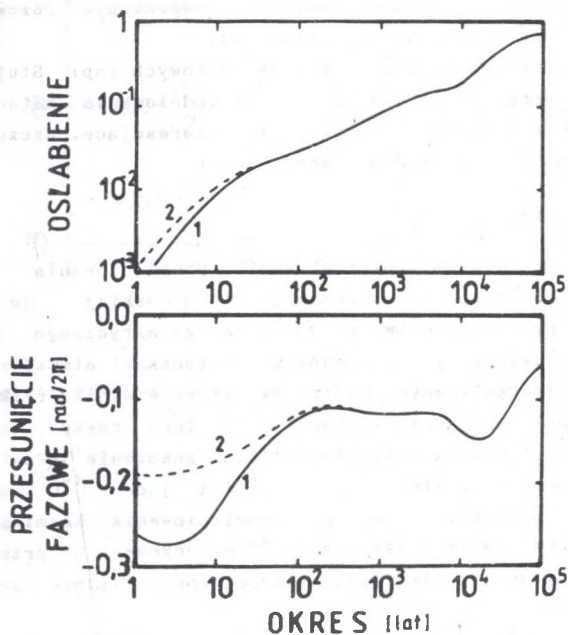
$h_{ds}$  - średnia głębokość oceanu.

Porównanie wartości współczynników przy poszczególnych składnikach we wzorze (1.5) wskazuje, że znaczenie wszystkich zmian w schemacie obiegu węgla na Ziemi jest niewielkie w porównaniu z wpływem zmian szybkości produkcji  $^{14}\text{C}$ . Wydaje się, że ewentualne efekty mogłyby być zauważalne przede wszystkim w czasie szczególnie drastycznych zmian w środowisku, jakie np. mogły zajść na granicy pleistocen/holocen. Możliwe konsekwencje zmian w cyklu geochemicznym węgla na początku holocenu będą przedyskutowane w punkcie 3.5.

Przedstawiony wyżej wzór (1.5) opisuje zmianę koncentracji  $^{14}\text{C}$  spowodowaną skokową zmianą parametrów modelu, po ustaleniu się nowego poziomu równowagi. W przypadku gdy np. zmiany szybkości produkcji zachodzą w sposób ciągły, zmiany koncentracji  $^{14}\text{C}$  nie nadążają za nimi. Zachowanie się układu można opisać w formie charakterystyk przedstawiających amplitudę zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  i przesunięcie fazowe względem sinusoidalnych zmian szybkości produkcji o danym okresie (Siegenthaler et al., 1980). Charakterystyki takie przedstawiono na rys. 2. Widać, że wraz ze wzrostem częstotliwości zmian szybkości produkcji względna amplituda zmian  $^{14}\text{C}$  stopniowo maleje.

Od czasu opublikowania model pudełkowo-dyfuzyjny był wielokrotnie modyfikowany. Lazear et al. (1980), a następnie Damon et al. (1983) i Damon (1988) zwrócili uwagę, że model wprawdzie dobrze opisuje względne koncentracje  $^{14}\text{C}$  w rezerwuarach i ich zmiany, jednak przewidywana bezwzględna koncentracja tego izotopu w atmosferze jest zgodna z obserwowaną tylko przy przyjęciu szybkości produkcji  $^{14}\text{C}$  zgodnej z wartością obliczoną przez O'Brien (1979), wynoszącą  $1.91 \text{ at} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  (w roku 1965). Jednak w większości opracowań obliczone szybkości produkcji są znacznie większe, np. Lingenfelter i Ramaty (1970), Korff i Mendell

(1980) oraz Castagnoli i Lal (1980) podają wartości wynoszące odpowiednio 2.40, 2.58 i 2.66  $\text{at}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Przy przyjęciu średniej szybkości produkcji  $^{14}\text{C}$  ok. 2.55  $\text{at}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  model przewiduje zawiżoną bezwzględną koncentrację tego izotopu w atmosferze. Damon i współpracownicy postulowali konieczność wzięcia pod uwagę wytrącania się węgla do osadów oceanicznych w tempie  $\approx 10^{15}$  g/rok, przy czym jednym z możliwych mechanizmów byłoby opadanie rozpuszczonej materii organicznej w obszarach szelfu kontynentalnego (Walsh *et al.*, 1981).



Rys. 2. Amplituda i przesunięcie fazowe zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  w atmosferycznym  $\text{CO}_2$  względem sinusoidalnych zmian szybkości produkcji  $^{14}\text{C}$ . Charakterystyki przedstawione krzywymi 2 obliczono na podstawie modelu prezentowanego na rys. 1; krzywe 1 przedstawiają charakterystyki obliczone dla modelu, w którym atmosfera została podzielona na stratosferę ( $N_s=0.2\cdot N_a$ ;  $Q_s=2/3\cdot Q$ ) i troposferę ( $N_{tr}=0.8\cdot N_a$ ;  $Q_{tr}=1/3\cdot Q$ ). Źródło: Castagnoli, Lal (1980)

Fig. 2. Attenuation and phase lag of  $^{14}\text{C}$  concentration variations in atmospheric  $\text{CO}_2$ , in relation to sinusoidal variations of  $^{14}\text{C}$  production rate. Curves 2 are calculated basing on model presented in fig. 1; curves 1 are calculated basing on model with the atmosphere divided into stratosphere ( $N_s=0.2\cdot N_a$ ;  $Q_s=2/3\cdot Q$ ) and troposphere ( $N_{tr}=0.8\cdot N_a$ ;  $Q_{tr}=1/3\cdot Q$ ). After Castagnoli and Lal (1980)



Pomiary rozkładu koncentracji trytu, a także  $^{14}\text{C}$  w głębokim oceanie w okresie wzrostu spowodowanego próbami termojądrowymi wydają się wskazywać, że współczynnik dyfuzji  $K$  jest większy od pierwotnie wyznaczonego i zawiera się w granicach  $5100-7700 \text{ m}^2/\text{rok}$  (Broecker *et al.*, 1980; Li *et al.*, 1984; Siegenthaler, 1983). Kontynuowane pomiary zmian koncentracji  $\text{CO}_2$  wywołanych działalnością przemysłową doprowadziły do modyfikacji modelu polegającej na wydzieleniu części (ok. 10%) głębokiego oceanu wymieniającej węgiel bezpośrednio z atmosferą, podzieleniu atmosfery na strato- i troposferę i rozróżnieniu czterech rezerwarów biosfery (Siegenthaler, 1983, 1986). Wydaje się, że wszystkie modyfikacje wprowadzone do modelu pudełkowo-dyfuzyjnego wpływają na opis koncentracji  $^{14}\text{C}$  w atmosferze w erze przedindustrialnej w bardzo niewielkim stopniu, zmieniając w sposób znaczący jedynie przesunięcie fazowe zmian  $^{14}\text{C}$  względem zmian szybkości produkcji (rys. 2).

Dalsze rozbudowywanie modeli wielopudełkowych (np. Stuiver *et al.*, 1983; Broecker, Peng, 1986) jest dla celów modelowania naturalnych zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  w atmosferze raczej mało interesujące, szczególnie wobec ich znacznej komplikacji matematycznej.

#### 1.4.2. Produkcja $^{14}\text{C}$ na Ziemi

Głównym składnikiem pierwotnego promieniowania kosmicznego, dochodzącego do granic atmosfery ziemskiej jest strumień wysokoenergetycznych protonów pochodzenia galaktycznego i słonecznego (rys. 3). Oddziaływanie tych protonów z cząsteczkami atmosfery prowadzi do produkcji wysokoenergetycznych neutronów, które w wyniku reakcji z jądrami azotu  $^{14}\text{N}$  produkują jądra izotopu  $^{14}\text{C}$ . Inne reakcje prowadzące do powstania izotopu  $^{14}\text{C}$  mają o wiele mniejsze znaczenie (Castagnoli, Lal, 1980). Również bardzo niewielki jest udział jąder  $^{14}\text{C}$  zatrzymanych w atmosferze bezpośrednio z wiązki promieniowania kosmicznego (Korff, Mendell, 1980). Całkowita ilość jąder  $^{14}\text{C}$  produkowanych przez pojedynczą cząstkę pierwotnego promieniowania kosmicznego silnie zależy od jej energii (rys. 3).

Całkowitą szybkość produkcji izotopu  $^{14}\text{C}$  na szerokości geograficznej "1" można przedstawić wzorem:

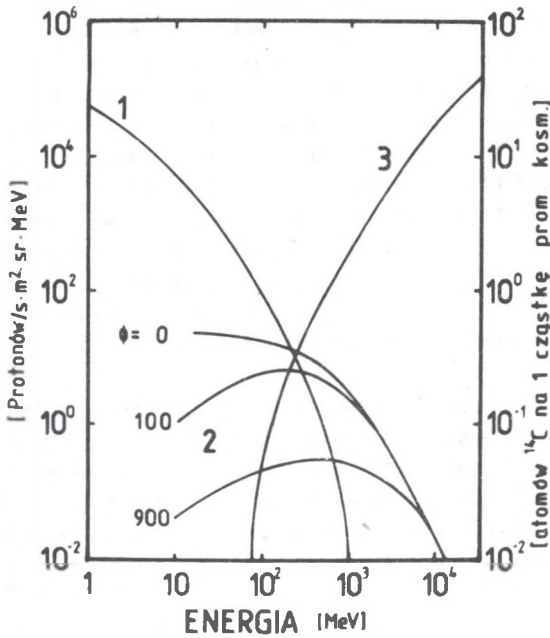
$$Q_1(\Phi) = \pi \int_{E_1}^{\infty} g(E, \Phi) \cdot Y(E) dE \quad (1.6)$$

gdzie:

$g(E, \Phi)$  - widmo energetyczne promieniowania kosmicznego zależne od parametru modulacji międzyplanetarnej  $\Phi$ ;

$E_1$  - energia odcięcia, zależna od natężenia ziemskiego pola magnetycznego; cząstki o energii niższej od  $E_1$  nie są w stanie dotrzeć do górnych warstw atmosfery;

$Y(E)$  - całkowita ilość jąder  $^{14}\text{C}$  produkowanych przez pojedynczą cząstkę promieniowania kosmicznego (rys. 3).



Rys. 3. 1) Widmo energetyczne protonów pochodzenia słonecznego. 2) Widmo energetyczne protonów pochodzenia galaktycznego dla różnych wartości parametru modulacji międzyplanetarnej  $\phi$ . 3) Ilość jąder  $^{14}\text{C}$  produkowanych przez jedną cząstkę promieniowania kosmicznego, przedstawiona w funkcji energii cząstki. Źródło: Castagnoli, Lal (1980)

Fig. 3. 1) Energy spectrum of solar protons. 2) Energy spectrum of galactic cosmic ray protons, for several values of interplanetary modulation parameter  $\phi$ . 3) Yield of  $^{14}\text{C}$  per incident cosmic ray particle as a function of energy. After Castagnoli and Lal (1980)

Zmiany szybkości produkcji  $^{14}\text{C}$  mogą więc wynikać zarówno ze zmian w widmie energetycznym promieniowania kosmicznego (wskutek wahań w źródłach promieniowania lub modulacji przez międzyplanetarne pole magnetyczne) lub ze zmian w energii odcięcia (wskutek wahań natężenia ziemskiego pola magnetycznego).

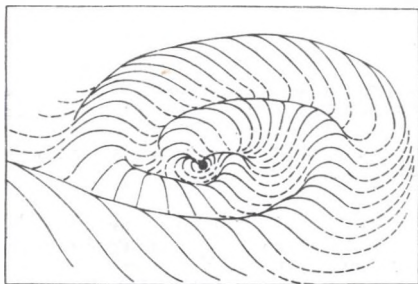
Badania składu meteorytów wydają się wskazywać, że strumień promieniowania galaktycznego był w ciągu ostatnich  $10^6$  lat mniej więcej stały (Honda, Arnold, 1964; Oeschger et al., 1970, Nishiizumi et al., 1980). Możliwy wpływ wybuchów supernowych na zmiany natężenia promieniowania jest, jak dotąd, słabo zbadany, wydaje się on jednak mieć niezbyt duże znaczenie dla koncentracji  $^{14}\text{C}$  (np. Dergaczev, Koczarov,

1980; Konstantinow, Koczarow, 1985).

Zmiany natężenia słonecznego promieniowania korpuskularnego mają również niewielkie znaczenie, ponieważ wobec o wiele mniejszej energii bezwzględny udział protonów tego promieniowania w produkcji  $^{14}\text{C}$  jest mały. Wprawdzie strumienie cząstek emitowanych podczas szczególnie potężnych rozbłysków mogą czasami powodować wyraźny wzrost koncentracji  $^{14}\text{C}$  (np. Lingenfelter, Ramaty, 1970), jednak najbardziej intensywne rozbłyski obserwowane są zwykle podczas okresów wysokiej aktywności Słońca (Hundhausen, 1979), kiedy dużo większe znaczenie ma efekt zmniejszenia natężenia promieniowania galaktycznego wskutek zwiększonego ekranowania przez międzyplanetarne pole magnetyczne. W rezultacie za jedyne istotne źródło zmian szybkości produkcji  $^{14}\text{C}$  można uważać wahania w ekranowaniu promieniowania kosmicznego przez międzyplanetarne i ziemskie pole magnetyczne.

Natężenie pola pochodzącego od magnetycznego momentu dipolowego Słońca w odległości równej promieniowi orbity ziemskiej jest rzędu  $10^{-13}\text{T}$ . Promień toru cząstki promieniowania kosmicznego o energii  $10^9\text{eV}$  byłby rzędu wielu promieni orbity ziemskiej, a więc pole to jest zbyt słabe, by powodować wyraźne zmiany w pierwotnym promieniowaniu kosmicznym (Korff, Mendell, 1980). Istniejące w rzeczywistości pole magnetyczne o natężeniu w

$6 \cdot 10^{-9}\text{T}$  jest wynikiem rozciągnięcia pola słonecznego przez emitowany ze Słońca strumień cząstek naładowanych, głównie protonów o prędkościach rzędu kilkuset km/s (Svalgaard, Wilcox, 1974). Rozchodzący się strumień cząstek, pochodzący głównie z rejonów bliskich biegunom Słońca, niesie "zamrożone" pole magnetyczne w przestrzeń międzyplanetarną. Pole to ma przeciwne kierunki w półprzestrzeniach położonych na północ i południe od płaszczyzny równikowej Słońca. Wskutek obrotu Słońca (27 dni) wokół osi, która nie pokrywa się z osią magnetycznego dipola słonecznego, powierzchnia rozdziału pól o przeciwnych kierunkach ma kształt pofałdowany (rys. 4), tak że np. w płaszczyźnie równikowej istnieją spiralne sektory o przeciwnych kierunkach pola (Svalgaard, Wilcox, 1976). Rozpiętość powierzchni



Rys. 4. Powierzchnia rozdziału pól magnetycznych o przeciwnych kierunkach w przestrzeni okołosłonecznej. Kropka w środku rysunku oznacza Słońce. Linie ciągle przebiegają powyżej, a linie przerywane poniżej płaszczyzny równikowej Słońca. Źródło : Svalgaard, Wilcox (1976)

Fig. 4. Neutral sheet, separating interplanetary magnetic fields of opposite polarities. The dot in the centre represents the Sun. Solid lines lay above, while dashed ones lay below the ecliptic plane. After Svalgaard and Wilcox (1976)

rozdziału w skali szerokości heliograficznej wynosi w okresach maksymalnej aktywności Słońca ok.  $\pm 45^\circ$ , natomiast w okresach minimalnej aktywności powierzchnia rozdziału jest ściśnięta do ok.  $\pm 15^\circ$  wskutek zwiększonej emisji cząstek naładowanych z rejonów bliższych równikowi słonecznemu. Mechanizm oddziaływania ekranującego międzyplanetarnego pola magnetycznego polega więc na rozpraszaniu cząstek promieniowania galaktycznego w polu o naprzemiennej polaryzacji. Rozpraszanie to jest większe w okresach większej rozciągłości powierzchni neutralnej, a więc większej aktywności Słońca. Ilościowo rozpraszanie może być opisane przez parametr  $\Phi$ , który oznacza energię traconą przez cząstki docierające do atmosfery ziemskiej podczas przejścia przez międzyplanetarne pole magnetyczne. Widmo energetyczne strumienia cząstek można przedstawić w funkcji parametru  $\Phi$  wzorem:

$$g(E, \Phi) = B \cdot \frac{E(E + 2E_0)(E + m)^{-\gamma}}{(E + \Phi)(E + 2E_0 + \Phi)} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{MeV}^{-1} \quad (1.7)$$

gdzie:

$E$  i  $E_0$  - odpowiednio kinetyczna i spoczynkowa energia protonu (w MeV);  
 $B = 9.9 \cdot 10^6$ ;  $m = 780 \cdot \exp(-2.5 \cdot 10^{-4} E)$ ;  $\gamma = 2.65$ .

Porównanie z danymi doświadczalnymi wykazało (Castagnoli, Lal, 1980), że w roku 1965 (minimalna aktywność Słońca)  $\Phi = 450$  MeV, a w 1969 (maksymalna aktywność Słońca)  $\Phi = 900$  MeV (por. rys. 3). W okresie szczególnie niskiej aktywności słonecznej, tzw. Maunder Minimum (lata 1645-1715), kiedy najprawdopodobniej w ogóle nie było plam na Słońcu (Eddy, 1976), wartość parametru  $\Phi$  była prawdopodobnie mniejsza od 100 MeV.

Aktywność Słońca można związać ilościowo z liczbą plam słonecznych. Systematyczne obserwacje ilości plam słonecznych prowadzone były od połowy XVI stulecia (Eddy, 1976). Stuiver i Quay (1980a, 1980b) wykazali, że zmiany szybkości produkcji  $^{14}\text{C}$  w okresie ostatnich trzech stuleci, obliczone na podstawie wyników pomiarów koncentracji  $^{14}\text{C}$  i modelu pudełkowo-dyfuzyjnego, są bardzo dobrze skorelowane ze zmianami średniej liczby plam słonecznych ( $\bar{S}$ ) w kolejnych cyklach 11-letnich ( $dQ/d\bar{S} = -0.0041 \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Bazując na szybkościach produkcji, obliczonych z pomiarów strumieni neutronów z okresu 1937-1970 (O'Brien, 1979), Stuiver i Quay (1980a) określili również podobną zależność dla chwilowych zmian szybkości produkcji w pojedynczym cyklu ( $dQ/dS = -0.00242 \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Bardziej bezpośrednią miarą modulacji strumienia promieniowania kosmicznego jest tzw. indeks Aa, będący 3-godzinną średnią ilością zakłóceń magnetycznych obserwowanych w laboratoriach położonych na dwóch antypodach Ziemi (Mayaud, 1972). Zapis indeksów Aa, rejestrowanych przez obserwatoria w Greenwich i Melbourne, sięga do roku 1868. Stuiver i Quay (1980a, 1980b) określili następujący związek:

$$Q = 2.310 - 0.024 \cdot Aa \text{ (at} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}. \quad (1.8)$$

W pobliżu Ziemi cząstki promieniowania kosmicznego doznają odchylenia w ziemskim polu magnetycznym tak, że tylko cząstki o energii większej od  $E_1$  mogą dotrzeć do górnych warstw atmosfery. Wartość energii odcięcia silnie zależy od szerokości geograficznej. W atmosferze jednak,  $^{14}\text{C}$  jest wymieszany bardzo dobrze i różnice w szybkości produkcji, wynoszącej na szerokości  $0^\circ$  i  $70-90^\circ$  odpowiednio  $0.9 \text{ at}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  i  $4 \text{ at}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  można uśredniować do ok.  $2.1 \text{ at}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  (Lingenfelter, Ramaty, 1970). Całkowita szybkość produkcji  $^{14}\text{C}$  zależy od wartości momentu magnetycznego Ziemi. Wyliczona zależność przedstawia się następująco:

$$\frac{Q_{M_t}}{Q_{M_o}} = \left( \frac{M_o}{M_t} \right)^{0.5} \quad (1.9)$$

gdzie:

$M_o$  i  $M_t$  oznaczają wartości momentu magnetycznego odpowiednio w chwili obecnej ( $M_o = 8 \cdot 10^{15} \text{ T}\cdot\text{m}^3$ ) i w przeszłości (Elsasser et al., 1956; Lingenfelter, Ramaty, 1970; Blinov, 1988).

## 2. KALIBRACJA RADIOWĘGLOWEJ SKALI CZASU

Uwzględnienie w datowaniu radiowęglowym zmienności koncentracji  $^{14}\text{C}$  na Ziemi prowadzi do określenia tzw. wieku kalibrowanego,  $T_{\text{cal}}$ , będącego przybliżeniem rzeczywistego, kalendarzowego wieku próbki. Związek między wiekiem konwencjonalnym ( $T$ ) a kalibrowanym można określić mierząc aktywność  $^{14}\text{C}$  w próbkach o znanym skądinąd wieku. Jako próbek używa się dendrochronologicznie datowanych słoju drzew. Wiek kalibrowany podawany jest w latach cal AD (anno Domini - n.e.), cal BC (befere Christ - p.n.e.) lub cal BP (Mook, 1986; por. pkt 1.2. str. 4). Pomiar kalibracyjny pozwala określić zależność  $T=f(T_{\text{cal}})$ , tzw. krzywą kalibracyjną, wykorzystywaną w datowaniu radiowęglowym, a także dostarczają informacji o naturalnej koncentracji  $^{14}\text{C}$  w przeszłości ( $\Delta^{14}\text{C}$ ), które z kolei mają znaczenie w badaniach zmian środowiska na Ziemi i w przestrzeni okołoziemskiej.

### 2.1. Słoje drzew - źródło informacji o koncentracji $^{14}\text{C}$ w przeszłości

Pnie drzew rosnących w umiarkowanej strefie klimatycznej przyrastają przez cały okres życia drzewa w ten sposób, że w przekroju poprzecznym roczne przyrosty widoczne są w formie pierścieni (tzw. słoje), przy czym każdy kolejny służy otacza pierścienie utworzone w latach wcześniejszych. Aby słoje drzew mogły być użyte do pomiarów mających na celu kalibrację radiowęglowej skali czasu, musi być spełnionych kilka warunków.

Po pierwsze, należy wiedzieć, czy po obumarciu biologicznym drzewa nie było dopływu "obcego" węgla do drewna. W tym punkcie należy podkreślić, że zanieczyszczenia zewnętrzne mogą być z próbki drewna łatwo usunięte w sposób mechaniczny lub w drodze wstępnej preparatyki chemicznej, oraz, że wewnątrz samego pnia migracja węgla między słojami jest niewielka. Problem migracji będzie szerzej omówiony w punkcie 6.2. Również znaczenie produkcji  $^{14}\text{C}$  *in situ* przez promieniowanie kosmiczne i neutrony jest dla drewna młodszego od 100 tys. lat niewielkie (Koczarow et al., 1985; Grootes, 1977).

Po drugie, trzeba znać związek między koncentracją  $^{14}\text{C}$  w tworzonym słoju a jego koncentracją w atmosferze. Ponieważ węgiel w materii organicznej pochodzi z  $\text{CO}_2$  przyswajanego w drodze fotosyntezy, jedynym

efektem prowadzącym do różnicy koncentracji  $^{14}\text{C}$  w drewnie i w powietrzu jest frakcjonowanie izotopowe. Problem frakcjonowania izotopowego został omówiony w punkcie 1.2.

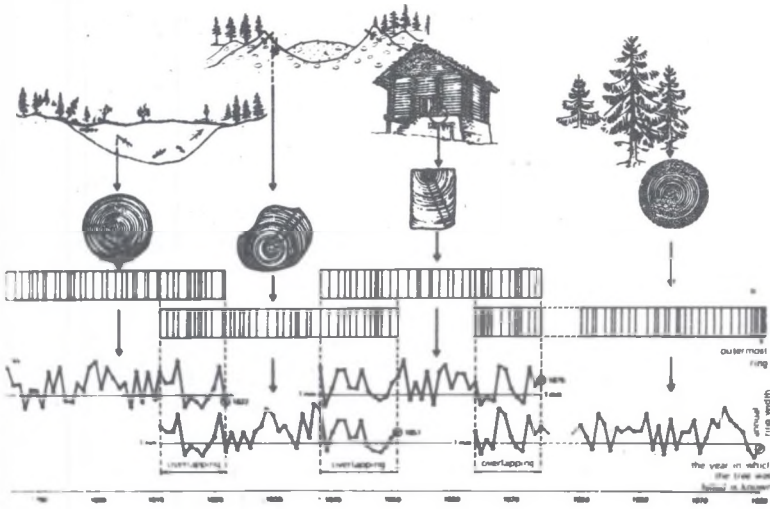
Po trzecie, należy wiedzieć, jaka jest zależność między lokalną koncentracją  $^{14}\text{C}$  zarejestrowaną w danym słoju a globalną, średnią koncentracją  $^{14}\text{C}$  w atmosferze. Całkowite wymieszanie atmosfery, przynajmniej w obrębie jednej półkuli, zachodzi stosunkowo szybko, o czym świadczą porównania współczesnych zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  w słojach pni dębów i w atmosferze z różnych rejonów (Nydal *et al.*, 1979; de Jong 1981), a również porównanie pomiarów kalibracyjnych z okresu 1-1950 AD dla dębów z Europy i wschodnich wybrzeży USA (Pearson, Baillie, 1983; Stuiver, Pearson, 1986). Z drugiej strony, wyniki badań 11-letniej cykliczności w zmianach koncentracji  $^{14}\text{C}$  w słojach drzew z delty rzeki Mackenzie (pn. Kanada) zdają się wskazywać, że amplituda wahań jest większa niż rejestrowana dla próbek pochodzących ze strefy umiarkowanej. Oznaczałoby to, że mieszanie się mas powietrza położonych powyżej  $70^{\circ}$  szerokości geograficznej z resztą atmosfery jest wolniejsze od mieszania w kierunku równoleżnikowym (Fan *et al.*, 1983, 1986).

Przed użyciem słoju drzew do kalibracji radiowęglowej skali czasu trzeba również dokładnie znać rok powstania danego słoja. Dokładne datowanie słoju drzew jest przedmiotem badań dendrochronologii, której podstawy opisano w następnym punkcie.

## 2.2. Datowanie dendrochronologiczne

Metoda datowania dendrochronologicznego, zastosowana po raz pierwszy przez Douglasa (1921), bazuje na fakcie, że wielkości rocznego przyrostu drzew rosnących na niewielkim obszarze zależą, oprócz wielu czynników indywidualnych dla danego drzewa, także od czynników wspólnych dla całego zbiorowiska, np. od klimatu. Zmiany kolejnych szerokości słoju drzew rosnących w podobnych warunkach klimatycznych mogą więc wykazywać duże podobieństwo. Podobieństwo to w praktyce bada się porównując kształty tzw. krzywych dendrochronologicznych, przedstawiających szerokości słoju w funkcji numeru słoja, przy czym porównuje się nie bezwzględne przyrosty, ale ich względne zmiany. Przy nieznannej wzajemnej relacji czasowej dwóch sekwencji dendrochronologicznych porównania takiego dokonuje się dla każdej możliwej względnej pozycji obu krzywych. Wzajemne położenie krzywych, przy którym ich kształt wykazuje duże podobieństwo, nazywane jest pozycją dopasowania, zaś długość odcinka czasu, w którym obie krzywe się nakładają, zwana jest liczbą lat przekrycia. Jeżeli pozycja dopasowania jest prawdziwa oznacza to, że słoje reprezentowane na obu krzywych przez odpowiadające sobie punkty powstały w tym samym roku.

Zasadę dendrochronologii zilustrowano na rys. 5. Jakość dopasowania zależy od stopnia podobieństwa i liczby lat przekrycia; słabe podobieństwo dwóch długich sekwencji może być bardziej znaczące od silnego podobieństwa dla krótkiego odcinka czasu. W celu szybszego wskazania możliwych pozycji dopasowania stosuje się metody komputerowe (omówione w punkcie 6.2), jednak ostateczne odróżnienie podobieństwa właściwego od przypadkowego dokonywane jest zawsze przez dendrochronologa porównującego wizualnie kształty krzywych i bazującego na swoim własnym osądzie i doświadczeniu.



Rys. 5. Ilustracja zasady datowania dendrochronologicznego i metody tworzenia skali dendrochronologicznej. Źródło: Schweingruber (1988a)

Fig. 5. Schematic representation of method of dendrochronological dating and construction of chronology. After Schweingruber (1988a)

Charakter wyniku w datowaniu dendrochronologicznym jest odmienny niż w innych metodach datowania. W metodzie  $^{14}\text{C}$  w wyniku pomiaru otrzymujemy zawsze jakąś datę, określoną z większym lub mniejszym błędem, natomiast wynikiem datowania dendrochronologicznego jest albo data dokładna, albo żadna, przy czym za rozstrzygnięcie odpowiada człowiek. Należy podkreślić, że datowanie dendrochronologiczne nie ma sensu, gdy w sekwencji szerokości słoii występują błędy w postaci brakujących lub dodanych przyrostów.

Istnienie wzajemnego podobieństwa krzywych dla grupy drzew znacznie zwiększa pewność datowania. Po wzajemnym wydatowaniu jednoczesne przyrosty wszystkich drzew można uśredniować, tworząc tzw. skalę dendrochronologiczną (chronologię). Uśrednienie przyrostów redukuje udział



indywidualnej zmienności w szerokości słoii, zwiększając znaczenie sygnału wspólnego, tak więc względne datowanie dobrze skonstruowanych skal jest łatwiejsze niż pojedynczych drzew. Dużym ułatwieniem w datowaniu jest wstępne określenie wieku drzewa metodą  $^{14}\text{C}$ , zawiązujące odcinek czasu, w którym powinna wystąpić korelacja.

Aby datowanie dendrochronologiczne było bezwzględne, konieczne jest posiadanie tzw. absolutnej skali dendrochronologicznej, tj. sięgającej do dnia dzisiejszego. Skalę taką buduje się przez zawiązanie skal utworzonych dla coraz starszych obiektów - począwszy od drzew współcześnie żyjących, przez różne obiekty architektoniczne, archeologiczne, aż do pni drzew kopalnych, znajdujących w bagnach i żwirowniach (rys. 5, Schweingruber, 1988a). Skala dendrochronologiczna nie sięgająca do współczesności i nie wydatowana względem skali absolutnej nosi nazwę pływającej.

Wypada wspomnieć, że dendrochronologia wykorzystywana jest nie tylko jako metoda datowania. Informacja zawarta w szerokości słoii czy w gęstości drewna w poszczególnych przyrostach drzew iglastych (np. Schweingruber *et al.*, 1978) jest wykorzystywana w rekonstrukcjach klimatu (np. LaMarche, 1978; Schweingruber, 1988b), ekologii (np. Schweingruber *et al.*, 1986; Kienast *et al.*, 1987), i wielu innych dziedzinach (por. Schweingruber, 1988a).

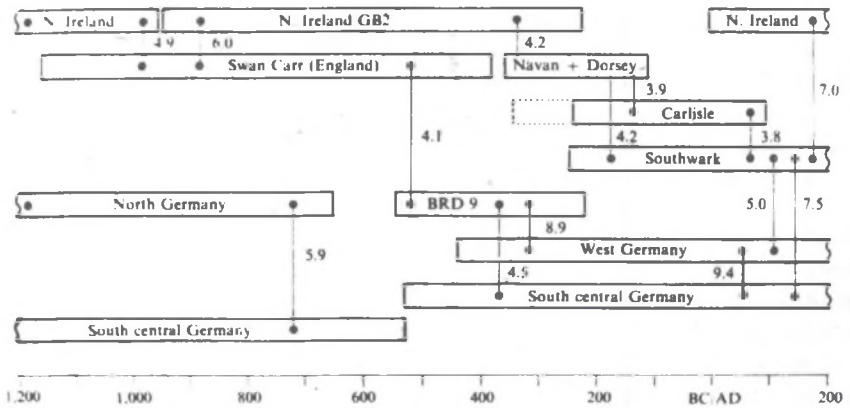
#### 2.2.1. Konstrukcja długich absolutnych skal dendrochronologicznych

Pierwsza długa skala absolutna została skonstruowana przez Fergusona (1969, 1970), na podstawie żyjących i kopalnych sosen gatunku *Pinus longaeva*, rosnących w wysokogórskich siedliskach południowo-zachodniej części USA. Drzewa tego gatunku żyją bardzo długo (do 4000 lat), co ułatwia wzajemne korelowanie sekwencji, z drugiej jednak strony bardzo małe przyrosty ograniczały wykorzystanie drewna do precyzyjnych pomiarów koncentracji  $^{14}\text{C}$ . W roku 1983 (Ferguson, Graybill, 1983) skala ta została wydłużona do roku 6700 BC, tj. obejmuje 8681 lat. Autorowi nie są znane publikacje dotyczące dalszego wydłużenia tej chronologii; wg Schweingruber (1988a) nie została ona wydłużona.

Europejskie długie skale dendrochronologiczne opracowane są dla dębu (*Quercus sp.*). Istotnym utrudnieniem w konstrukcji tych skal jest fakt, że pnie dębów zawierają zwykle tylko po 150-250 słoii, co znacznie zmniejsza szansę wzajemnego nałożenia sekwencji z różnych pni na długim odcinku. Konieczne jest więc przebadanie ogromnej ilości pni i uzyskanie wielokrotnych wzajemnych korelacji. Pnie pochodzące z pewnych okresów są znajdowane niezwykle rzadko i na początkowym etapie prac europejskie skale absolutne sięgały stosunkowo niedaleko wstecz, a dla okresów wcześniejszych skonstruowanych było wiele skal pływających, nie zawiązujących się ze sobą. Historia tworzenia skali absolutnej jest więc historią wypełniania luk między skalami pływającymi.

Do roku 1977 skonstruowane były następujące skale: sięgająca do 832 AD chronologia dla dębów pochodzących z wykopalisk archeologicznych z południowych obszarów RFN (Huber, Giertz, 1968), opracowana przez Hollsteina (1965) skala dla zachodniej RFN - sięgająca do 822 AD, oraz chronologia dla dębów z północnych Niemiec (Eckstein, 1976) - do 436 AD. W roku 1977 opracowano chronologię dla dębów z bagien Irlandii Północnej (Baillie, 1977), przy czym w tym samym roku opublikowana została 2990-letnia skala pływająca dla tego obszaru (Pilcher *et al.*, 1977), datowana na okres 1000-4000 BC. Nieco później Hollstein (1980) opublikował skalę absolutną wydłużoną do 724 BC. W rok później Becker (1981), wykorzystując skalę opracowaną przez Hubera i Giertz (1968), skonstruował, wykorzystując głównie dęby kopalne z dolin rzecznych południowej RFN i Szwajcarii, chronologię sięgającą do 370 BC. Poczawszy od tego czasu zaprzestano w zasadzie publikowania chronologii tj. podawania sekwencji szerokości słoii, a wymiana danych odbywa się jedynie między laboratoriami. Do roku 1983 porównanie skal opracowanych przez Schmidta dla dębów kopalnych i archeologicznych z doliny Wezery i z Schleswig-Holsteinu, ze skalami Beckera dla dębów z dolin górnego Renu, Aaru, Menu i Dunaju doprowadziło do wydłużenia absolutnej skali Beckera do roku 2804 BC i wydatowania długiej chronologii Schmidta na okres 2061 BC - 374 AD (Schmidt, 1981; Becker, Schmidt, 1982; Schmidt, Schwabedissen, 1982; Becker, 1983). Trzeba jednak podkreślić, że w skalach Schmidta istniała krótka przerwa ok. roku 550 BC, a dwie chronologie Beckera nakładały się w krytycznym obszarze na odcinku tylko 78 lat (546-469 BC). Skala Beckera została wprawdzie skorelowana z chronologią Hollsteina (1980), jednak i w tej skali istniało niepewne przekrycie (546-443 BC), oparte w dodatku na pojedynczym pniu. W roku 1982 Baillie wykazał możliwość korelowania skali irlandzkiej z niemieckimi (Baillie, 1982). W dwa lata później, we wspólnej pracy Pilchera, Baillie'go, Beckera i Schmidta (1984) dokonano wypełnienia przerwy (200-13 BC) między absolutną i pływającą skalą irlandzką oraz odkrycia błędu w konstrukcji skal niemieckich. W efekcie skale starsze od 546 BC musiały zostać przesunięte o 71 lat wstecz. Nakładanie się skal w krytycznym przedziale czasu przedstawiono na rys. 6. Uzyskana skala irlandzka sięga do roku 5289 BC. Służność poprawki dokonanej w skalach Schmidta, Hollsteina i Beckera potwierdzili Leuschner i Delorme (1984) dopasowując do poprawionych skal opracowane przez siebie chronologie dla dębów z dolin głównie Menu i Fuidy oraz z bagien z Dolnej Saksonii, i datując je odpowiednio na okresy 4008 BC - 785 AD i 3824 BC - 606 AD. Chronologie Leuschnera zostały też skorelowane ze skalami irlandzkimi (Brown *et al.*, 1986). W ciągu ostatnich lat skala Beckera została wydłużona do 4089 BC (Becker, Kromer, 1986), a obecnie, dzięki porównaniu z chronologiami Schmidta (1987) z doliny Wezery (4706-4334 BC i 4484-4108 BC) i z Schleswig-Holsteinu (4297-3574 BC),

sięga do roku 7237 BC (Becker, Schmidt, w przygotowaniu). Wydaje się, że dalsze wydłużenie skali absolutnej będzie bardzo trudne, ponieważ jak dotychczas znaleziono tylko pojedyncze egzemplarze pni dębów starszych od 9000 lat. Opracowane są skale pływające dla sosny z okresu późnego glacjału (Becker, Kromer, 1986), nie należy jednak liczyć na rychłe dendrochronologiczne wydatowanie tych skal.



Rys. 6. Wzajemne korelacje skal dendrochronologicznych z RFN, Wielkiej Brytanii i Irlandii Północnej w okresie 1200 BC - 200 AD. Podane są wartości "t" dla każdej pary chronologii. Źródło: Pilcher et al. (1984)

Fig. 6. Critical links between dendrochronological sequences from Germany, Great Britain and North Ireland in the period 1200 BC - 200 AD. For each pair of chronologies, "t" values are given. After Pilcher et al. (1984)

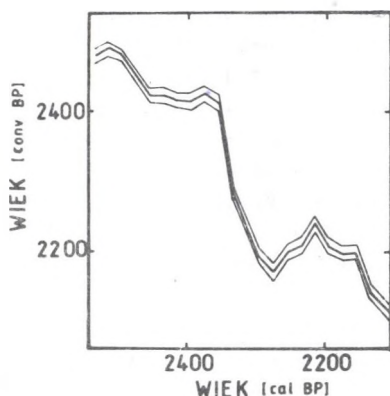
Na koniec wypada podkreślić, że skonstruowana skala jest jednolita tylko jako źródło materiału do kalibracji  $^{14}\text{C}$ , natomiast w dendrochronologii używa się nadal pojedynczych skal regionalnych. Wynika to stąd, że wydatowanie danej próbki jest z reguły łatwiejsze względem skali opracowanej tylko dla konkretnego regionu, z którego próbka pochodzi, a z drugiej strony, porównanie z chronologiami z różnych regionów pomaga czasem ustalić jej pochodzenie. Również informacja zawarta w skalach dla drzew pochodzących z tego samego regionu, ale z różnych siedlisk, np. dolina rzeki, wzgórze, może być inna. Regułą jest, że łączy się tylko te skale, których podobieństwo jest bardzo wysokie. W pewnych przedziałach czasu podobieństwo skal z całej RFN i Irlandii jest tak duże (Schmidt, Gruhle, 1988), że prawdopodobnie będzie możliwe skonstruowanie wspólnej europejskiej skali dendrochronologicznej dla tych okresów.

### 2.3. Aktualny stan kalibracji radiowęglowej skali czasu

Pierwsze wyniki pomiarów kalibracyjnych wykonanych dla słoii drzew *Pinus longaeva* i *Sequoia gigantea*, datowanych przez Fergusona, opublikował Suess (1967, 1970). Wyniki pomiarów, obejmujące okres ponad 7000 lat, wykazały istnienie długookresowego quasi-sinusoidalnego trendu zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$ , z maksimum ok. 4500 BC i minimum ok. 500 AD, o względnej amplitudzie ok. 10%. W konsekwencji konwencjonalny wiek próbki np. 6000-letniej wynosi ok. 5300 BP. Krzywa  $T(T_{\text{cal}})$  poprowadzona przez Suessa posiadała ponadto wiele zagięć oznaczających istnienie znacznych, krótkookresowych zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$ . Krzywa Suessa, narysowana odręcznie i będąca częściowo wynikiem intuicji autora, nie miała pełnego uzasadnienia w danych pomiarowych, a istnienie zmian krótkookresowych było poddawane w wątpliwość w kolejnych wersjach kalibracji, w których rozrzut między punktami pomiarowymi był wygładzany różnymi metodami (Damon et al., 1974; Ralph et al., 1973; Clark, 1975). Potwierdzenie słuszności przewidywań Suessa przyniosły wyniki pomiarów  $^{14}\text{C}$  w słojach dębów europejskich z różnych okresów wykonanych w kilku laboratoriach (Suess, Becker, 1977; Suess, 1978; de Jong et al., 1979, 1980; Bruns et al., 1980).

Główny wkład w obecny stan wiedzy o kalibracji wniosły laboratoria w Seattle i Belfaście. Opublikowanie przez Stuivera (1982) wyników precyzyjnych pomiarów wykonanych dla 10-letnich próbek z drzew gatunku *Pseudotsuga menziesii* z północno-zachodniego wybrzeża USA i *Sequoiadendron giganteum* z Kalifornii, obejmujących okres 1-1950 AD, wyprzedziło o kilka miesięcy ukazanie się ostatniej "wygładzonej" wersji krzywej kalibracyjnej (Klein et al., 1982). Identyczne z otrzymanymi przez Stuivera wyniki uzyskali Pearson i Baillie (1983) dla dębów z Irlandii (Baillie et al., 1983). Fakt ten znacznie zwiększył zaufanie do pomiarów wykonywanych w obu laboratoriach, a również wykazał możliwość stosowania ich do kalibracji dat z całej półkuli północnej. Opublikowane wspólnie krzywe kalibracyjne (Stuiver, Pearson, 1986; Pearson, Stuiver, 1986) zostały oficjalnie zaakceptowane przez XII Konferencję Radiowęglową odbywającą się w Trondheim (Mook, 1986). Podają one wartości wieku konwencjonalnego 20-letnich próbek drewna. Wiek otrzymano przez uśrednienie wyników otrzymanych w Seattle dla sosen i sekwoi z USA (10-1940 AD) i dla dębów z RFN (2490-10 BC) z rezultatami otrzymanymi dla dębów irlandzkich w Belfaście (2490 BC - 1825 AD). Średni błąd krzywej (tj. wieku konwencjonalnego) wynosi  $\pm 13$  lat. Podane są również tabele pozwalające odczytać zakres wieku kalibrowanego odpowiadający danej wartości wieku konwencjonalnego i jego błędu. Wskutek nieco niższej koncentracji  $^{14}\text{C}$  na półkuli południowej (Lerman et al., 1970, Vogel et al., 1986), krzywe kalibracyjne można stosować dla próbek z tej półkuli po uprzednim

pomniejszeniu wieku konwencjonalnego o 30 lat. Przykładowy wycinek krzywej kalibracyjnej przedstawiono na rys. 7.



Rys. 7. Wycinek krzywej kalibracyjnej w przedziale trzeciego tysiąclecia cal BP

Fig. 7. Fragment of radiocarbon calibration curve from the third millenium cal BP

Przedłużeniem "oficjalnej" krzywej kalibracyjnej wstecz mogą być krzywe opublikowane przez Pearsona *et al.* (1986), dla próbek 20-letnich z okresu 5210 BC - 1840 AD, oraz Linicka *et al.* (1986), dla próbek 10-letnich z okresu 6654-5350 BC. Opublikowano również wyniki wykonanych w Heidelbergu (Kromer *et al.*, 1986) i w La Jolla (Linick *et al.*, 1985) pomiarów  $^{14}\text{C}$  dla chronologii pływających z RFN z okresów odpowiednio -7207-4429 BC i -7215-4035 BC; obecnie chronologie te są już absolutne (Becker, 1988; Becker, Schmidt, w przygotowaniu), jednak skorygowane dane nie zostały dotąd wydrukowane. Wyniki Kromera *et al.* uzyskano dla próbek o różnych liczbach słoii i pokrywają one podane wyżej przedziały czasu bardzo nierównomiernie.

Do rezultatów Linicka *et al.* (1985) i swoich, Stuiver *et al.* (1986) dopasowali wczesne wyniki pomiarów  $^{14}\text{C}$  w osadach laminowanych z Lake of Clouds w USA (Stuiver, 1970) oraz dla szwedzkich chronologii warwowych (Tauber, 1970). Niezłe dopasowanie wyników z Lake of Clouds wydaje się potwierdzać słuszność otrzymanych wcześniej rezultatów. Dopasowanie wyników Taubera wymagało natomiast przesunięcia szwedzkiej chronologii o ok. 1000 lat. Opracowana krzywa sięga do ok. 13,300 cal BC. Należy jednak podkreślić, że oparta jest ona na wynikach niewielu pomiarów, wykonanych z niewielką dokładnością, a wiek kalibrowany nie jest dokładnie określony. Z tych względów krzywą tę trzeba stosować z dużą rezerwą.

Trzeba podkreślić, że wartość wieku radiowęglowego, otrzymanego po zastosowaniu procedury kalibracyjnej jest niezależna od rzeczywistej wartości okresu połowicznego zaniku  $^{14}\text{C}$  (por. punkt 1.3).

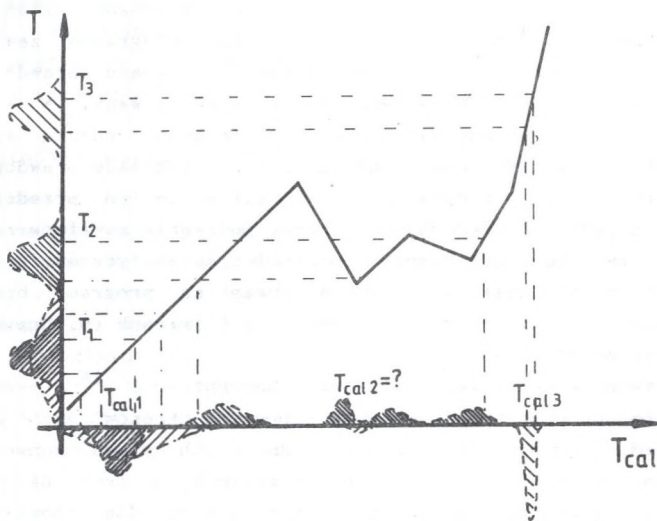
## 2.4. Konwencjonalny wiek radiowęglowy a wiek kalibrowany

### 2.4.1. Interpretacja probabilistyczna

Konwencjonalny wiek radiowęglowy, będący wynikiem pomiaru, nie jest nigdy znany dokładnie. Wynikiem datowania są więc dwie liczby - T i  $\Delta T$

(wartość i błąd). Podanie tych dwóch liczb zwykle jednoznacznie określa rozkład prawdopodobieństwa wieku konwencjonalnego; jest to rozkład normalny o wartości oczekiwanej  $T$  i dyspersji  $\Delta T$ . Rzeczywisty wiek konwencjonalny mieści się więc w przedziale  $(T-\Delta T; T+\Delta T)$  z prawdopodobieństwem  $\approx 68\%$ . Znajomość rozkładu pozwala obliczyć prawdopodobieństwo, z jakim wiek zawarty jest w dowolnym przedziale, np.  $P(T-3\Delta T < T < T+3\Delta T) \approx 99\%$ ,  $P(T > T+2\Delta T) \approx 2.5\%$  itp. Rozkład prawdopodobieństwa wieku konwencjonalnego odbiega w sposób znaczący od rozkładu normalnego jedynie przy datowaniu próbek bardzo starych (Walanus, Pazdur, 1980; Walanus, 1983).

Krzywa kalibracyjna przedstawia zależność wieku konwencjonalnego od rzeczywistego  $T = f(T_{cal})$ . Sposób odczytu wieku konwencjonalnego dla danej wartości  $T_{cal}$  jest bardzo prosty - otrzymuje się wartości  $T$  i  $\Delta T$ , a zatem i cały rozkład prawdopodobieństwa. Procedura kalibracji daty konwencjonalnej jest jednak przejściem odwrotnym -  $T_{cal} = f^{-1}(T)$ . Sposób określenia wieku kalibrowanego dla trzech różnych dat konwencjonalnych zilustrowano na rys. 8.



Rys. 8. Ilustracja sposobu odczytu wieku kalibrowanego dla różnych konwencjonalnych dat radiowęglowych. Dla dat konwencjonalnych  $T_3 \pm \Delta T$  i  $T_1 \pm \Delta T$  rozkład prawdopodobieństwa wieku kalibrowanego jest zbliżony do rozkładu normalnego. Dla dat  $T_2 \pm \Delta T$  i  $T_1 \pm 2\Delta T$  rozkład prawdopodobieństwa wieku kalibrowanego znacznie odbiega od rozkładu normalnego

Fig. 8. The procedure of calibration for different conventional dates. For conventional dates  $T_3 \pm \Delta T$  and  $T_1 \pm \Delta T$  the probability distributions of calibrated ages are nearly gaussian. For dates  $T_2 \pm \Delta T$  and  $T_1 \pm 2\Delta T$  the probability distributions significantly differ from normal

Dla uproszczenia błąd krzywej kalibracyjnej zaniedbano (por. pkt 2.4.2.). Wiek kalibrowany dla daty pierwszej i trzeciej można podać w postaci  $T_{1cal} \pm \Delta T_1$  i  $T_{3cal} \pm \Delta T_3$ ; rozkład prawdopodobieństwa daty kalibrowanej pozostaje normalny, z tym, że zmienia się, w zależności od nachylenia krzywej kalibracyjnej, dyspersja rozkładu. Okazuje się przy tym, że  $T_{1cal} \pm \Delta T_1 = f^{-1}(T_1 \pm \Delta T)$  i  $T_{3cal} \pm \Delta T_3 = f^{-1}(T_3 \pm \Delta T)$ . Dla próbki drugiej jednak podanie wieku kalibrowanego w postaci dwóch liczb jest niemożliwe;  $f^{-1}(T)$  nie jest w obszarze bliskim  $T_2$  jednoznaczna, odwzorowanie  $f^{-1}(T_2 \pm \Delta T)$  wyznacza kilka przedziałów, przy czym w każdym z przedziałów rozkład prawdopodobieństwa nie jest normalny, a prawdopodobieństwo wystąpienia daty kalibrowanej w różnych przedziałach jest różne. Powstaje pytanie: jak przedstawić pełny wynik datowania radiowęglowego w formie wieku kalibrowanego? Wydaje się, że jedyną możliwością jest podanie całego rozkładu prawdopodobieństwa daty kalibrowanej. Zagadnienie sposobu przedstawienia wieku kalibrowanego było dyskutowane w ostatnich latach przez różnych autorów, którzy opracowali różne programy komputerowe do kalibracji dat radiowęglowych (np. Michczyńska *et al.*, 1988; van der Plicht *et al.*, 1988; Stuiver, Reimer, 1986; Robinson, 1988; Weninger, 1986). Porównanie ośmiu opracowanych dotąd programów zawiera praca Aitchisona *et al.* (1988). Algorytm obliczenia rozkładu prawdopodobieństwa jest nie dla wszystkich opracowań jasno sprecyzowany, a w niektórych rozwiązaniach nie jest poprawny. Ponadto programy różnią się sposobem prezentacji daty kalibrowanej - np. drukowanie rozkładu prawdopodobieństwa w postaci graficznej, podawanie liczbowe, w jakich przedziałach wiek mieści się z zadanyim prawdopodobieństwem, podawanie maksimum rozkładu itp. Wydaje się, że z punktu widzenia poprawności matematycznej, przejrzystości i pełności prezentacji wyników najlepsze są programy opracowane w Groningen (van der Plicht *et al.*, 1988) i w Gliwicach (Michczyńska *et al.*, 1988; Goslar *et al.*, 1989a).

Konsekwencją naturalnej zmienności koncentracji  $^{14}\text{C}$  jest fakt, że wiek kalibrowany próbek pochodzących z różnych okresów jest określony z różną dokładnością przy równych dokładnościach wieku konwencjonalnego; przykładowo, datowanie próbki o wieku bliskim  $T_{2cal}$  (rys. 8) będzie zawsze obarczone dużym błędem. Taka sytuacja istnieje np. dla próbek pochodzących z ostatnich 300 lat; ze względu na kształt krzywej kalibracyjnej ich datowanie radiowęglowe nie jest praktycznie możliwe. Trzeba jednak podkreślić, że w pewnych przypadkach duże znaczenie ma wielkość błędu wieku konwencjonalnego. Widać to na przykładzie dat konwencjonalnych  $T_1 \pm \Delta T$  i  $T_1 \pm 2\Delta T$  (rys. 8). Dla próbki, której wiek konwencjonalny określono z dwukrotnie mniejszą dokładnością, zakres, w którym może mieścić się wiek kalibrowany, zwiększył się sześciokrotnie. Tak więc niewielka poprawa dokładności daty konwencjonalnej (zmniejszenie błędu laboratoryjnego) może prowadzić do znacznej poprawy dokładności daty kalibrowanej. Jest również

oczywiste, że nawet niewielki błąd systematyczny lub zaniżenie oszacowania błędu przypadkowego są z punktu widzenia kalibracji bardzo niebezpieczne, gdyż mogą prowadzić do znacznego przesunięcia lub zaniżenia błędu daty kalibrowanej. Wynika stąd potrzeba zwiększenia dokładności aparatury pomiarowej, ale także rzetelnego określenia błędu datowania.

#### 2.4.2. Błąd krzywej kalibracyjnej

Krzywe kalibracyjne mają kształt linii łamanej, złożonej z odcinków łączących punkty pomiarowe. Średni błąd pojedynczego punktu pomiarowego wynosi ok. 13 lat. W przypadku datowania z błędem >40 lat błąd krzywej kalibracyjnej można pominać. Jednak przy kalibracji dat konwencjonalnych określonych z błędem <30 lat błąd krzywej kalibracyjnej ( $\Delta T_{cc}$ ) powinien być uwzględniony. Uwzględnienie to polega w procedurze kalibracyjnej na zwiększeniu dyspersji rozkładu daty konwencjonalnej z  $\Delta T$  do  $((\Delta T)^2 + (\Delta T_{cc})^2)^{1/2}$ . Trzeba podkreślić, że krzywa kalibracyjna została opracowana na podstawie pomiarów dla próbek 20-letnich, w których uśrednione zostały 11-letnie wahania koncentracji izotopu  $^{14}C$ . Wydaje się, że przy kalibrowaniu dat otrzymanych dla próbek jednorocznych (np. ziarna z tego samego zbioru, pojedynczy słoje drzewa) należałoby założyć błąd krzywej kalibracyjnej sięgający nawet 25 lat.

#### 2.4.3. Metoda dopasowania krzywych

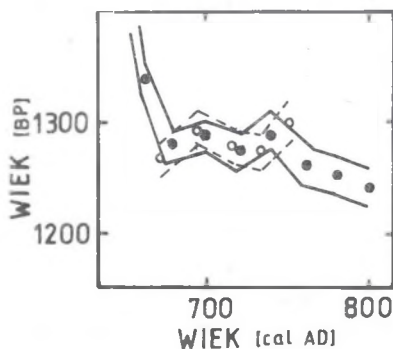
Krótkookresowe zmiany koncentracji  $^{14}C$  mogą być wykorzystane przy precyzyjnym datowaniu radiowęglowym grupy próbek, których różnice wieku są dokładnie znane. Metoda dopasowania krzywych, zwana w literaturze "wiggles matching" lub "curve fitting", była od kilkunastu lat stosowana do tymczasowego datowania pływających europejskich skal dendrochronologicznych (np. Beer *et al.*, 1979; Kruse *et al.*, 1980, 1986; Linick *et al.*, 1985) względem absolutnej skali opracowanej dla *Pinus longæva*. W metodzie tej porównuje się wyniki datowań  $^{14}C$  dla próbek ze skali pływającej -  $T_1, T_2, \dots, T_n$ , z krzywą kalibracyjną. Ponieważ różnice wieku kalendarzowego między próbkami skali pływającej są znane ( $\Delta t_1, \dots, \Delta t_{n-1}$ ), to przyjęcie jako wieku pierwszej próbki wartości  $T_{cal}$  określa jednoznacznie wiek wszystkich pozostałych próbek -  $T_{cal}, T_{cal} + \Delta t_1, \dots, T_{cal} + \Delta t_{n-1}$  i wówczas wartości  $T_1, \dots, T_n$  porównuje się z odczytanymi z krzywej kalibracyjnej wiekami radiowęglowymi  $x_1 = f(T_{cal}), \dots, x_n = f(T_{cal} + \Delta t_{n-1})$ . Dla celów odczytu wartości  $x_i$ , do wyników pomiarów kalibracyjnych dopasowuje się krzywą sklejaną trzeciego stopnia (tzw. "cubic spline"), obliczoną według algorytmu Reinscha (1967). Porównania dokonuje się szukając minimum funkcji

$$s^2(T_{cal}) = \sum_{i=1}^n (T_i - x_i)^2. \quad (2.1)$$



Opisana metoda pozwala na określenie wieku kalibrowanego chronologii z dokładnością sięgającą nawet kilkunastu lub kilku lat. Trzeba podkreślić, że wydatowanie chronologii pływającej metodą  $^{14}\text{C}$  generalnie ułatwia jej późniejsze ewentualne datowanie dendrochronologiczne (por. punkt 2.2).

Metoda dopasowania krzywych może być również wykorzystana w datowaniu pojedynczego kawałka drewna zawierającego kilkadziesiąt słoii, w przypadku gdy datowanie dendrochronologiczne jest niemożliwe, a kształt krzywej kalibracyjnej nie pozwala na dokładne określenie wieku kalibrowanego na podstawie datowania pojedynczej próbki (Pearson, 1986). Jest to zilustrowane na rys. 9. Dla każdej z datowanych próbek wiek kalibrowany może być odczytany z błędem sięgającym 100 lat, jednak zastosowanie metody dopasowania krzywych do zestawu pięciu dat pozwala na określenie wieku z błędem nie przekraczającym 20 lat.



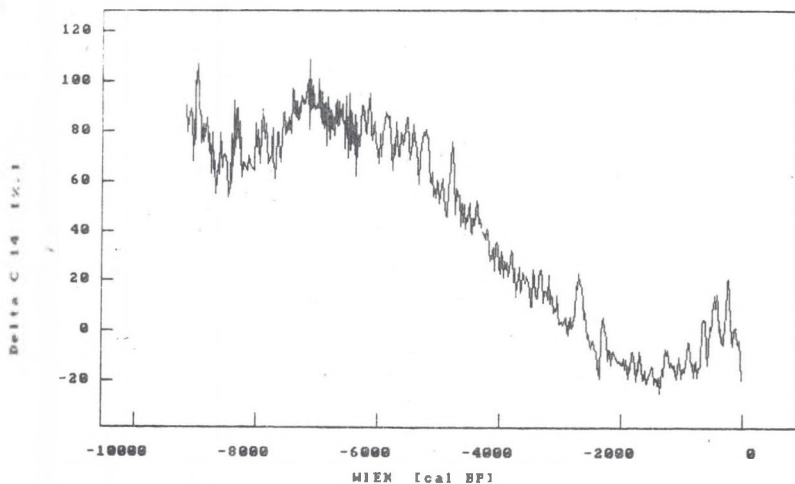
Rys. 9. Dopasowanie krzywej przedstawiającej wyniki datowań radiowęglowych serii próbek o znanej różnicy wieku (kółka) do krzywej kalibracyjnej (kropki). Źródło: Pearson (1986)

Fig. 9. Schematic representation of curve-fitting technique. Circles denote the results of dating, dots represent calibration curve. After Pearson (1986)

Metoda dopasowania krzywych może być także użyta w datowaniu osadów o znanej szybkości narastania, np. osadów laminowanych.

### 3. KONCENTRACJA $^{14}\text{C}$ W ATMOSFERZE JAKO ŹRÓDŁO INFORMACJI O ZMIANACH NATĘŻENIA POLA GEOMAGNETYCZNEGO, AKTYWNOŚCI SŁONECZNEJ I OBIEGU WĘGLA NA ZIEMI W PRZESZŁOŚCI

Pomiary kalibracyjne, będące bezpośrednim źródłem informacji o zmianach koncentracji  $^{14}\text{C}$  w przeszłości, mają znaczenie nie tylko dla datowania radiowęglowego. Badanie zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  może prowadzić do wniosków dotyczących zmian szybkości produkcji (a więc aktywności Słońca lub natężenia ziemskiego pola magnetycznego), lub obiegu węgla na Ziemi. Wyniki pomiarów, opublikowanych w kalibracyjnym numerze "Radiocarbon" (v. 28, no. 2B), zebrano na rys. 10.



Rys. 10. Zmiany koncentracji  $^{14}\text{C}$  w atmosferycznym  $\text{CO}_2$  w okresie ostatnich 9150 lat. Źródło : *Radiocarbon* v. 28, no. 2B (1986). Przedstawiono wyłącznie wyniki pomiarów  $^{14}\text{C}$  w dendrochronologicznie wydatowanych słojach drzew (por. rys. 25)

Fig. 10. Pattern of natural  $^{14}\text{C}$  variations in the past. Calibration data were published in *Radiocarbon* v. 28, no. 2B (1986). Only the results of  $^{14}\text{C}$  measurements in dendrochronologically dated tree-rings are presented.

Przedstawioną na wykresie wielkość  $\Delta^{14}\text{C}$  definiuje wzór:

$$\Delta^{14}\text{C}(T_{\text{cal}}) = \frac{A_{\text{os}}(T_{\text{cal}}) - A_{\text{at}}}{A_{\text{at}}} \cdot 1000 [\text{‰}] \quad (3.1)$$

gdzie:

$A_{\text{os}}$  jest znormalizowaną ze względu na frakcjonowanie izotopowe aktywnością właściwą  $^{14}\text{C}$  w atmosferze.

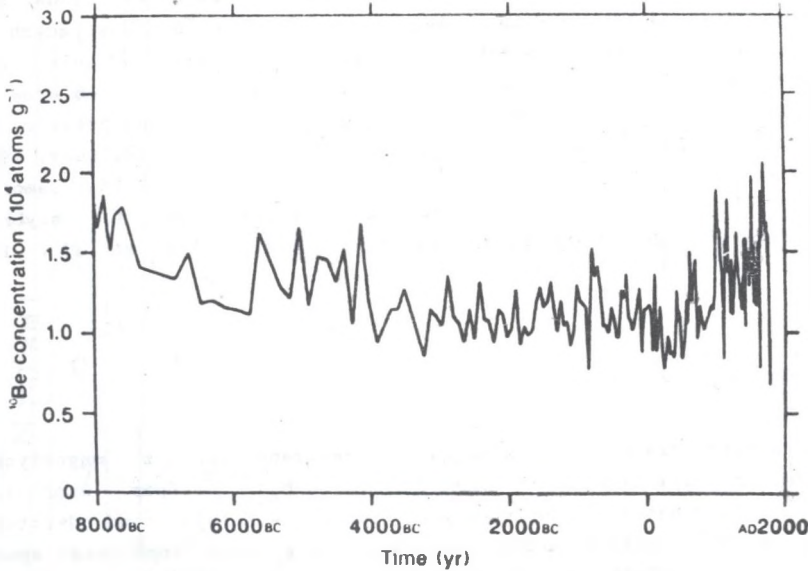
### 3.1. Izotop $^{10}\text{Be}$

W szczegółowej analizie przyczyn zmienności koncentracji  $^{14}\text{C}$  bardzo pomocnymi są badania koncentracji izotopu  $^{10}\text{Be}$ . Przegląd stanu wiedzy o  $^{10}\text{Be}$  z początku lat osiemdziesiątych zawiera praca Goslara i Pazdura (1986).  $^{10}\text{Be}$ , izotop promieniotwórczy o okresie połowicznego rozpadu  $T_{1/2} = 1.5 \cdot 10^6$  lat, powstaje, podobnie jak  $^{14}\text{C}$ , w atmosferze ziemskiej wskutek działania promieniowania kosmicznego. Zachowanie  $^{10}\text{Be}$  na Ziemi jest jednak odmienne; jest on stosunkowo szybko wytrącany wraz z opadami atmosferycznymi i gromadzi się w osadach. Zmiany koncentracji  $^{10}\text{Be}$  w atmosferze są więc niemal wyłącznie zależne od zmian szybkości produkcji, a więc i natężenia promieniowania kosmicznego. Pewne zaburzenia mogą być spowodowane zmianami w cyrkulacji atmosfery. Typem osadów najlepiej nadającym się do badania zmian koncentracji  $^{10}\text{Be}$  w ciągu ostatnich 10,000 lat są polarne pokrywy lodowe. Z przebadanych dotąd rdzeni lodowych wymienić należy Milcent (do ok. 1200 AD) i Camp Century (do ok. 8000 BC) na Grenlandii (Beer *et al.*, 1988), oraz Dome C (do ok. 2000 BC) na Antarktydzie (Raisbeck i Yiou, 1988). Wyniki pomiarów dla rdzenia Camp Century przedstawiono na rys. 11.

### 3.2. Periodyczność zmian naturalnej koncentracji $^{14}\text{C}$

Najwyraźniejszą cechą zapisu zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  jest trend długookresowy. Kształt krzywej przedstawiającej zmiany  $\Delta^{14}\text{C}$  jest w przedziale 8000 - 0 cal BP zbliżony do sinusoidy. Okres quasi-sinusoidalnego trendu obliczony został przez różnych autorów na podstawie nieco różnych zestawów danych (Houtermans (1971) - 10400 lat; Damon, Linick (1986) - 11300 lat; Neftel *et al.*, (1981) - 11810 lat; Sonett (1984) - od 10300 do 13000 lat). Również średnio- i krótkookresowe zmiany koncentracji  $^{14}\text{C}$  wykazują istnienie wyraźnych periodyczności. Wykazane zostało istnienie cykliczności o okresie nieco przekraczającym

2000 lat (Houtermans (1971) -  $2350 \pm 100$  lat; Damon, Linick (1986) - 2400 lat; Sonett (1984) - od 1500 do 2000 lat) oraz o okresie bliskim 200 lat i



Rys. 11. Zmiany koncentracji <sup>10</sup>Be w rdzeniu lodowym Camp Century (Grenlandia). Uwzględnione zostały również dane z rdzenia Milcent. Źródło: Beer et al. (1988)

Fig. 11. Pattern of <sup>10</sup>Be concentration along Camp Century ice core (Greenland). The data from Milcent core are included. After Beer et al. (1988)

amplitudzie sięgającej 20%. (Houtermans, 1971; Sonett, 1984; Neftel et al., 1981; de Jong et al., 1979). W zakresie pomiędzy 2000 a 200 lat wartości okresów podawane przez różnych autorów są różne i ich obraz jest niezbyt spójny. Damon i Linick (1986) stwierdzają również istnienie periodyczności o okresie ok. 80 lat (tzw. słonecznego cyklu Gleissberga (np. Attolini et al., 1988).

We wszystkich cytowanych powyżej pracach analizowane były wyniki pomiarów wykonanych przede wszystkim przez Suessa (1970, 1978). Najnowsze opracowanie problemu cykliczności średnio- i krótkookresowej zawiera praca Finney'a (1988), w której dokonano porównania periodyczności występujących w wynikach uzyskanych w La Jolla (Suess, 1970, 1978) i w Belfaście (Pearson et al., 1986). Finney wykazał istnienie periodyczności o okresach wynoszących  $2311 \pm 48$ ,  $964 \pm 27$ ,  $753 \pm 23$ ,  $717 \pm 10$ ,  $493 \pm 6$ ,  $413 \pm 6$ ,  $357 \pm 4$ ,  $229 \pm 2$  i  $208 \pm 2$  lat, przy czym zasugerował, że tylko trzy z tych okresów są niezależne (2311, 964 i 229 lub 208 lat), natomiast pozostałe są ich

kombinacja liniowa, będąca wynikiem modulacji sygnałów o okresach pierwotnych.

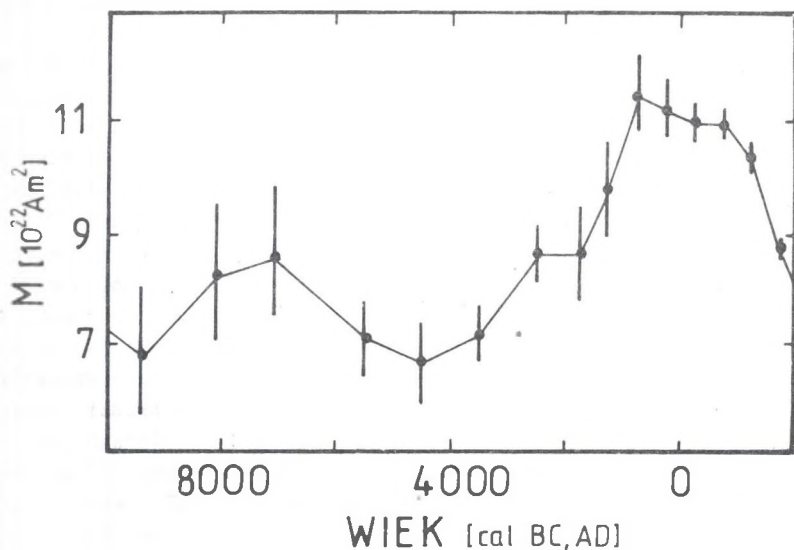
Pomiary prowadzone na próbkach jednorocznych (pojedyncze słoje drzew, wina, whisky), głównie z XX wieku, wykazały również istnienie cykliczności 11-letniej, choć wskutek buforowego działania oceanu amplituda zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  jest znacznie zmniejszona w stosunku do sięgających ok. 25% zmian szybkości produkcji (por. rys. 2). Badania cyklu jedenastoletniego wymagają więc znacznej precyzji pomiarów i prawdopodobnie wskutek ich niedokładności amplituda podawana przez różnych autorów jest różna (np. Baxter, Farmer, 1973 - 10%; Stuiver, Quay, 1981 - <1.5%; Burchuladze et al., 1980 - 4.3%; Povinec - 1983; 3.1%; Damon et al., 1973 - 2.1%). Inną przyczyną może być istotny przy tej szybkości zmian efekt niejednorodnego wymieszania atmosfery (Fan et al., 1983, 1986).

### 3.3. Trend długookresowy

Całkowita szybkość produkcji  $^{14}\text{C}$  związana jest z magnetycznym momentem dipolowym Ziemi wyrażeniem  $Q/Q_0 = (M/M_0)^{-0.5}$  (por. wzór 1.9). Ponieważ zmiany natężenia pola geomagnetycznego wykazują trend odwrotny w stosunku do  $\Delta^{14}\text{C}$ , były one często uważane za przyczynę stopniowego spadku, a od ok. 500 AD wzrostu koncentracji  $^{14}\text{C}$  (np. Bucha, 1970; Damon i Linick, 1986). W problemie tym występuje jednak kilka komplikacji.

Po pierwsze, pewne wątpliwości budzi wiarygodność rekonstrukcji zmian momentu magnetycznego Ziemi. W rekonstrukcji momentu magnetycznego trzeba, oprócz natężenia pola w pewnym punkcie na Ziemi, znać położenie biegunów magnetycznych. Informację o położeniu biegunów można uzyskać z pomiaru inklinacji i deklinacji pola magnetycznego. Pomiary natężenia pola wykonywane są jednak zwykle dla próbek archeologicznych, nie dających informacji o faktycznym kierunku pola. Obliczenie momentu magnetycznego przy założeniu, że położenie biegunów nie ulegało w przeszłości zmianom, prowadzi może do znacznego rozrzutu wyników uzyskanych dla próbek pochodzących z różnych obszarów geograficznych. Dodatkowo, natężenie pola magnetycznego w danym punkcie na Ziemi jest sumą pola dipolowego (ok. 90%) i pól niedipolowych o natężeniach i kierunkach stosunkowo szybko zmieniających się w czasie. Barton i współpracownicy (1979) zwrócili uwagę, że wpływ zmian położenia biegunów może być znacznie zmniejszony przez uśrednienie w krótkich odstępach czasu danych uzyskanych dla oddalonych obszarów Ziemi. Danych paleomagnetycznych jest jednak, jak

dotąd, niewiele i pokrywają one powierzchnię Ziemi bardzo nierównomiernie. McElhinny i Senanayake (1982), w celu wyeliminowania efektów od pól niedipolowych, uśrednili dostępne dane w przedziałach tysiącletnich. Na rys. 12 przedstawiono zrekonstruowane przez nich uśrednione wartości momentu magnetycznego z ostatnich 10 tys. lat.



Rys. 12. Zmiany momentu dipolowego ziemskiego pola magnetycznego w okresie ostatnich 12 tysięcy lat. Rysunek pochodzi z publikacji McElhinny'ego i Senanayake (1982). Punkty przypadające w okresie przed 6500 BC przesunięto wykorzystując dostępne dane kalibracyjne (objaśnienie w tekście)

Fig. 12. Variations of geomagnetic dipole moment in the last 12,000 years. Copied from McElhinny and Senanayake (1982). The points representing period before 6500 BC were shifted basing on available calibration data (see text)

Nowsze badania wskazują, że bieguny pola niedipolowego dryfują w kierunku zachodnim ze średnią szybkością  $0.15^{\circ}$ – $0.20^{\circ}$  na rok ( $T = 1800$ – $2400$  lat; Lund i Banerjee, 1985; Creer, 1988), tak więc przedziały przyjęte w rekonstrukcji z rys. 12 mogą być zbyt krótkie i przedstawione zmiany mogą częściowo pochodzić od składowej niedipolowej. Trzeba również podkreślić, że przedstawiona w oryginalnej pracy McElhinny'ego i Senanayake skala czasowa jest, w świetle aktualnych wyników kalibracyjnych, niewłaściwa w zakresie 6500–0 BP. W roku 1982 pomiary kalibracyjne nie sięgały poza 6500 BP, jednak również autorzy wielu najnowszych publikacji (Creer, 1988; Finney, 1988; Beer et al., 1988a; Beer et al., 1988b; Siegenthaler, Beer,

1988) powielają rysunek z pracy McElhinny'ego i Senanayake bez poprawienia skali czasowej.

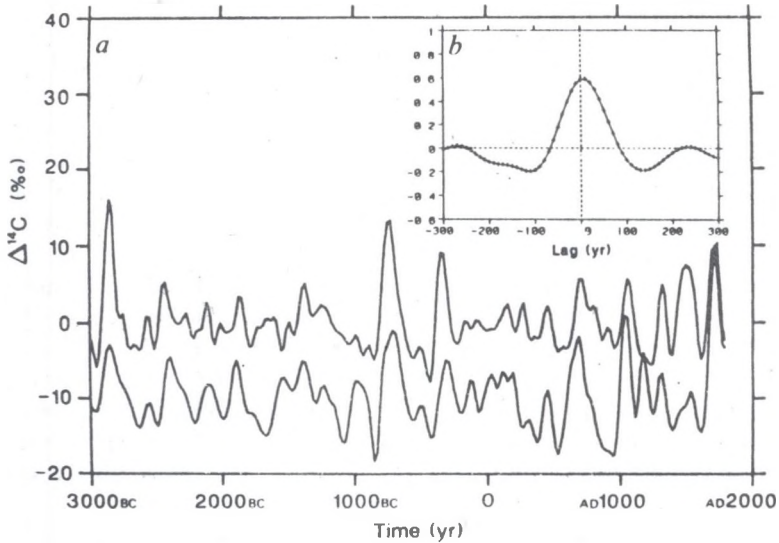
Wielkość wpływu zmian momentu geomagnetycznego na koncentrację  $^{14}\text{C}$  można ocenić przez zrekonstruowanie krzywej  $\Delta^{14}\text{C}(t)$  na podstawie znanej zależności  $Q(M)$  oraz modelu pudełkowo-dyfuzyjnego i porównanie jej z danymi kalibracyjnymi. Zakłada się zwykle, że ewentualne niewielkie holocenijskie zmiany szybkości wymiany węgla między rezerwuarami oraz dyfuzji w oceanie mają znikomy wpływ na koncentrację atmosferycznego  $^{14}\text{C}$ . Kształt krzywej zależy jednak nie tylko od aktualnej szybkości produkcji  $^{14}\text{C}$ , lecz również od szybkości produkcji  $^{14}\text{C}$  w późnym glacie. Przy założeniu, że szybkość produkcji zmieniała się, podobnie jak w okresie ostatnich 8000 lat, sinusoidalnie, amplituda zmian  $\Delta^{14}\text{C}$  między 5000 BC a 500 AD powinna wynosić ok. 70%, a więc o ok. 40% mniej niż w rzeczywistości. Beer et al. (1988a, 1988b) oraz Siegenthaler i Beer (1988) wskazali, że stopniowy spadek koncentracji  $^{14}\text{C}$  może być częściowo skutkiem skokowego zmniejszenia szybkości produkcji o ok. 20% na początku holocenu (por. pkt 3.5). Podkreślić trzeba, że wpływ wszelkich zmian w obiegu węgla na Ziemi jest już po upływie 1000 lat od ich ustania zaniedbywalnie mały, tak więc efekty klimatyczne związane z przejściem pleistocen/holocen nie mają wielkiego wpływu na późniejszą koncentrację  $^{14}\text{C}$  (Siegenthaler et al., 1980; Siegenthaler i Beer, 1988). Długookresowy spadek koncentracji  $^{14}\text{C}$  mógłby być natomiast związany z ciągłym wzrostem szybkości dyfuzji w oceanie (Lal, Revelle, 1984; Beer et al., 1988), jednak porównania zawartości  $^{14}\text{C}$  w otwornicach z siedlisk powierzchniowych i przydennych oceanu (Andrée et al., 1986a, 1986b) wydają się wskazywać raczej na niewielki spadek szybkości dyfuzji w ciągu ostatnich 7000 lat. W takim przypadku zmiana szybkości produkcji ok. 10,000 BP musiałaby przekraczać cytowaną wyżej wartość 20%.

Porównanie zmian koncentracji  $^{10}\text{Be}$  ze zmianami momentu geomagnetycznego wykazuje raczej słabą korelację między obydwoma sekwencjami (Beer et al., 1988a). Długookresowy trend w zmianach koncentracji  $^{10}\text{Be}$  jest jednak bardzo "zamazany" przez istnienie dużych wahań krótkookresowych, które nie są, jak w przypadku  $^{14}\text{C}$ , tłumione przez buforowe działania oceanu. Ponadto koncentracja  $^{10}\text{Be}$  w lodzie polarnym związana jest raczej z lokalną szybkością produkcji na dużych szerokościach geograficznych, ta zaś zależy od momentu magnetycznego słabiej niż na obszarach bliższych równikowi.

### 3.4. Zmiany średnio- i krótkookresowe

Stosunkowo najlepiej zbadane są przyczyny zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  o okresowości ok. 200-letniej. Stuiver i Quay (1980a) wykazali, że maksima koncentracji  $^{14}\text{C}$  ok. 1300, 1500 i 1700 AD związane są z minimami w

aktywności Słońca (nazywanymi odpowiednio: Wolf, Spörer i Maunder; por. pkt 1.4.2). Porównanie średniookresowych zmian koncentracji  $^{10}\text{Be}$  i  $^{14}\text{C}$  za okres ostatnich 5000 lat wykazuje bardzo dobrą zgodność. Na rys. 13 przedstawiono krzywe  $\Delta^{14}\text{C}(t)$  otrzymane z danych kalibracyjnych (rys. 10) i z symulacji modelowych wykorzystujących zmiany szybkości produkcji obliczone na podstawie zmian koncentracji  $^{10}\text{Be}$  w rdzeniu Camp Century, po odjęciu trendu długookresowego (Siegenthaler i Beer, 1988; Beer et al., 1988b). Zgodność obu krzywych wskazuje, że zmiany koncentracji  $^{14}\text{C}$  i  $^{10}\text{Be}$  są związane ze zmianami szybkości produkcji. Podobną zgodność stwierdzono dla koncentracji  $^{10}\text{Be}$  w rdzeniu Dome C z Antarktydy (Raisbeck, Yiou, 1988).



Rys. 13. a) Średniookresowe zmiany koncentracji  $^{14}\text{C}$  w atmosferycznym  $\text{CO}_2$ . Krzywa leżąca u góry opracowana została na podstawie bezpośrednich pomiarów  $^{14}\text{C}$ . Krzywa dolna przedstawia zmiany koncentracji  $^{14}\text{C}$  obliczone na podstawie pomiarów  $^{10}\text{Be}$  w rdzeniu Camp Century przy założeniu, że szybkość produkcji  $^{14}\text{C}$  jest proporcjonalna do koncentracji  $^{10}\text{Be}$ . Zastosowano model pudełkowo-dyfuzyjny. b) Współczynnik korelacji między krzywymi przedstawiającymi mierzone i obliczone zmiany  $\Delta^{14}\text{C}$  w funkcji ich wzajemnego przesunięcia w czasie

Fig. 13. a) Medium-term variations of  $^{14}\text{C}$  concentration in atmospheric  $\text{CO}_2$ . Upper curve was calculated basing directly on  $^{14}\text{C}$  measurements. Lower curve was calculated basing on measurements of  $^{10}\text{Be}$  in the Camp Century ice core, assuming  $^{14}\text{C}$  production rate proportional to the concentration of  $^{10}\text{Be}$ . The box-diffusion model was applied. b) Correlation coefficient between curves presenting measured and calculated changes of  $\Delta^{14}\text{C}$  vs their relative time lag.



Za przyczynę zmian 200-letnich uznaje się powszechnie wahania aktywności słonecznej. Autorowi nie są znane publikacje sugerujące istnienie innych przyczyn. Z rys. 13 wynika, że wahania koncentracji obu izotopów mają zwykle formę dodatnich maksimów o różnych amplitudach. Stuiver i Braziunas (1988) wskazali na wystąpienie w ciągu ostatnich 10,000 lat dziewięciu bardzo podobnych do siebie maksimów, o szerokości ok. 200 lat i amplitudzie odpowiadającej zmianie szybkości produkcji o 30% (tzw. maksima typu "Maunder") oraz ośmiu maksimów o szerokości ok. 280 lat i podobnej amplitudzie (tzw. maksima typu "Spörer").

W sekwencji  $\Delta^{14}\text{C}$  (rys. 10) zauważyć można, że okresy czasu, w których występują większe wahania koncentracji  $^{14}\text{C}$ , powtarzają się na przemian z okresami o względnie słabej zmienności. Silniejsze zmiany nastąpiły ok. 200-400 cal BP, 2700 cal BP, 4800 cal BP i 7100 cal BP. Damon i Linick (1986) wysunęli hipotezę, że jest to efekt modulacji amplitudy zmian pochodzących od międzyplanetarnego pola magnetycznego przez pole geomagnetyczne, a ściślej jego składową niedipolową. Rzeczywiście, okres zmian składowej niedipolowej, związany z dryfem biegunów (2000- 2400 lat; Lund, Banerjee, 1985) odpowiada częstotliwości występowania okresów o większych wahaniami  $\Delta^{14}\text{C}$  (Sonett, 1984; Houtermans, 1971; Finney, 1988). W krzywej  $\Delta^{14}\text{C}$ , podobnie jak w zapisie zmienności pola niedipolowego, występują również częstotliwości będące wielokrotnościami podstawowej. Trudno jednak wyobrazić sobie mechanizm, dzięki któremu pole niedipolowe, o lokalnie naprzemiennym kierunku i niewielkim natężeniu mogłoby wpływać na globalną szybkość produkcji  $^{14}\text{C}$  (Stuiver, 1978; Creer, 1988). Bardziej uzasadnione natomiast wydaje się spostrzeżenie, że występowanie silniejszych wahań w 7-8 tysiącleciu cal BP niż w okresach późniejszych może być efektem modulacji przez zmieniające się pole dipolowe (Damon, 1988). De Jong (1981), porównując szybkości wzrostu koncentracji  $^{14}\text{C}$  dla trzech maksimów koncentracji z okresu 3700-3200 cal BC i dla analogicznych maksimów z ostatniego tysiąclecia (tzw. Maunder, Spörer i Wolf), również zwrócił uwagę na istotność takiej modulacji.

Jedenastoletnie wahania koncentracji  $^{14}\text{C}$  były omawiane w punkcie 3.2. Wypada tu jedynie dodać, że jedenastoletnią cykliczność zarejestrowano również w sekwencji koncentracji  $^{10}\text{Be}$  (rdzeń Milcent; Beer *et al.*, 1988a). Periodyczność 11-letnia w koncentracji  $^{14}\text{C}$  i  $^{10}\text{Be}$  była badana jedynie dla próbek z ostatnich stuleci.

### 3.5. Koncentracja $^{14}\text{C}$ przed 7000 BC

Z wyników kalibracyjnych (rys. 10) można wnioskować, że koncentracja  $^{14}\text{C}$  była przed rokiem 7000 BC wyraźnie wyższa niż obecnie. Przyczyny istnienia wyższej koncentracji  $^{14}\text{C}$  w późnym glacie mogą mieć częściowo charakter klimatyczny. Wpływ zmian parametrów modelu obiegu węgla na Ziemi przedstawia równanie (1.5).

Pomiary wykonane w rdzeniach lodowych z Grenlandii i Antarktydy (Berner *et al.*, 1980; Neftel *et al.*, 1988) wskazują na nagły wzrost koncentracji  $\text{CO}_2$  w atmosferze ok. 10,000 BP z 200ppm do ok. 280ppm. Istnieje szereg hipotez wiążących ten wzrost ze zmianami produktywności planktonu oceanicznego (np. Broecker i Peng, 1986) lub szybkości pionowego mieszania się wód oceanicznych (np. Siegenthaler, 1986); problem ten nie jest jeszcze rozstrzygnięty. Różnica zawartości  $\text{CO}_2$  ( $N_a$  w równaniu 1.5) powoduje, że w epoce lodowej koncentracja atmosferycznego  $^{14}\text{C}$  mogła być o ok. 15% wyższa niż obecnie (Siegenthaler *et al.*, 1980; Siegenthaler i Beer, 1988; Lal i Revelle, 1984).

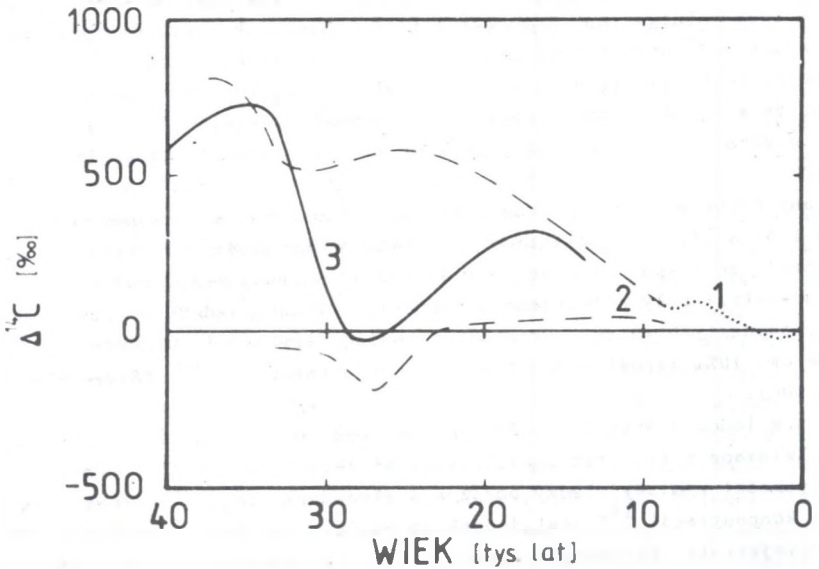
Zmiany szybkości wymiany węgla między atmosferą a oceanem ( $k_{am}$  w równaniu 1.5) mogły być związane ze zmianą prędkości wiatrów; można przypuszczać, że w epoce lodowej południkowe gradienty temperatury, a więc i ruchy powietrza były silniejsze niż obecnie. Trudno jednak o ściślejszą ilościową ocenę tych zmian. Wzrostowi średniej szybkości wiatrów o 10% odpowiada ok. 10% wzrost koncentracji atmosferycznego  $^{14}\text{C}$  (Siegenthaler *et al.*, 1980).

W epoce lodowej średni poziom morza był o ok. 100m niższy niż obecnie. Związane z tym jest zmniejszenie wielkości powierzchni oceanu, a więc i szybkości wymiany między oceanem a atmosferą ( $k_{am}$ ), odpowiadająca mu zmiana koncentracji  $^{14}\text{C}$  jest jednak do pominięcia. Nieznaczny jest też efekt zmniejszenia głębokości oceanu ( $h_{ds}$  w równaniu 1.5). Również pomijalny jest wpływ przyrostu masy biosfery na początku holocenu ( $N_b$ ); nawet dwukrotny wzrost  $N_b$  powoduje wzrost koncentracji  $^{14}\text{C}$  jedynie o 4% (Siegenthaler *et al.*, 1980; Siegenthaler i Beer, 1988).

Znaczące zmiany atmosferycznej koncentracji  $^{14}\text{C}$  mogły być natomiast związane ze zmianą szybkości pionowego mieszania (wentylacji) wód oceanicznych, reprezentowanej w równaniu (1.5) przez stałą dyfuzji  $K$ . Wiadomo dziś, że cyrkulacja wody w północnym Atlantyku, mająca obecnie 50% udziału w wentylacji światowego głębokiego oceanu, była w epoce lodowej znacznie zmniejszona. Trudno ocenić odpowiednią zmianę stałej dyfuzji  $K$ , przypuszcza się, że mogła ona wzrosnąć nawet dwukrotnie. Takiemu wzrostowi stałej dyfuzji na początku holocenu odpowiadałby spadek koncentracji  $^{14}\text{C}$  o ok. 90%. (Siegenthaler i Beer, 1988).

Siegenthaler i Beer (1988) oraz Siegenthaler *et al.* (1988a, 1988b) wskazali, że w epoce lodowej szybkość produkcji  $^{14}\text{C}$  mogła być o >20% wyższa niż obecnie (por. punkt 3.3). Przypuszczenie to wydaje się być zgodne z faktem, że w okresie -30,000-10,000 BP moment magnetyczny Ziemi był prawdopodobnie o 30-50% mniejszy niż obecnie (Barbetti, 1980; McElhinny i Senanayake, 1982). Nie ma wprawdzie danych kalibracyjnych z tego okresu, jednak pewne informacje daje porównanie wieków radiowęglowych próbek z wynikami datowań metodą uranowo-torową i termoluminescencji (Stuiver, 1978; Barbetti, 1980; Vogel, 1980, 1983). Porównania wydają się zgodnie wskazywać, że koncentracja  $^{14}\text{C}$  była w okresie -40,000-10,000 BP, średnio rzecz biorąc, wyższa niż obecnie. Przewidywaną na ich podstawie

koncentrację  $^{14}\text{C}$  przedstawiono na rys. 14.



Rys. 14. Zmiany koncentracji  $^{14}\text{C}$  w atmosferycznym  $\text{CO}_2$  w ciągu ostatnich 40 tys. lat. Krzywa 1 przedstawia istniejące dane kalibracyjne (rys. 10). Liniami przerywanymi 2 zaznaczono możliwy zakres koncentracji  $^{14}\text{C}$  określony na podstawie danych paleomagnetycznych (Barbetti, 1980). Krzywa 3 została wykreślona na podstawie porównania wyników datowań metodą radiowęglową i metodą uranowo-torową (Vogel, 1983)

Fig. 14. Pattern of changes of  $^{14}\text{C}$  concentration in atmospheric  $\text{CO}_2$  for the last 40,000 years. Curve 1 shows available calibration data (fig. 10). The dashed lines 2 represent possible range of  $^{14}\text{C}$  concentration determined basing on paleomagnetic data (Barbetti 1980). Curve 3 was drawn basing on comparison of results of dating by  $^{14}\text{C}$  and Th/U methods (Vogel, 1983).

Trzeba podkreślić, że wyraźny spadek koncentracji  $^{14}\text{C}$  ok. 30,000 BP jest zgodny w czasie z wystąpieniem ogromnego maksimum momentu geomagnetycznego (tzw. wycieczka magnetyczna obserwowana w osadach Jez. Mungo, Stuiver, 1978; McElhinny i Senanayake, 1982).

#### 4. WSPÓLCZESNIE UŻYWANE TECHNIKI POMIARU NATURALNYCH KONCENTRACJI $^{14}\text{C}$ A PRECYZJA DATOWANIA

Datowanie radiowęglowe wymaga określenia koncentracji izotopu  $^{14}\text{C}$  w próbce. Bardzo niska zawartość  $^{14}\text{C}$  w próbkach naturalnych sprawia, że pomiar koncentracji radiowęgla jest sprawą trudną, wymagającą stosowania skomplikowanej aparatury i wyrafinowanych technik pomiarowych. Z tego prawdopodobnie względu liczba zarejestrowanych w świecie laboratoriów radiowęglowych nie przekracza 200. Charakterystyki używanych w świecie metod pomiarów koncentracji  $^{14}\text{C}$  były w polskim piśmiennictwie przedstawiane kilkakrotnie (np. Pazdur, 1977, 1980, 1986b). Współczesne techniki pomiarowe można ogólnie podzielić na konwencjonalne i akceleratorowe. W technikach konwencjonalnych określenie koncentracji  $^{14}\text{C}$  dokonuje się przez pomiar aktywności  $\beta$  tego izotopu; w metodzie akceleratorowej koncentrację radiowęgla mierzy się bezpośrednio, zliczając atomy  $^{14}\text{C}$ . W obu grupach metod aktywność (koncentrację)  $^{14}\text{C}$  podaje się najczęściej względem aktywności (koncentracji)  $^{14}\text{C}$  w standardzie aktywności współczesnej biosfery.

##### 4.1. Próbki wzorcowe w pomiarach naturalnych koncentracji $^{14}\text{C}$

Jako standard aktywności  $^{14}\text{C}$  współczesnej biosfery przyjęta została aktywność tego izotopu w określonej porcji drewna pochodzącego z lat 1850-1860. Zapasy tego drewna szybko jednak uległy wyczerpaniu i w National Bureau of Standards USA wyprodukowany został wzorzec aktywności  $^{14}\text{C}$  w postaci znakowanego węglem  $^{14}\text{C}$  kwasu szczawiowego, znany pod nazwą "oxalic acid NBS". Na podstawie międzynarodowych konwencji przyjęto, że aktywność standardu współczesnej biosfery wynosi  $0.95 \cdot A_{\text{ox}}$  gdzie  $A_{\text{ox}}$  oznacza aktywność wzorca "oxalic acid NBS" (Stuiver, Polach, 1977). Ze względu na frakcjonowanie izotopowe aktywność kwasu szczawiowego normalizuje się do wartości  $\delta^{13}\text{C} = -19\%$ . (por. punkt 1.2.). Trzeba podkreślić, że stosunek aktywności standardu pierwotnego i wtórnego został określony niezbyt dokładnie, co spowodowało np. istnienie pewnych rozbieżności między wynikami pomiarów kalibracyjnych wykonywanych przez H.E. Suessa przy użyciu standardu pierwotnego a wymiarami pomiarów późniejszych (Suess, 1978; Stuiver, 1982). Ponieważ wszystkie precyzyjne pomiary kalibracyjne zostały wykonane przy użyciu wzorca "oxalic acid NBS"

doszło do sytuacji, w której standard ten stał się niejako bardziej "pierwotny" od pierwotnego standardu naturalnego. Z końcem lat siedemdziesiątych, wskutek wyczerpania się zapasów wzorca oxalic acid; wyprodukowano w NBS nowy wzorzec, także w postaci kwasu szczawiowego, a jego aktywność w stosunku do aktywności wzorca wcześniejszego została precyzyjnie określona jako  $A_{\text{nox}} = (1.2894 \pm 0.0005) \cdot A_{\text{ox}}$  (Cavallo, Mann, 1980; Stuiver, 1980a). Oprócz wzorców NBS, w niektórych laboratoriach używa się wzorców "wewnętrznych", wyprodukowanych na własne potrzeby, np. w laboratorium w Heidelbergu stosuje się wzorzec o aktywności dziesięciokrotnie przekraczającej  $A_{\text{ox}}$  (Schoch *et al.*, 1980). W końcu lat siedemdziesiątych do międzynarodowego wykorzystania zaproponowany został wyprodukowany w laboratorium Australian National University w Canberra tzw. "ANU Sucrose Standard", o aktywności ok.  $1.5 \cdot A_{\text{ox}}$  (Polach, 1979), jednak obecnie nie jest on stosowany.

#### 4.2. Techniki konwencjonalne

W konwencjonalnych zestawach pomiarowych jako detektorów promieniowania  $\beta$  izotopu  $^{14}\text{C}$  używa się liczników proporcjonalnych (ok. 60% pracujących zestawów) lub scyntylicyjnych (ok. 40%). W technice liczników gazowych z zawartego w próbce węgla wytwarza się gaz ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ), który stanowi wypełnienie licznika proporcjonalnego. Obszerny przegląd używanych w laboratoriach  $^{14}\text{C}$  liczników proporcjonalnych przedstawił Mook (1983). W technice scyntylicyjnej aktywność  $^{14}\text{C}$  badana jest w stanie ciekłym - wyprodukowany z zawartego w próbce węgla benzen zmieszany jest z komercyjnym ciekłym scyntylatorem, którym może być np. roztwór butylu-PBD i PBBO w toluenie (Pearson, 1979) lub mieszanina PPO i POPOP (Rajamäe, Punning, 1980; Schotterer, Oeschger, 1980; Florkowski *et al.*, 1977; Grabczak, Kuc, 1986).

Dokładne wyznaczenie aktywności  $^{14}\text{C}$  możliwe jest po zmierzeniu szybkości zliczeń przy wprowadzeniu do detektora próbki badanej ( $I_s$ ), wzorcowej ( $I_w$ ) i próbki nie zawierającej izotopu  $^{14}\text{C}$  (tzw. tła detektora -  $I_b$ ). Szybkości zliczeń  $I_w$  i  $I_s$  są rzecz jasną sumą szybkości zliczeń od izotopu  $^{14}\text{C}$  i tła. Zakładając, że pomiary prowadzone były w tych samych warunkach, względną aktywność  $^{14}\text{C}$  w próbce można wyrazić wzorem:

$$Z = \frac{I_s - I_b}{(I_w - I_b)} \cdot R \quad (4.1)$$

gdzie:

R jest stosunkiem aktywności  $^{14}\text{C}$  próbki wzorcowej (np "oxalic acid") do aktywności  $^{14}\text{C}$  standardu pierwotnego.

Korzystając z wyrażenia na wiek (wzór 1.4) otrzymujemy:

$$\Delta T = 8033 \cdot \sqrt{\frac{(\Delta I_s)^2}{(I_s - I_b)^2} + \frac{(\Delta I_w)^2}{(I_w - I_b)^2} + \frac{(\Delta I_b)^2 \cdot (I_w - I_s)^2}{(I_s - I_b)^2 \cdot (I_w - I_b)^2}} \quad (4.2)$$

Jeżeli warunki pomiaru  $I_s$ ,  $I_w$  i  $I_b$  są idealnie stabilne, to można uważać, że błędy  $\Delta I_s$ ,  $\Delta I_w$  i  $\Delta I_b$  wynikają wyłącznie ze statystycznego charakteru rozpadu promieniotwórczego, tzn.  $\Delta I = (I/t)^{1/2}$ , gdzie  $t$  jest czasem pomiaru. Ze wzoru (4.2) widać, że w takim przypadku zmniejszenie błędu wieku można uzyskać przez zastosowanie następujących zabiegów:

#### 1. Zwiększenie szybkości zliczeń wzorca i próbki

Jest to możliwe przez zastosowanie licznika proporcjonalnego o większych rozmiarach, większego ciśnienia gazu wypełniającego licznik lub użycie gazu o dwóch atomach węgla w cząsteczce ( $C_2H_6$ ,  $C_2H_2$ ). W przypadku techniki scyntylicyjnej możliwe jest jedynie zwiększenie objętości (masy) detektora. Rozmiary używanych liczników proporcjonalnych zawierają się w granicach od  $5 \text{ cm}^3$  do  $7.5 \text{ dm}^3$  (Mook, 1983), a stosowane ciśnienia od jednej do kilku atm. W laboratoriach scyntylicyjnych stosowane zwykle objętości próbek wynoszą od kilku do  $20 \text{ cm}^3$  (wyjątkowo powyżej  $100 \text{ cm}^3$ ; Eichinger et al., 1980). Innym sposobem zwiększenia szybkości zliczeń od wzorca i próbki jest wzbogacenie próbki naturalnej w izotop  $^{14}C$  w procesie dyfuzji termicznej (np. Grootes, 1977; Stuiver et al., 1979; Grootes et al., 1980) lub fotolizy wywołanej promieniowaniem lasera (Hedges, Moore, 1978). Wahanie współczynnika wzbogacenia prowadzi jednak do powstania dodatkowego błędu datowania, i w praktyce wzbogacenie stosuje się obecnie tylko przy datowaniu próbek starych (o wieku  $\geq 50$  tys. lat), których aktywność  $^{14}C$  byłaby niewykrywalna bez wzbogacenia.

We wszystkich przypadkach zwiększenie szybkości zliczeń od wzorca (i próbki) wiąże się z koniecznością zwiększenia masy próbki użytej w pomiarze, co nie zawsze jest możliwe. Błąd wieku konwencjonalnego wynikający wyłącznie ze statystyki zliczeń zależy oczywiście od wieku próbki; błąd jest tym większy im próbka jest starsza. Z uwagi na statystyczny charakter rozpadu promieniotwórczego błąd wieku próbki np. 1000-letniej, o masie 1g, określony w 24-godzinny pomiarze nie może być mniejszy od 60 lat. Granica ta nie zależy od jakości stosowanego systemu detekcji.

#### 2. Zmniejszenie szybkości zliczeń tła

Wielkość tła ma znaczący wpływ na błąd datowania, gdy szybkość zliczeń tła staje się porównywalna z szybkością zliczeń próbki (por. wzór 4.2). Zestawy pomiarowe konstruuje się więc tak, aby szybkość zliczeń tła była wielokrotnie niższa od szybkości zliczeń standardu. Na tło liczników promieniowania składają się impulsy pochodzące od składowej mionowej,

protonów i neutronów promieniowania kosmicznego, od protonów, neutronów i kwantów  $\gamma$  produkowanych w otoczeniu liczników przez promieniowanie kosmiczne, od zanieczyszczeń radioaktywnych materiałów konstrukcyjnych licznika i najbliższego otoczenia, oraz przypadkowe impulsy powstałe wskutek zakłóceń pracy aparatury elektronicznej.

Zmniejszenie wpływu promieniowania kosmicznego uzyskuje się przez stosowanie osłon materiałowych (beton, żelazo, ołów - dla eliminacji składowej miękkiej; parafina z borem - dla eliminacji neutronów) oraz osłon licznikowych (w postaci zespołu liczników Geigera-Müllera, liczników proporcjonalnych lub scyntylacyjnych) pracujących w antykoincydencji z licznikiem pomiarowym - aby wyeliminować impulsy wywołane składową przenikliwą promieniowania kosmicznego. W celu dodatkowego zmniejszenia natężenia promieniowania kosmicznego zestawy licznikowe umieszcza się na znacznej głębokości pod ziemią (np. Stuver *et al.*, 1979; Loosli *et al.*, 1980; Oeschger *et al.*, 1979), choć dla osłon grubszych od kilku metrów dalsze zmniejszanie tła ze wzrostem grubości osłony jest bardzo powolne (Stuver *et al.*, 1979). Wielkość składowej tła pochodzącej od promieniowania kosmicznego jest w przybliżeniu proporcjonalna do objętości detektora. Z tego względu znacznie wygodniejsza jest technika scyntylacyjna, gdyż małe rozmiary próbki powodują, że stosowanie osłon licznikowych często w ogóle nie jest konieczne.

W celu zapewnienia niskiego poziomu tła konieczne jest użycie do budowy licznika materiałów wolnych od zanieczyszczeń radioaktywnych. Liczniki proporcjonalne budowane są zwykle z wyselekcjonowanej miedzi, kwarcu z napyłoną warstewką złota lub miedzi bądź ze stali (Mook, 1983). Warstwę osłony materiałowej najbliższą licznikowi buduje się ze specjalnie dobieranego tzw. "starego" ołowiu; selekcjonuje się również gatunki betonu (np. Loosli *et al.*, 1980). Analizę ilościową poszczególnych składników tła zestawów licznikowych zawierają np. prace Grootesa (1977), Stuvera *et al.* (1979), Gulliksen i Nydala (1979), Nydala *et al.* (1980) i Loosli'ego *et al.* (1980). Zmniejszenie tła można również uzyskać przez dyskryminację czasu narastania impulsów (Oeschger *et al.*, 1979).

Dodatkowym składnikiem tła mogą być impulsy występujące przypadkowo w samej aparaturze elektronicznej, spowodowane zakłóceniami elektromagnetycznymi lub napięcia zasilania. Wydaje się, że obecny stan aparatury elektronicznej pozwala na całkowitą eliminację tego typu zakłóceń.

Wzajemny stosunek szybkości zliczeń standardu i tła określa maksymalny wiek próbki, dla której liczba zliczeń jest jeszcze odróżnialna od liczby zliczeń tła. Tak rozumianą "dobroć" licznika wyraża się ilościowo przez podanie tzw. figure of merit:

$$F = \frac{I_{st}}{(I_b)^{1/2}}, \quad (4.3)$$

gdzie:

$I_{st}$  oznacza szybkość zliczeń standardu:  $I_{st} = (I_w - I_b) / R$ . Wartości parametru F zestawów pomiarowych z licznikami proporcjonalnymi używanych w laboratoriach radiowęglowych na świecie zawierają się w granicach od <1 do ok. 130 (dla 20 liczników  $F > 20$ ; Mock, 1983). Dla pracującego w gliwickim laboratorium  $^{14}C$  licznika L2 wartość F wynosi w przybliżeniu 19. Trzeba podkreślić, że wartość F nie jest wskaźnikiem jakości aparatury w przypadku datowania próbek młodych, których szybkość zliczeń jest kilkakrotnie większa od tła, i dla których błąd datowania zależy od poziomu tła w bardzo niewielkim stopniu.

### 3. Wydłużenie czasu pomiaru

Przy rozpatrywaniu wpływu wydłużenia czasu pomiaru na dokładność datowania trzeba wziąć pod uwagę dwa aspekty. Po pierwsze - wydłużenie czasu pomiaru próbki powoduje zmniejszenie błędu  $\Delta I_b$ , trzeba jednak pamiętać, że w przypadku idealnym do np. trzykrotnego zmniejszenia błędu potrzebne jest aż dziewięciokrotne wydłużenie czasu pomiaru, co znacznie zmniejsza przepustowość aparatury. W przypadku tła i wzorca jako równoznaczne z wydłużeniem czasu pomiaru można uważać wzięcie pod uwagę całej serii pomiarów wykonywanych w dłuższym okresie czasu. Po drugie - w miarę wydłużania czasu pomiaru i odstępów czasu między pomiarami próbki, tła i wzorca rośnie wpływ niestabilności pracy aparatury i skutki odstępstw od założenia o idealnej powtarzalności warunków pomiaru stają się coraz większe.

### 4.3. Problem stabilności pracy aparatury i powtarzalności pomiarów w datowaniu metodą $^{14}C$

W wyprowadzeniu wzoru (4.2) założono, że szybkości zliczeń tła i wzorca zostały otrzymane w tych samych warunkach pomiarowych co szybkość zliczeń od próbki. Występowanie fluktuacji warunków pomiaru prowadzi do sytuacji, w której szybkości zliczeń  $I_b$  i  $I_w$ , wyznaczone w oddzielnych pomiarach, nie są dokładnie równe szybkościom zliczeń tła i wzorca, jakie byłyby zmierzone w identycznych warunkach co badana próbka. Efekt ten można interpretować jako prowadzący do zwiększenia błędów  $\Delta I_b$  i  $\Delta I_w$  ( $\Delta I_{st}$ ). W celu zminimalizowania tego zjawiska warunki pomiaru są dokładnie kontrolowane, a w przypadku niewielkich odstępstw od warunków standardowych wprowadza się poprawki do szybkości zliczeń. Poniżej przedstawione zostanie zestawienie różnych czynników, o których wiadomo, że mogą wpływać na zmianę szybkości zliczeń  $I_b$  i  $I_{st}$ . Metody kontroli poszczególnych czynników i uwzględniania ewentualnych poprawek są różne w różnych laboratoriach. W wielu laboratoriach prawdopodobnie tylko nieliczne z wymienionych warunków są kontrolowane i uwzględniane.



#### 4.3.1. Przyczyny fluktuacji tła i sposoby ich uwzględniania

Ponieważ żadna ze stosowanych osłon nie jest w stanie zapewnić całkowitego wyeliminowania impulsów pochodzących od promieniowania kosmicznego, szybkość zliczeń tła zależy w pewnym stopniu od natężenia tego promieniowania. Spowodowane promieniowaniem kosmicznym fluktuacje tła bywają uwzględniane na podstawie informacji o natężeniu promieniowania uzyskiwanych najczęściej pośrednio z pomiarów ciśnienia atmosferycznego (np. Grootes<sup>o</sup>, 1977; Pearson, 1979) lub ciśnienia i temperatury (Håkansson, 1980). Obecnie w laboratorium w Belfaście stosuje się znacznie bardziej wyrafinowaną metodę (Pearson *et al.*, 1986), w której uwzględnia się m. in. zmiany gęstości powietrza i mierzone bezpośrednio natężenie strumienia neutronów.

Tło zależy również od wydajności detekcji detektora. W liczniku proporcjonalnym wydajność detekcji jest silnie uzależniona od czystości gazu wypełniającego licznik, zwłaszcza w przypadku stosowania CO<sub>2</sub>. Obecność nawet śladowych ilości gazów elektrycznych, takich jak O<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub> czy H<sub>2</sub>O powoduje bowiem wychwytywanie dryfujących w liczniku elektronów (Zastawny, 1972; Brenninkmeijer, Mook, 1979), zmniejszenie amplitudy impulsów, a przez to ilości impulsów rejestrowanych powyżej progu dyskryminacji. Również w technice scyntylacyjnej niedostateczna czystość benzenu może powodować pochłanianie światła w objętości próbki i zmiany widma amplitudowego rejestrowanych impulsów (tzw. quenching). Czystość próbki kontroluje się najczęściej badając zmiany widma amplitudowego impulsów z detektora. W wielu laboratoriach kontrolowane jest widmo impulsów pochodzących od promieniowania zewnętrznego źródła  $\gamma$  lub X np. w laboratorium w Belfaście stosuje się źródło <sup>133</sup>Ba (Pearson, 1979), w Zagrzebiu - <sup>55</sup>Fe (Srdoč *et al.*, 1983), a w Heidelbergu - <sup>226</sup>Ra (Schoch *et al.*, 1980). Kontrolowane może też być widmo impulsów pochodzących od składowej mionowej promieniowania kosmicznego, rejestrowanych w koincydencji z impulsami z osłon licznikowych, np. w laboratorium w Kolonii (Freundlich, Rutloh, 1972) lub w Gliwicach (Mościcki, 1979; Pazdur *et al.*, 1978). Ujemną stroną tej metody jest nieuwzględnienie ewentualnych zmian sezonowych widma energetycznego mionów promieniowania kosmicznego, wadą natomiast metod z zastosowaniem zewnętrznych źródeł wydaje się być niebezpieczeństwo zwiększenia tła detektora. Najbardziej bezpośrednią metodą jest stosowana w laboratorium w Groningen kontrola widma impulsów pochodzących od samego izotopu <sup>14</sup>C (Tans, Mook, 1979), jednak takie rozwiązanie jest efektywne tylko przy dużych szybkościach zliczeń (w Groningen I<sub>st</sub> ≈ 250 cpm), a więc dla szczególnie dużych liczników i niezbyt starych próbek.

W technice scyntylacyjnej wydajność detekcji może również zmieniać się wskutek zależnych od temperatury wahań wzmocnienia fotopowielaczy; z tego względu wskazane jest stosowanie klimatyzacji (np. Pearson, 1979).

Szybkość zliczeń tła zależna jest także od gęstości gazu lub

objętości scyntylicatora. Efekt ten uwzględnia się odmierzając ciśnienie gazu, lub, w technice scyntylicacyjnej, ważąc próbkę wraz z naczynkiem. Pewne problemy stwarza tu powolne parowanie benzenu z naczynka; w laboratorium w Belfaście (Pearson et al., 1986) wprowadzono nawet poprawkę uwzględniającą niejednakową szybkość parowania benzenu i toluenu.

W zasadzie do problemu fluktuacji tła można również zaliczyć zagadnienie zanieczyszczenia próbek promieniotwórczym  $^{222}\text{Rn}$  i trytem, zawartymi w wodzie lub odczynnikach używanych do preparatyki. Aby wyeliminować zanieczyszczenia radonem, ze względu na jego krótki czas połowicznego zaniku, wystarczające jest, gdy pomiar aktywności  $^{14}\text{C}$  przeprowadzi się dopiero po upływie 2-4 tygodni od wyprodukowania gazu (lub benzenu), jednak w przypadku trytu jedyną metodą eliminacji jest stosowanie wysokich progów dyskryminacji impulsów, co znacznie zmniejsza wydajność detekcji  $^{14}\text{C}$  (zwykle do ok. 70%). Zanieczyszczenie trytem nie występuje oczywiście przy stosowaniu liczników proporcjonalnych wypełnionych  $\text{CO}_2$ .

W technice scyntylicacyjnej tło może zmieniać się w zależności od używanego naczynka i w celu eliminacji tego czynnika używa się tylko naczyniek wyselekcjonowanych (Pearson, 1979; Grabczak, Kuc, 1986).

#### 4.3.2. Przyczyny fluktuacji szybkości zliczeń standardu

Najbardziej znaczącym czynnikiem wpływającym na szybkość zliczeń standardu ( $I_{st}$ ) jest czystość gazu (benzenu) i związana z nią wydajność detekcji. Sposoby kontroli wydajności detekcji zostały omówione w poprzednim punkcie. Należy dodać, że ze względu na inny charakter promieniowania zmiany czystości gazu mogą wpływać na szybkość zliczeń tła i standardu w różny sposób. Trzeba też podkreślić, że zwłaszcza w przypadku datowania próbek młodych, zmiany wydajności detekcji promieniowania  $\beta$  izotopu  $^{14}\text{C}$  mają zdecydowanie większe znaczenie od zmian wydajności detekcji tła.

Szybkość zliczeń standardu jest w pierwszym przybliżeniu proporcjonalna do ilości gazu (benzenu), choć zmieniające się z ciśnieniem gazu (ilością benzenu) warunki detekcji mogą powodować nieznaczne odchyłki od proporcjonalności.

#### 4.3.3. Inne czynniki powodujące zafałszowanie wyniku datowania radiowęglowego

Jedną z ważnych, choć często niedocenianych przyczyn prowadzących do otrzymania błędnego wyniku datowania jest zanieczyszczenie próbki węglem obcego pochodzenia podczas jej obróbki w laboratorium. Pomijając oczywisty niepożądany wpływ wymieszania się gazów w aparaturze wskutek nie szczelności lub błędów operatora, ważnym efektem jest tzw. efekt pamięci, objawiający się tym, że w gazie (benzenie) reprezentującym daną próbkę zawsze znajduje się pewna liczba atomów węgla pochodzących z

poprzednich próbek. Główną przyczyną tego efektu jest w technice licznikowej absorpcja gazu na ściankach licznika (np. Tans, Mook, 1979); może on być zmniejszony przez długotrwałe odpompowywanie licznika po wyprowadzeniu każdej próbki lub przepłukiwanie gazem o aktywności zbliżonej do aktywności następnej próbki przeznaczony do pomiaru. W technice scyntylicyjnej ważnym źródłem efektu pamięci może być osadzanie się węgla na ściankach reaktora, w którym w wysokiej temperaturze zachodzi produkcja węgla litu (Radnell, Muller, 1980). Wydaje się, że metoda scyntylicyjna, wskutek znacznie większego skomplikowania preparatyki chemicznej, stwarza większe niebezpieczeństwo zafałszowania wieku próbki tą drogą.

Dodatковым efektem mogącym wpłynąć na błędne określenie wieku próbki jest frakcjonowanie izotopowe zachodzące podczas przygotowania próbki do pomiaru. Jest ono uwzględniane po pomiarze współczynnika  $\delta^{13}\text{C}$  (por. punkt 1.2).

#### 4.4. Rzeczywisty błąd datowania. Programy kontroli międzylaboratoryjnej

Wskutek fluktuacji warunków pomiaru rzeczywisty błąd określenia wieku radiowęglowego jest zawsze większy od błędu wynikającego wyłącznie ze statystyki zliczeń. Złożoność zjawisk zachodzących w procesie pomiaru aktywności  $^{14}\text{C}$  powoduje, że oszacowanie błędu datowania przez teoretyczne uwzględnienie wszelkich znanych czynników zwiększających błąd jest bardzo trudne. Jedyne wiarygodne określenie wielkości rzeczywistego błędu jest możliwe na podstawie porównania wyników wielokrotnego datowania tych samych próbek. W latach siedemdziesiątych porównania takie w laboratorium gliwickim prowadzone były drogą dwustronnej wymiany próbek między laboratoriami (np. M.F. Pazdur *et al.*, 1980a; A. Pazdur, *et al.*, 1982). Za próbę wprowadzenia szerszej międzylaboratoryjnej kontroli wyników datowań można uważać podjęty w końcu lat siedemdziesiątych program, w którym porównanie objęło 8 laboratoriów w Wielkiej Brytanii (Otlet *et al.*, 1980). Wyniki wskazywały, że dla próbek o wieku ok. 5000 lat średni błąd datowania jest rzędu  $\pm 50$  lat, a dla próbek 20,000-letnich wynosi on ok.  $\pm 250$  lat. Otrzymane wielkości błędu mogą być jednak zaniżone, gdyż do laboratoriów rozesłano gotowe próbki benzenu, tak więc w laboratoriach scyntylicyjnych zupełnie, a w licznikowych w znacznym stopniu zmniejszony został wpływ wahań czystości próbki i ewentualnego zafałszowania koncentracji  $^{14}\text{C}$  podczas preparatyki chemicznej. Znaczny udział procesu preparatyki w zwiększeniu błędu datowania został stwierdzony np. w laboratorium scyntylicyjnym w Glasgow (Scott *et al.*, 1983).

Precyzyjne określenie wielkości błędu stało się szczególnie ważne od czasu rozpoczęcia konstruowania obecnie obowiązujących krzywych kalibracyjnych. Problem ten jest istotny nie tylko dla laboratoriów

prowadzących pomiary kalibracyjne, ale w każdym przypadku, gdy z daty konwencjonalnej chcemy otrzymać wiek kalibrowany (por. punkt 2.4.1). Szczegółową analizę błędów w laboratoriach prowadzących datowania kalibracyjne przeprowadził Stuiver (1982). Stwierdził on brak istotnego przesunięcia systematycznego w wynikach otrzymanych w laboratorium w Seattle i w Belfaście. Stwierdzone natomiast zostało względne odmłodzenie dat uzyskiwanych w La Jolla (o ok. 30 lat) i w Heidelbergu (o ok. 60 lat). Systematyczny błąd w datowaniu związany jest najczęściej z błędnym wyznaczeniem szybkości zliczeń standardu  $I_{st}$ . Błąd systematyczny laboratorium w Heidelbergu wynikał bezpośrednio z niewłaściwej kalibracji używanego w tym laboratorium wtórnego standardu (Kromer, 1984). Stuiver (1982) wprowadził pojęcie mnożnika błędu K, jako stosunku błędu rzeczywistego do błędu podawanego przez laboratorium i na podstawie porównania wyników powtarzanych pomiarów określił jego wartość w swoim laboratorium na 1.53. Na podstawie informacji zawartych w czasopiśmie "Radiocarbon" wydaje się, że większość laboratoriów w obliczeniach błędu wieku uwzględnia niepewność wynikającą wyłącznie ze statystyki zliczeń. Nieco inny sens ma mnożnik błędu dla pomiarów wykonywanych w laboratorium w Belfaście ( $K = 1.23$ ), gdyż błąd podawany przez to laboratorium uwzględnia niepewności związane z wprowadzeniem poprawek na wahania czystości próbki, natężenia promieniowania kosmicznego itp. (Pearson, Baillie, 1983; Stuiver, Pearson, 1986). Porównanie pomiarów kalibracyjnych wykonanych dla próbek o tym samym wieku w Seattle i w Belfaście w pełni potwierdza realność określonych wartości mnożnika K. Trzeba podkreślić, że błąd datowania związany z fluktuacjami warunków pomiaru ma w rzeczywistości charakter raczej addytywny niż multiplikatywny (Stuiver et al., 1986) i wartość mnożnika K zależy w pewnym stopniu od wieku próbki jak i od czasu pomiaru.

Pomiary radiowęglowe, w których rzeczywisty błąd określenia wieku jest mniejszy od 20 lat nazwano umownie pomiarami wysokiej precyzji. Laboratoriami zdolnymi wykonywać pomiary wysokiej precyzji są laboratoria w Seattle, Belfaście i Groningen. Uzyskanie statusu laboratorium wysokiej precyzji przez następne laboratoria możliwe jest tylko po stwierdzeniu wszechstronnej zgodności z wyżej wymienionymi ośrodkami. Pomiary wykonane z dokładnością zawartą w granicach 20-30 lat nazwane zostały pomiarami o podwyższonej precyzji.

W ostatnich latach znacznie wzrósł zasięg i częstotliwość programów porównań międzylaboratoryjnych. Zakończony w 1981 roku program objął 20 laboratoriów z całego świata (International Study Group, 1982; Baxter, 1983), w tym 3 laboratoria wysokiej precyzji. W jedenastu laboratoriach używane były liczniki proporcjonalne. Porównanie wyników datowań ośmiu próbek o wieku zbliżonym do 5000 lat wykazało istnienie błędów systematycznych sięgających 200 lat. Określone zostały średnie wartości mnożników błędu dla różnych grup laboratoriów. I tak dla laboratoriów

podających błędy w zakresie <20 lat, 20-45 lat, 45-75 lat i powyżej 80 lat średnie wartości K wyniosły odpowiednio 1.8, 3.5, 2.6 i 0.8. Porównanie wypadło więc szczególnie niekorzystnie dla laboratoriów podających błąd w zakresie 20-45 lat, dla których średni rzeczywisty błąd okazał się większy od 130 lat. Porównanie wykazało też, że zarówno mnożnik błędu, jak i całkowity błąd jest w grupie laboratoriów stosujących liczniki scyntylacyjne dwukrotnie większy niż w laboratoriach z licznikami gazowymi.

Obecnie trwający program kontroli międzylaboratoryjnej (Scott *et al.*, 1986) składa się z trzech etapów. W pierwszym etapie wzięły udział 52 laboratoria, w drugim 37 laboratoriów, a trzeci etap nie jest jeszcze zakończony. Wyniki wykazują, ogólnie rzecz biorąc, brak poprawy dokładności datowań od czasu zakończenia poprzedniego programu (Scott *et al.*, 1987, 1989) oraz w dalszym ciągu gorszą wiarygodność laboratoriów scyntylacyjnych, brak jest natomiast analizy dokładności datowań w rozbiciu na grupy różniące się wielkością błędu podawanego przez laboratoria. W programie wzięło udział kilka laboratoriów stosujących techniki akceleratorowe. Wydaje się, że błąd uzyskiwany w tych laboratoriach jest średnio nieco większy niż w licznikowych, jednak ilościowe porównania nie zostały jeszcze zrobione. Należy sądzić, że bardziej szczegółowa analiza zostanie opublikowana po zakończeniu ostatniego etapu programu.

#### 4.5. Systemy akceleratorowe i miniaturowe liczniki proporcjonalne

Idea zastąpienia zliczania cząstek  $\beta$  pochodzących z rozpadów jąder  $^{14}\text{C}$  zliczaniem samych atomów  $^{14}\text{C}$  została wysunięta przez Oeschgera i współpracowników (1970). Ogromna zaleta takiego sposobu pomiaru wynika z faktu, że w metodach konwencjonalnych, w typowym kilkudniowym pomiarze rejestrujemy  $10^{-6}$  ogólnej liczby atomów  $^{14}\text{C}$  obecnych w próbce, podczas gdy metody spektrometrii masowej pozwalają na rejestrację  $10^{-2}$  całkowitej liczby atomów przy czasach pomiaru rzędu kilkunastu do kilkudziesięciu minut. Dzięki temu w celu uzyskania wymaganej wynikającej ze statystyki zliczeń dokładności wystarczającej jest użycie w pomiarze próbki zawierającej zaledwie kilka miligramów węgla. Zastosowanie typowych spektrometrów masowych nie jest jednak możliwe, głównie ze względu na niemożność rozdzielenia wiązek jonów  $^{14}\text{C}$  i  $^{14}\text{N}$  w stopniu wystarczającym do detekcji bardzo niskiej koncentracji radiowęgla. Bezpośrednia detekcja atomów  $^{14}\text{C}$  stała się możliwa po zastosowaniu źródła jonów ujemnych, akceleratora liniowego typu Van de Graaffa w układzie tandem, a jako detektora zestawu liczników gazowych w pracujących w układzie  $\Delta E-E$  (Bennett *et al.*, 1977). Obecnie na świecie działa ponad 15 laboratoriów stosujących technikę akceleratorową, z tej liczby połowa ośrodków znajduje

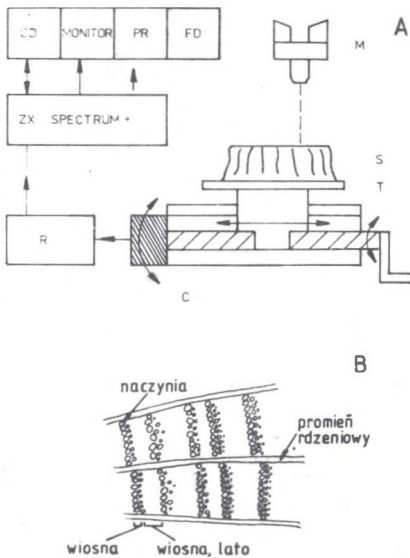
się w Europie. W laboratoriach tych radiowęgiel rejestruje się zwykle w postaci wiązki jonów  $^{14}\text{C}^{3+}$  o energiach rzędu kilkunastu MeV (np. Purser *et al.*, 1980; Bonani *et al.*, 1986). Do oczywistych zalet techniki akceleratorowej należy możliwość datowania bardzo małych próbek i duża przepustowość (nawet do kilkunastu próbek dziennie). Dokładność datowania uwarunkowana jest głównie fluktuacjami warunków pomiaru, związanymi przede wszystkim z trudnościami w uzyskaniu powtarzalności procesu wytwarzania grafitowej tarczy służącej jako źródło jonów. Wyniki dwóch etapów obecnie trwającego programu kontroli międzylaboratoryjnej wskazują, że osiągnięta dokładność jest nieco gorsza od przeciętnej uzyskiwanej przez laboratoria stosujące liczniki proporcjonalne (por. Scott *et al.*, 1987, 1989). Koszt datowania jest jednak wielokrotnie większy od kosztu datowania z użyciem technik konwencjonalnych i z tego względu datowania techniką akceleratorową wykonuje się głównie w przypadkach, gdy z uwagi na bardzo małą masę dostępnej próbki pomiar w laboratorium konwencjonalnym jest niemożliwy.

Jako alternatywę techniki akceleratorowej w datowaniu bardzo małych próbek można uważać użycie miniaturowych liczników proporcjonalnych, o objętości rzędu kilku  $\text{cm}^3$ . W technice liczników miniaturowych do uzyskania wymaganej precyzji konieczne jest maksymalne obniżenie tła licznika i stosowanie bardzo długiego czasu pomiaru. Główną techniczną różnicą między "normalnymi" konwencjonalnymi systemami do pomiaru koncentracji  $^{14}\text{C}$  a systemami z licznikami miniaturowymi jest używanie zestawu wielu liczników umieszczonych wspólnie wewnątrz scyntyлятора stanowiącego osłonę antykoincydencyjną (np. Harbottle *et al.*, 1979, Otlet *et al.*, 1986; Jeleń, Geyh, 1986) oraz stosowanie bardziej rozbudowanej elektroniki, dającej możliwość rejestracji np. odstępów czasu między impulsami (np. Currie *et al.*, 1983) lub pełnego widma amplitudowego impulsów (Otlet *et al.*, 1986), co pozwala na lepszą kontrolę stabilności pracy aparatury. Przepustowość obecnie istniejących systemów jest w porównaniu z systemami akceleratorowymi niewielka, wynosi bowiem do stu próbek rocznie, jednak niska cena jednego datowania czyni to rozwiązanie konkurencyjnym. Prowadzony w latach 1983-1984 program porównania wyników datowań czterech laboratoriów akceleratorowych i dwóch laboratoriów z licznikami miniaturowymi wykazał zasadniczą zgodność dat uzyskiwanych w laboratoriach obu typów i nie wykazał różnic dokładności uzyskiwanej z użyciem obu systemów (Burleigh *et al.*, 1986).

## 5. BADANIA DENDROCHRONOLOGICZNE W LABORATORIUM $^{14}\text{C}$ W GLIWICACH

### 5.1. Opis stanowiska

W Laboratorium  $^{14}\text{C}$  w Gliwicach zostało zaprojektowane i zbudowane urządzenie do pomiarów szerokości przyrostów rocznych pni drzew (Goslar, 1987). Istotnymi częściami składowymi urządzenia są: binokular, stolik przesuwany precyzyjną śrubą, przetwornik kąć-impulsy, rejestr położenia i mikrokomputer ZX Spectrum+ (rys. 15A).



Rys. 15. A). Schemat aparatu do pomiarów dendrochronologicznych w Laboratorium  $^{14}\text{C}$  w Gliwicach. M - binokular; S - próbka; T - stolik; C - przetwornik obrót-impulsy; R - rejestr położenia stolika. Rysunek pochodzi z publikacji Goslara (1987). B). obraz przyrostów rocznych drewna dębowego w przekroju poprzecznym.

Fig. 15. A) Apparatus for tree-ring measurements in Gliwice Radiocarbon Laboratory. M - binocular; S - sample; T - table; C - converter; R - position register. Copied from Goslar (1987). B) Pattern of tree-rings in oak wood

W czasie pomiarów operator przesuwając pod obiektywem binokularu stolik z umieszczonym na nim wycinkiem pnia. Aktualne położenie stolika jest kodowane w rejestrze z dokładnością do 0.01mm. Gdy w centrum obrazu w binokularze znajdzie się granica słoja, operator przyciska klawisz spacji w mikrokomputerze, powodując zapamiętanie aktualnego położenia stolika. Różnica położenia odpowiadających sąsiednim granicom słoików jest równa szerokości słoja. Aparat pozwala na zarejestrowanie całej sekwencji szerokości słoików danego wycinka pnia w jednym cyklu pomiarowym. Zarejestrowane w pamięci mikrokomputera sekwencje mogą być zapisane w pamięci dyskowej. W celu usprawnienia procedury dopasowania dwóch sekwencji komputer oblicza współczynniki zgodności procentowej i wartości "t" (Baillie, Pilcher, 1973; Goslar, Wananus, 1987) dla wszystkich możliwych pozycji dopasowania i wskazuje pozycje, dla których dopasowanie jest szczególnie dobre (Czech, 1986), a

także umożliwia przedstawienie sekwencji w formie krzywych dendrochronologicznych (por. punkt 2.2). Program komputerowy pozwala również na konstruowanie skal dendrochronologicznych przez tworzenie sekwencji z uśrednionych przyrostów pojedynczych pni.

W gliwickim Laboratorium  $^{14}\text{C}$  badania dendrochronologiczne prowadzi się wyłącznie dla dębu. Dla tego gatunku na przyrost roczny składa się jeden lub kilka szeregów utworzonych wiosną stosunkowo dużych naczyń oraz warstwa bardziej zwartego drewna późnego (rys. 15B). Z tego względu szerokie przyrosty są łatwo rozróżnialne nawet dla niewprawnego badacza. W celu zwiększenia dokładności pomiarów, a także pewniejszej identyfikacji przyrostów szczególnie wąskich, powierzchnię wycinka pnia ścina się przed pomiarem ostrym nożem. Jako granicę słoii przyjmują się linie styczne do najwcześniejszych naczyń wiosennych (rys. 15B). W celu wyeliminowania wpływu zmian szerokości słoii wewnątrz pnia, pomiary wykonuje się dla kilku kierunków radialnych w danym pniu, a wyniki uśrednia się. Przy użyciu opisanego stanowiska przebadano dotąd kilkadziesiąt pni dębów pochodzących ze starorzeczy Odry w Tworkowie i Roszkowie (koło Raciborza), z doliny Wisłoki (Grabiny, Latoszyn) oraz pień dębu z Lublinka.

## 5.2. Wzajemny związek datowania dendrochronologicznego z datowaniem radiowęglowym

Wzajemny związek datowania dendrochronologicznego i radiowęglowego jest wielopoziomowy. Datowanie radiowęglowe pojedynczego fragmentu pnia pozwala na określenie wieku dowolnego fragmentu tego pnia przez proste policzenie słoii dzielących oba fragmenty. Nie budzące wątpliwości dopasowanie dendrochronologiczne innych pni do wydatowanego wcześniej metodą radiowęglową pozwala na zrezygnowanie ze znacznie bardziej kosztownych pomiarów  $^{14}\text{C}$  dla ich datowania, a ponadto na ustalenie względnej sekwencji czasowej z dokładnością nieosiągalną w metodzie  $^{14}\text{C}$ . Pomiary koncentracji  $^{14}\text{C}$  w kolejnych słojach sekwencji dendrochronologicznej umożliwiają odtworzenie zmian atmosferycznej koncentracji  $^{14}\text{C}$ , co zostało wykorzystane w przypadku pnia dębu z Lublinka (punkt 5.4). Z drugiej strony, korelacja krzywych dendrochronologicznych jest często niezbyt wysoka, i jeżeli nie mamy informacji *a priori* o wzajemnym wieku obu pni (lub chronologii), to datowanie dendrochronologiczne nie jest możliwe. W takim przypadku datowanie radiowęglowe obu pni (chronologii) pozwala na zawężenie przedziału, w jakim należy szukać dopasowania i może czasami umożliwić datowanie dendrochronologiczne. Przypadek taki wystąpił przy bezwzględnym wydatowaniu pni dębów z Roszkowa (por. punkt 5.3). Połączenie obu metod pozwoliło na przejście od datowania względnego pojedynczych pni (dendrochronologia) i niezbyt dokładnego datowania bezwzględnego jednej próbki ( $^{14}\text{C}$ ), przez dokładne datowanie bezwzględne całej chronologii (dendrochronologia), do kalibracji licznika proporcjonalnego ( $^{14}\text{C}$ ), pozwalającej na bardziej

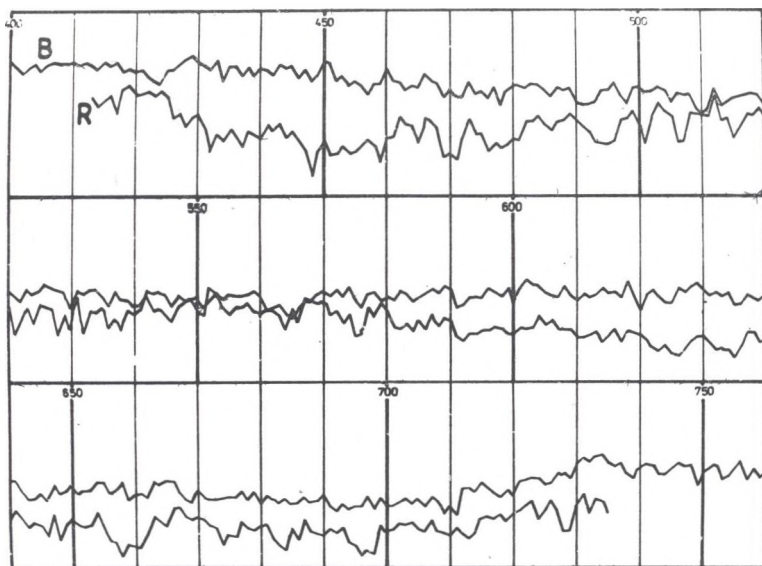


precyzyjne datowanie dowolnych próbek.

Innym zastosowaniem połączenia dendrochronologii z metodą  $^{14}\text{C}$  może być datowanie wybranych obiektów tzw. metodą dopasowania krzywych, wykorzystującą krótkookresowe zmiany koncentracji  $^{14}\text{C}$  i opisaną w punkcie 2.4.3. Metoda dopasowania krzywych w gliwickim Laboratorium  $^{14}\text{C}$  nie była dotąd stosowana.

### 5.3. Czarne dęby z Roszkowa - wtórny wzorzec aktywności $^{14}\text{C}$

Z ok. 30 przebadanych pni dębów pochodzących z doliny Odry w Roszkowie, znalezionych w odległości ok. 1 km od obecnego koryta rzeki, z dziewięciu pni udało się utworzyć chronologię obejmującą 323 lata. Datowanie radiowęglowe fragmentu jednego z pni dało wynik  $1430 \pm 60$  BP (Gd-3276), co pozwalało szacować, że rok zerowy chronologii mieści się w granicach 360-450 AD. Porównanie skonstruowanej chronologii z absolutną skalą zbudowaną przez Beckera (1981) dla dębów z dolin rzecznych południowej części RFN i Szwajcarii pozwoliło wydatować punkt zerowy chronologii na rok 412 AD ( $t = 6.05$ ,  $GL = 60$ ).



Rys. 16. Dopasowanie skali dendrochronologicznej skonstruowanej dla dębów z Roszkowa (R) do absolutnej skali dendrochronologicznej (B; Becker, 1981). Liczby na osi poziomej oznaczają lata AD. Źródło: Goslar (1987)

Fig. 16. Matching of dendrochronologic sequence from Roszków oaks (R) to master chronology (B; Becker, 1981). After Goslar (1987)

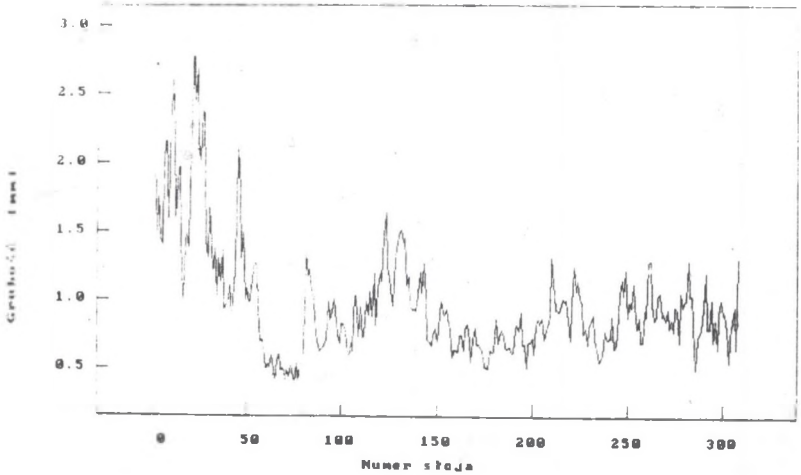
Podane wartości  $t$  i  $GL$  są miarą jakości dopasowania. Szczegółowy opis metod statystycznych używanych w datowaniach dendrochronologicznych można znaleźć w pracy doktorskiej T. Goslara (1989) oraz w pracach źródłowych Ecksteina i Bauchta (1980), Baillie'go i Pilchera (1973), Hollsteina (1980), Munro (1984), Schmidta (1987) oraz Goslara i Walanusa (1987).

Porównanie krzywych dla obu skal przedstawiono na rys 16. Na znaczne podobieństwo obu krzywych wpływa niewątpliwie fakt, że dęby tworzące skale pochodzą w obu przypadkach z dolin rzecznych. Próby korelowania skal dendrochronologicznych pochodzących z oddalonych od siebie obszarów Europy położonych na północ od Alp są uzasadnione, jeśli się weźmie pod uwagę, że cały ten obszar znajduje się pod wpływem tej samej cyrkulacji atmosferycznej i charakteryzuje się jednolitym klimatem. Istnienie wysokich podobieństw między skalami pochodzącymi z obszarów oddalonych o ponad 500 km stwierdził m. in. Hollstein (1980).

Z datowanych pni wycięto dwie próbki obejmujące po dziesięć słoii rocznych, pochodzące z lat 487-496 AD i 707-716 AD. Z krzywych kalibracyjnych (Stuiver, Pearson, 1986) określono odpowiadające tym próbkom aktywności  $^{14}C$ . Przy wyborze próbek kierowano się ilością dostępnego drewna oraz faktem, że na przełomie V i VI oraz VII i VIII stulecia n.e. krzywe kalibracyjne bieżą niemal poziomo, tak więc błąd wynikający stąd, iż przedziały czasu objęte wybranymi próbkami nie pokrywają się z przedziałami badanymi w pomiarach kalibracyjnych (Stuiver, Pearson, 1986) jest minimalny. Metodą interpolacji określono, że aktywności  $^{14}C$  próbek wzorcowych wynoszą odpowiednio  $(0.8230 \pm 0.0015) \cdot A_{st}$  i  $(0.8532 \pm 0.0015) \cdot A_{st}$ . Z uwagi na znaczne zapasy tego drewna możliwa jest częstsza kontrola stabilności szybkości zliczeń licznika dla wzorca aktywności  $^{14}C$ , bowiem niebezpieczeństwo zanieczyszczenia próbki wzorcowej związanego z efektem pamięci, wymaga odnawiania próbek (przygotowania nowej porcji  $CO_2$ ) po kilku wypełnieniach licznika.

#### 5.4. Czarny dąb z Lublinka - źródło informacji o zmianach atmosferycznej koncentracji $^{14}C$ w X tysiącleciu BP

Wykonane w 1984r datowania radiowęglowe fragmentów pnia dębu z Lublinka dały wyniki  $9200 \pm 70$  BP (Gd-1764) oraz  $9120 \pm 50$  BP (Gd-3864). Pień ten zawiera 308 słoii, przy czym ślady bielu wskazują, że ok. 30 słoii zewnętrznych zostało straconych, prawdopodobnie w czasie transportu pnia przez wodę. Szerokości słoii przedstawia krzywa na rys. 17. Absolutne datowanie dendrochronologiczne pnia jest, jak dotychczas, niemożliwe ze względu na brak skali sięgającej do tego okresu (por. punkt 2.2). Próba skorelowania pnia z pojedynczymi pniami dębów znalezionymi w RFN przez Beckera nie dała rezultatu.



Rys. 17. Szerokości przyrostów rocznych pnia dębu z Lublinka.  
Fig. 17. Tree-ring widths of the oak trunk from Lublinka

Z pnia pobrano wycinki po 5 słoje (wyjątkowo po 10 słoje), przy czym najstarszy z wycinków obejmował słoje 1-10, a najmłodszy 295-300. Trzydzieści jeden próbek (zwykle co drugą) przeznaczono do pomiarów koncentracji  $^{14}\text{C}$ . Próbkę preparowane były zgodnie z metodą opisaną w punkcie 6.2.

## 6. SYSTEM DO DATOWANIA O PODWYŻSZONEJ PRECYZJI

W ciągu niemal dwudziestoletniej działalności Laboratorium  $^{14}\text{C}$  w Gliwicach (1971-1988) wykonano ponad 3000 datowań radiowęglowych. W Laboratorium używa się liczników proporcjonalnych wypełnionych  $\text{CO}_2$ . Większość pomiarów wykonano przy użyciu liczników L1 i L3, zbudowanych przez W. Mościckiego i A. Zastawnego (1962, 1977). Wyniki pomiarów były systematycznie publikowane w formie kolejnych zestawień datowań w czasopiśmie "Radiocarbon" (Mościcki, Zastawny, 1976; Mościcki et al., 1978; A. Pazdur et al., 1979, 1982; M.F. Pazdur et al., 1980b, 1982, 1983, 1985). Błąd wieku konwencjonalnego w pomiarach wykonanych dla próbek młodszych od 10 tys. lat przy użyciu większego licznika (L1) zawiera się w granicach 50-100 lat. Retrospektywna analiza długookresowej stabilności parametrów fizycznych zestawu L1 (Pazdur, Walanus, 1980; Lubczyński, 1983) wykazała istnienie wahań szybkości zliczeń wzorca aktywności współczesnej biosfery rzędu  $\pm 1\%$  (zmiana aktywności  $^{14}\text{C}$  o  $1\%$  odpowiada w przybliżeniu różnicy wieku radiowęglowego o 80 lat), zaś wyniki porównań międzylaboratoryjnych (Pazdur et al., 1980a; A. Pazdur et al., 1982; Scott et al., 1987, 1989) wskazują, że rzeczywisty błąd datowania był rzędu 100 lat.

Materialne podstawy do zwiększenia dokładności datowań zostały stworzone dzięki zaprojektowaniu i skonstruowaniu przez A. Zastawnego dużego licznika o pojemności ok.  $4 \text{ dm}^3$ . Licznik ten po modernizacji przeprowadzonej przez A. Pazdur i A. Walanusa rozpoczął pracę w połowie roku 1983 jako zestaw L2. Bodźcem do podjęcia próby osiągnięcia standardu datowań o podwyższonej precyzji stało się znalezienie przez K. Turkowską w rejonie miejscowości Lublinek w dolinie Neru (Turkowska, 1988) pnia dębu o wieku ok. 10 tys lat. Jest to najstarszy pień dębu znaleziony w Polsce i jeden z najstarszych w Europie (Goslar, Pazdur, 1985b). Idea przeprowadzenia pomiarów aktywności  $^{14}\text{C}$  w słojach tego pnia w celu rekonstrukcji naturalnych zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  w atmosferze w okresie X tysiąclecia BP, dla którego tego typu pomiary nie były dotąd wykonywane, narzuciła konieczność osiągnięcia dokładności datowania lepszej od 40 lat. Opublikowanie precyzyjnych krzywych kalibracyjnych zwiększyło potrzeby uzyskiwania podobnej dokładności również w "normalnych" datowaniach archeologicznych (por. punkt 2.4). W związku z tym zrodził się pomysł połączenia obu celów i wykorzystania pomiarów  $^{14}\text{C}$  w słojach dębu z Lublinka i przeprowadzonej dla tych pomiarów kalibracji zestawu licznika

L2 jako rozpoczynających wykonywanie rutynowych pomiarów o podwyższonej precyzji.

### 6.1. Założenia systemu do datowania o podwyższonej precyzji

Pomiarami radiowęglowymi o podwyższonej precyzji nazwano pomiary umożliwiające określenie wieku próbki z dokładnością zawartą w granicach 20-40 lat. Uzyskanie takiego poziomu dokładności w technice konwencjonalnej wymaga zarejestrowania  $>10^5$  rozpadów  $\beta$  (wymagany czas pomiaru licznikiem L2 dla próbki o wieku 10 tys. lat jest większy od 4000 minut), przy jednoczesnym osiągnięciu dobrej stabilności warunków pomiaru (stabilności szybkości zliczeń tła i wzorca). Jednak oprócz możliwości określenia z dużą dokładnością aktywności  $^{14}\text{C}$  w  $\text{CO}_2$  wypełniającym licznik proporcjonalny, ważne jest wyeliminowanie zanieczyszczenia próbki węglem obcego pochodzenia, który mógł się przedostać do próbki zarówno w okresie od obumarcia organizmu do chwili jej pobrania, jak i w czasie przechowywania próbki lub jej obróbki w laboratorium. Niemniej istotne jest zagadnienie reprezentatywności próbki, to znaczy związku próbki z kontekstem, który na jej podstawie zamierzamy datować, bowiem np. datowanie z dokładnością 30 lat próbki, o której nie wiadomo, czy jest o 100 lat starsza, czy o 100 lat młodsza od badanego stanowiska, jest pozbawione sensu.

### 6.2. Próbkę, preparatyka wstępna i zwęglanie

Rozważając zagadnienie reprezentatywności próbki dla problemu, który chcemy rozwiązać za pomocą pomiaru  $^{14}\text{C}$  można dokonać podziału problemów na dwie grupy. Do rekonstrukcji zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  w atmosferycznym  $\text{CO}_2$  w przeszłości, jako próbek używa się datowanych dendrochronologicznie rocznych przyrostów drzew. Zagadnienie to zostało omówione w punkcie 2.1. Zasady doboru próbek do datowania na potrzeby archeologii zostały opisane w publikacji Goslara *et al.* (1989a). W doborze próbek archeologicznych do datowania radiowęglowego istotne wydają się rozważania H.T. Waterbolka (1983) i sformułowana przez niego czterostopniowa skala wiarygodności chronologicznej próbek organicznych. H.T. Waterbolck wyróżnił następujące kategorie wiarygodności:

- A. Całkowita pewność - próbka jest częścią datowanego obiektu (np. drewno z pnia dębki);
- B. Wysokie prawdopodobieństwo - zachodzi prosty związek funkcjonalny między próbka a zabytkiem archeologicznym (np. ognisko na podłodze domu czy zwęglone ziarna w jamie odpadkowej);
- C. Prawdopodobieństwo - nie zachodzi jawny związek funkcjonalny (np.

skupisko węgla drzewnych w obrębie warstwy kulturowej);

D. Możliwość - np. humus antropogeniczny z warstwy kulturowej.

Do datowania o podwyższonej precyzji mogą być kierowane jedynie próbki zaliczające się do pierwszych dwóch kategorii. Zakwalifikowanie próbki do danej kategorii jest przedmiotem decyzji badacza odpowiedzialnego za przebieg prac wykopaliskowych.

Sformułowana przez H.T. Waterbolka klasyfikacja nie uwzględnia w sposób jawny faktu, że w przypadku próbek drewna lub węgla drzewnych data utworzenia danego słoja drewna jest zawsze starsza od daty użycia tego drewna do budowy obiektu czy jego spalania w ognisku, a różnica może sięgać nawet kilkuset lat. Z tego względu przy kwalifikowaniu próbki drewna lub węgla drzewnych do datowania o podwyższonej precyzji trzeba dysponować przesłanką, że badane fragmenty pochodzą z cienkich gałęzi, o niewielkiej ilości słoii, a w przypadku dużych pni do datowania kierować próbki pochodzące z zewnętrznej części pnia lub fragmenty, dla których liczba słoii dzielących je od zewnętrznej części pnia jest określona. Powyższy problem nie jest istotny przy datowaniu materiałów takich jak ziarna zbóż, zidentyfikowane botanicznie szczątki roślin (np. orzechy lub szyszki) bądź wyroby z lnu czy konopii.

Przy doborze próbek konieczne jest uwzględnienie możliwości wyeliminowania wszelkich zanieczyszczeń próbki węglem obcego pochodzenia, mogących zafałszować wynik datowania. Usunięcie tego typu zanieczyszczeń jest celem wstępnej preparatyki chemicznej (por. punkt 1.2). Ze względu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń najpewniejszymi materiałami do datowania są drewno i węgiel drzewny. Skuteczność różnych metod preparatyki wstępnej była badana w wielu laboratoriach (np. Cain, 1979; Stuiver, 1978; Stuiver, Quay, 1980a, 1981; Tans et al., 1978; de Jong, 1981). Badania koncentracji  $^{14}\text{C}$  przy zastosowaniu standardowej metody preparatyki AAA (kwas-zasada-kwas) dla drewna pochodzącego z okresu próbnych wybuchów termojądrowych wykazały istnienie niewielkiej radialnej migracji węgla w najmłodszej, zewnętrznej części pnia zwanej bielem, natomiast w części wewnętrznej (tzw. twardziel) migracja jest niezauważalna (Stuiver, 1978; Cain, 1979). W miarę przyrostu kolejnych słoików pnia najstarsze słoje bielu przechodzą w twardziel i granica twardziel- biel przesuwana się tak, że ilość słoii bielu pozostaje mniej więcej stała (dla dębów z Europy Środkowej liczba ta zawiera się zwykle w granicach 15-40). Wskutek radialnej migracji węgla w bielu izotop  $^{14}\text{C}$  zawarty w danym słoju drewna twardzielowego jest mieszaniną  $^{14}\text{C}$  z roku, w którym słoik ten został utworzony i z roku, w którym dokonało się przekształcenie tego drewna z bielu w twardziel. Zawartość tak rozumianego "obcego" węgla w próbce poddanej standardowej preparatyce wstępnej nie przekracza 10% (Cain, 1979; Stuiver, Quay, 1981). Badania wykazały, że składnikiem drewna, dla którego nie obserwuje się migracji węgla, jest celuloza i pomijając frakcjonowanie izotopowe, koncentracja  $^{14}\text{C}$  w

celulozie jest zawsze taka sama, jak w atmosferze w roku utworzenia słoja (Tans *et al.*, 1978; Cain, 1979; Stuiver, Quay, 1981). Ekstrakcja celulozy jest znacznie bardziej skomplikowana od preparatyki standardowej. Efekt migracji widoczny przy stosowaniu preparatyki standardowej ma jednak znaczenie tylko wówczas, gdy wahania atmosferycznej koncentracji  $^{14}\text{C}$  są bardzo duże i w badaniu naturalnych zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  stosowanie ekstrakcji celulozy nie jest konieczne. Metoda AAA była stosowana w precyzyjnych pomiarach kalibracyjnych jako równoprawna w stosunku do ekstrakcji celulozy, a wprowadzany przez nią błąd wieku został oceniony na 2-3 lata (np. Stuiver, Pearson, 1986; de Jong *et al.*, 1986). W Laboratorium  $^{14}\text{C}$  w Gliwicach preparatykę wstępną próbek przeznaczonych do pomiarów radiowęglowych o podwyższonej precyzji prowadzi się według metody AAA, w następujących etapach:

- A. rozdrabnianie na fragmenty o rozmiarach rzędu kilku milimetrów;
- B. traktowanie 4% roztworem HCl w temp.  $80^{\circ}\text{C}$  (ok. 350K) przez 24 h, głównie w celu usunięcia substancji żywiczych, a następnie płukanie wodą destylowaną do odczynu obojętnego;
- C. traktowanie 4% roztworem NaOH w temp.  $80^{\circ}\text{C}$  (ok. 350K) przez 24 h, głównie w celu usunięcia kwasów taninowych, a następnie płukanie do odczynu obojętnego;
- D. traktowanie 4% roztworem HCl w temp.  $80^{\circ}\text{C}$  (ok. 350K) przez 24 h, głównie w celu usunięcia ewentualnie dwutlenka węgla zaabsorbowanego z powietrza podczas poprzedniego etapu, a następnie płukanie do odczynu obojętnego i suszenie.

Stosowany w gliwickim Laboratorium wariant metody AAA jest identyczny z używanym przez Laboratorium  $^{14}\text{C}$  w Groningen (de Jong, 1981; de Jong *et al.*, 1986).

Aby wykluczyć możliwość domieszki obcych substancji organicznych po pobraniu próbki, przechowuje się ją w szczelnie zamkniętych pojemnikach szklanych.

Po zakończeniu preparatyki wstępnej próbkę poddaje się zwęglaniu. Znakomicie ułatwia to późniejsze oczyszczenie uzyskanego z próbki  $\text{CO}_2$  (por. punkt 6.3) mającego stanowić wypełnienie licznika proporcjonalnego. W procesie zwęglania z próbki usuwane są przede wszystkim lotne substancje smoliste, tłuszcze, estry, lekkie węglowodory itp. Proces zwęglania prowadzi się w temperaturze  $>1300\text{K}$ , w atmosferze azotu. Ze względu na niewielką możliwość zanieczyszczenia próbki w tym etapie, dopuszczono zwęglanie próbek przeznaczonych do datowania o podwyższonej precyzji w aparaturze używanej w normalnych datowaniach. W celu wykluczenia możliwości zanieczyszczenia, kwarcową rurę, w której umieszczona będzie próbka, wypala się w temperaturze  $>1300\text{K}$  każdorazowo przed zwęglaniem. Opis procesu zwęglania przedstawiony został szczegółowo w pracy A. Pazdur *et al.* (1986).

W procesie preparatyki wstępnej i zwęglania zachodzi znaczny ubytek masy próbki. Zebrane doświadczenia wskazują, że podczas preparatyki drewna i węgla drzewnych straty substancji organicznej zwykle sięgają odpowiednio 50-70% i 20-50% masy. Podobny ubytek występuje podczas zwęglania - 50-70% lub 10-25% suchej masy odpowiednio dla drewna i węgla drzewnych. Ponieważ masa próbki zwęglonej potrzebna do uzyskania odpowiedniej dla wypełnienia licznika L2 ilości  $\text{CO}_2$  wynosi ok. 7 gramów, oznacza to, że minimalna wyjściowa masa próbki drewna powinna wynosić ok. 60-100 g, zaś węgla drzewnych - 20-30 g. Wielkość strat masy w procesie preparatyki wstępnej zależy od stopnia rozłożenia próbki. W praktyce laboratoryjnej obserwowano niejednokrotnie przypadki całkowitego rozpuszczenia się próbki nawet przy znacznie mniej intensywnym niż normalnie traktowaniu odczynnikami chemicznymi. Trzeba podkreślić, że stosowane niekiedy w praktyce datowania radiowęglowego na zwykłym poziomie dokładności "ulgowe" traktowanie próbki w celu uniknięcia nadmiernych strat materiału jest niedopuszczalne przy datowaniu w standardzie o podwyższonej precyzji.

### 6.3. Aparatura do spalania próbek, oczyszczania $\text{CO}_2$ i wypełniania licznika proporcjonalnego

Uzyskanie gazu o wysokim, powtarzalnym stopniu czystości jest jednym z głównych problemów technicznych w datowaniach radiowęglowych przy użyciu liczników proporcjonalnych (por. punkt 4.3.1 i 4.3.2). Wpływ czystości gazu na pracę licznika L2 w Laboratorium  $^{14}\text{C}$  w Gliwicach będzie szczegółowo omówiony w punktach 6.5, 6.6.2 i 6.6.3. W tym miejscu trzeba jednak podkreślić, że efektywność oczyszczania  $\text{CO}_2$  maleje wraz z rosnącą ilością oczyszczanego gazu. Również wymagania licznika proporcjonalnego co do czystości  $\text{CO}_2$  rosną ze wzrostem jego rozmiarów i ciśnienia gazu roboczego (np. Zastawny, 1972; Brenninkmeijer, Mook, 1979). Pogorszenie długookresowej stabilności warunków pomiaru, obserwowane po przejściu z eksploatacji licznika L1 przy ciśnieniu 1 atm na ciśnienie 2 atm (por. Pazdur, Walanus, 1980; Lubczyński, 1983) jest prawdopodobnie wynikiem nałożenia się zmniejszonej efektywności oczyszczania, jak i zwiększonych wymagań licznika. W systemie do datowania o podwyższonej precyzji, wobec konieczności stosowania dużych ilości gazu i dużego licznika, wymagania co do efektywności aparatury do oczyszczania  $\text{CO}_2$  są szczególnie wysokie.

Dla celów datowań o podwyższonej precyzji w Laboratorium  $^{14}\text{C}$  w Gliwicach autor zbudował oddzielną aparaturę próżniową do spalania próbek, oczyszczania  $\text{CO}_2$  i wypełniania licznika proporcjonalnego. W budowie aparatury wykorzystano doświadczenia zebrane przy eksploatacji układu istniejącego od roku 1981, wykorzystywanego w datowaniach na zwykłym poziomie dokładności (A. Pazdur et al., 1986; A. Pazdur, M.F. Pazdur, 1986). Tak samo jak w istniejącej wcześniejszej aparaturze, spalanie



odbywa się w rurze kwarcowej w strumieniu tlenu, a istotnymi częściami składowymi aparatury są: piec z  $\text{CuO}$  (temp. ok. 1000K), płuczki z  $\text{KMnO}_4$ , wymrażarki pary wodnej (temp. ok. 200K), kolumna wychytująca drobiny pyłu, 4 piece z  $\text{Cu}$  i  $\text{Ag}$  (temp. ok. 700K) oraz wymrażarki  $\text{CO}_2$  (temp. 77K). Po każdorazowym przejściu  $\text{CO}_2$  przez układ pieców z  $\text{Cu}$  i  $\text{Ag}$  piece odpompowuje się przez kilka godzin przy ciśnieniu rzędu  $10^{-3}$  hPa. Ze względów bezpieczeństwa nie prowadzi się oczyszczania  $\text{Cu}$  w piecach w strumieniu wodoru, jak to jest praktykowane w wielu laboratoriach (np. de Jong, 1981; Freundlich, inf. ustna). Istotną modyfikacją w nowej aparaturze jest rozdzielenie jej na część wejściową o niskiej próżni, w której zminimalizowano liczbę połączeń węzami polietylenowymi, i zasadniczą, wykonaną wyłącznie ze szkła. Ponadto, zaprojektowano szczególnie krótkie połączenia między piecami z  $\text{Cu}$  i  $\text{Ag}$  a pompami próżniowymi. Wydaje się, że obie te modyfikacje skutecznie zapobiegają kumulowaniu się zanieczyszczeń w piecach i na ściankach aparatury, co przy starannej obsłudze umożliwi otrzymywanie gazów o powtarzalnej, wysokiej czystości. Lepsza efektywność pompowania zmniejsza też prawdopodobieństwo wystąpienia efektu pamięci tj. domieszki  $\text{CO}_2$  pochodzącego z poprzednich próbek. Istotnym rozwiązaniem, pozwalającym na uzyskiwanie gazów o lepszej czystości, jest chyba używanie aparatury wyłącznie do obróbki materiałów przeznaczonych do pomiarów o podwyższonej precyzji, tj. drewna i węgla drzewnych. Jedynymi wyjątkami od tej zasady są próbki wzorca (kwas szczawiowy) i tła (węgiel kamienny). Dzięki temu uniknięto silnego zanieczyszczenia aparatury, nieuniknionego po spalaniu próbek gyttji, kości czy niektórych gleb, co obserwuje się w układzie próżniowym stosowanym w normalnych datowaniach geologicznych. W okresie ponad 2.5 roku od czasu rozpoczęcia pomiarów o podwyższonej dokładności do spalania próbek używano tlenu pochodzącego cały czas z jednej butli, co zmniejsza praktycznie do zera możliwość zafałszowania wieku próbki wskutek domieszki ewentualnie znajdującego się w tlenie dwutlenku węgla.

W celu uniknięcia zafałszowania wyniku datowania wskutek zanieczyszczenia próbki izotopem  $^{222}\text{Rn}$ , po zakończeniu spalania przechowuje się ją przed pomiarem w jednym z 20 rezerwuarów szklanych przez okres co najmniej trzech tygodni (por. punkt 4.3.1). Zbudowany przez autora dla celów pomiarów o podwyższonej dokładności układ rezerwuarów jest na stałe połączony z aparaturą do spalania i oczyszczania  $\text{CO}_2$ . Przed wprowadzeniem  $\text{CO}_2$  do licznika pobiera się niewielką ilość gazu do pomiaru współczynnika  $\delta^{13}\text{C}$ .

Układ do wypełniania licznika L2, złożony ze szklanego zbiornika o objętości ok.  $10 \text{ dm}^3$ , manometru rtęciowego i pompy próżniowej zainstalowany został w bezpośredniej bliskości licznika. Pozwoliło to na bardziej skuteczne odpompowanie licznika przy zmianie gazu (przed wprowadzeniem nowej próbki licznik jest odpompowywany przez kilka godzin przy ciśnieniu ok.  $10^{-3}$  hPa). Dzięki zainstalowaniu układu w pomieszczeniu

piwnicznym, gdzie zmiany temperatury są niewielkie i powolne, można było zrezygnować z dodatkowego stabilizowania temperatury zbiornika dozującego, wprowadzając poprawkę na rozszerzalność termiczną CO<sub>2</sub>, rtęci i manometru, której wielkość ustala się na podstawie pomiaru temperatury z dokładnością do 0.1K. Ciśnienie gazu mierzy się w łącznej objętości zbiornika szklanego i licznika. Ciśnienie robocze CO<sub>2</sub> w liczniku wynosi ok. 2070 hPa, i może się zmieniać od próbki do próbki w granicach  $\pm 1.5\%$ . Ponieważ w pomiarach radiowęglowych istotna jest jedynie znajomość względnej ilości gazu (w stosunku do wzorca), w praktyce jako miary ilości gazu używa się bezpośrednio różnicy poziomów rtęci w ramionach manometru, normalizowanej do temperatury 22°C (ok. 295K) według wzoru:

$$h_n = h / (1 + 0.00355 \cdot (t_{ot} - 22)) \quad (6.1)$$

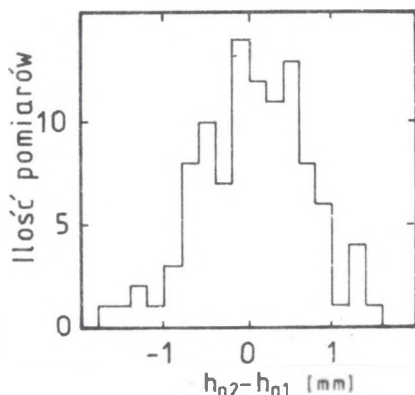
gdzie:

$h$  i  $h_n$  oznaczają odpowiednio różnicę poziomów odczytaną i znormalizowaną, a  $t_{ot}$  jest temperaturą wyrażoną w °C.

Przy normalizacji ciśnienia gazu do stałej temperatury CO<sub>2</sub> traktuje się jak gaz doskonały. Takie podejście jest uproszczone w stosunku do stosowanego np. w Laboratorium w Groningen, gdzie CO<sub>2</sub> traktuje się jak gaz Van der Waalsa (Grootes, 1977). Wydaje się jednak, że w sytuacji gdy znajomość bezwzględnej ilości CO<sub>2</sub> nie jest istotna, a chodzi jedynie o uwzględnienie wahań ciśnienia dla niewielkich odchyłek temperatury ( $\pm 2K$ ), błąd wynikający ze stosowania równania stanu gazu doskonałego jest niezbyt duży. Szybkość zliczeń dla standardu aktywności współczesnej biosfery normalizowana jest do ilości gazu odpowiadającej wartości  $h_n = 440$  mm. Ilość gazu jest mierzona dla każdej próbki przy jej wprowadzaniu i wyprowadzaniu z licznika ( $h_{n1}$  i  $h_{n2}$ ), a różnica wyników jest miarą błędu określenia ilości gazu. Błąd ilości gazu oblicza się według zależności:

$$\Delta h_n = \max \left[ \frac{|h_{n1} - h_{n2}|}{2}, 0.2 \right] \text{ [mm]}. \quad (6.2)$$

Na rysunku 18 przedstawiono histogram różnic  $h_{n1} - h_{n2}$  w ciągu całego okresu eksploatacji układu dozującego. Z histogramu wynika, że średni błąd pomiaru ilości gazu wynosi 0.31 mm, tj. ok. 0.7%. Wynik ten potwierdza, że traktowanie CO<sub>2</sub> jak gazu doskonałego jest przy wymaganej precyzji pomiaru aktywności <sup>14</sup>C -3-5%, zupełnie wystarczające. Fakt, że ilość gazu zmierzona przy wyprowadzaniu gazu z licznika jest średnio o 0.06 mm większa od zmierzonej przed jego wprowadzeniem może być wynikiem niecałkowitego ustalenia się temperatury, gdyż ciśnienie CO<sub>2</sub> przy wprowadzaniu mierzy się bezpośrednio po jego rozmrożeniu od temperatury ciekłego azotu. W czasie 2.5-letniego okresu eksploatacji układu nie stwierdzono zmian objętości zbiornika dozującego ( $\Delta V/V < 0.5\%$ ).



Rys. 18. Histogram różnic ilości  $\text{CO}_2$  określanych przy wyprowadzaniu i wprowadzaniu gazu do licznika L2

Fig. 18. Histogram of the differences of amount of  $\text{CO}_2$  determined by putting gas in and out from the counter L2

#### 6.4. Licznik proporcjonalny i aparatura elektroniczna

Licznik L2, zbudowany przez A. Zastawnego i zmodernizowany przez A. Pazdur i A. Walanusa posiada miedzianą katodą o promieniu  $r_k = 5\text{cm}$ , a anodę stanowi drut wolframowy o promieniu  $r_a = 25\mu\text{m}$ . Denka licznika wykonane są z żywicy epoksydowej. Licznik umieszczony jest w pozycji poziomej, wewnątrz pierścieniowego licznika Geigera - Mullera z umieszczonymi na przemian 24 nićmi anodowymi i katodowymi. Między licznikiem głównym a licznikiem osłonowym znajduje się warstwa "starego" ołowiu o grubości 5cm, a zewnętrzną osłonę materiałową stanowią ołów, żelazo i strop betonowy. Szczegóły konstrukcyjne licznika zostały opisane w publikacji Goslara *et al.* (1989b).

Aparatura elektroniczna do rejestracji impulsów zbudowana jest w systemie CAMAC (Bluszcz, Walanus, 1980; Walanus, Bluszcz, 1986). Kasetę CAMAC podłączona jest do mikrokomputera (Walanus, 1986), który steruje pracą kasety (Walanus, 1987, nieopubl.) Aparatura rejestruje impulsy z licznika proporcjonalnego w antykoincydencji z impulsami z licznika osłony - w tzw. kanale U, impulsy z licznika głównego w koincydencji z osłoną - w tzw. kanale L, oraz koincydencje impulsów z dwóch połówek licznika osłony w kanale N. W kanale U rejestrowane są impulsy o amplitudzie przekraczającej 5mV. Impulsy w koincydencji z osłoną są faktycznie rejestrowane w dwóch oddzielnych kanałach amplitudowych: w kanale  $L_1$

impulsy o amplitudach z zakresu 5-240mV, a w kanale  $L_2$  impulsy o amplitudach większych od 240mV. Okresowa kontrola wykazuje bardzo dobrą stabilność obu progów dyskryminacji. W oddzielnym kanale (t) rejestrowane są impulsy z generatora zegarowego. Dla wyeliminowania problemu czasu martwego oraz uniknięcia rejestracji impulsów wielokrotnych zastosowano bramkowanie impulsów we wszystkich kanałach na 2ms i na 10ms każdorazowo po zarejestrowaniu impulsu odpowiednio z osłony geigerowskiej i z licznika głównego. Bramkowanie następuje również po zarejestrowaniu zakłócenia elektromagnetycznego przez antenę rozciągniętą w pobliżu licznika i aparatury elektronicznej.

Stan przeliczników CAMAC, rejestrujących impulsy w kanałach U,  $L_1$ ,  $L_2$ , N i t, jest odczytywany co ok. 20 minut przez mikrokomputer. Mikrokomputer odrzuca pomiary cząstkowe o odstających wartościach U, oraz oblicza statystykę  $w(U)$ , której wartość jest miarą stabilności pracy licznika w ciągu pomiaru całodobowego (por. Walanus, 1983). Wyniki pomiaru całodobowego odczytywane są z ekranu mikrokomputera w formie następujących liczb: U [cpm],  $L = L_1 + L_2$  [cpm], N [cpm], k, C, t [min] i  $w(U)$ , gdzie U, L i N są szybkościami zliczeń w odpowiednich kanałach, a wartości k i C mają związek z metodą ustalania punktu pracy i kontroli wydajności detekcji licznika. Opisany system rejestracji jest identyczny dla wszystkich pracujących zestawów licznikowych.

#### 6.5. Metoda ustalania punktu pracy i kontroli wydajności detekcji licznika proporcjonalnego

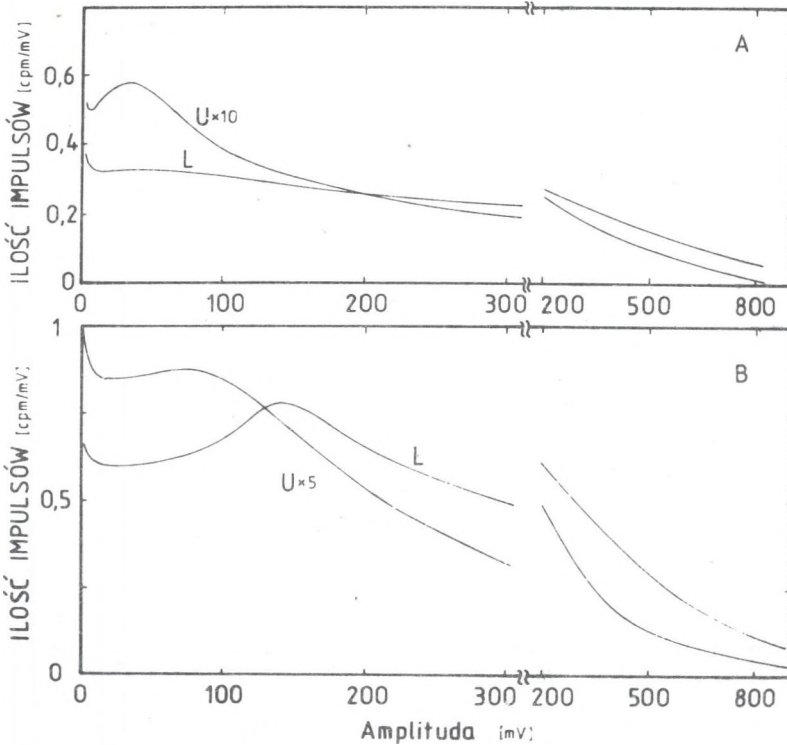
Zapewnienie stałej wydajności detekcji licznika proporcjonalnego jest szczególnie utrudnione ze względu na zmieniającą się od próbki do próbki czystość i ilość gazu wypełniającego licznik oraz ciągły charakter widma energetycznego promieniowania  $\beta$  izotopu  $^{14}\text{C}$ . Zapewnienie stałej wydajności detekcji wiąże się z problemem odpowiedniego dobrania i stabilizacji punktu pracy licznika, tj. wysokiego napięcia zasilającego licznik. W gliwickim Laboratorium  $^{14}\text{C}$  napięcie pracy licznika dobierane jest tak, aby stosunek szybkości zliczeń w kanałach  $L_1$  i  $L_2$  był stały. W praktyce środkowy próg dyskryminacji (240mV) dobrano tak, by wartość  $k = L_2/L_1$  była w środku plateau licznika równa jedności. Impulsy w kanałach  $L_1$  i  $L_2$  powstają pod działaniem składowej mionowej promieniowania kosmicznego. U podstaw metody ustalania punktu pracy legło przeświadczenie, że przy stałych parametrach fizycznych licznika kształt widma amplitudowego impulsów pochodzących od mionów zależy wyłącznie od rozkładu kierunków przelotu mionów i jest stały w granicach fluktuacji statystycznych (Zastawny et al., 1974). W przypadku wprowadzenia do  $\text{CO}_2$  domieszki zmieniającej wzmocnienie gazowe, widma amplitud impulsów w kanałach L i U ulegną zważeniu lub rozciągnięciu w tym samym stopniu, przy nie zmienionym

wysokim napięciu. Dopasowanie wysokiego napięcia tak, aby wartość  $k$  była taka sama, jak przed wprowadzeniem domieszki jest w takim przypadku równoważne powrotowi do pierwotnego widma amplitudowego impulsów w obu kanałach. W efekcie, wydajność detekcji licznika (impulsy  $>5mV$ ) nie zmienia się. Automatyyczną regulację wysokiego napięcia zapewnia układ zbudowany przez A. Walanusa i A. Wybrańca (1985, 1986). Niewielka bezwładność układu powoduje, że w praktyce wartości  $k$  dla pomiarów całodobowych zawierają się w granicach od 0.99 do 1.01. Wartość  $k$  jest bardzo czuła na zmiany wysokiego napięcia. Z charakterystyk napięciowych licznika L2 wynika, że zmianie  $k$  o 1% odpowiada zmiana szybkości zliczeń dla wzorca o ok. 0.3%.

W przypadku zanieczyszczenia  $CO_2$  gazem elektrycznym część elektronów pierwotnych wytworzonych przez rejestrowaną cząstkę w procesie jonizacji pierwotnej jest wychwytywana przez cząsteczki gazu w czasie dryfu do obszaru wzmocnienia gazowego. Prawdopodobieństwo wychwycenia dryfującego elektronu zależy od odległości miejsca jonizacji pierwotnej od anody licznika. W efekcie, wskutek działania domieszki gazu elektrycznego, widma impulsów U i L ulegają zdeformowaniu i rozmyciu w kierunku mniejszych amplitud. W takim przypadku regulacja wysokiego napięcia w celu utrzymania stałej wartości  $k$  nie zapewnia stabilizacji wydajności detekcji w kanałach U i L. W związku z tym wprowadzona została bardziej bezpośrednia metoda kontroli wydajności detekcji, polegająca na sprawdzaniu szybkości zliczeń w kanale L. Szybkość ta powinna zależeć od wydajności detekcji licznika i od natężenia składowej mionowej promieniowania kosmicznego. Zakładając, że szybkość zliczeń koincydencji między dwiema częściami osłony geigerowskiej (N) jest proporcjonalna do natężenia składowej mionowej otrzymujemy, że stosunek  $C = L/N$  zależy wyłącznie od wydajności detekcji licznika proporcjonalnego (Pazdur et al., 1978; Mościcki, 1979). W Laboratorium  $^{14}C$  w Gliwicach parametr C używany jest do kontroli czystości gazu oraz w przypadku niewielkiego zanieczyszczenia, do korekty liczby zliczeń tła i wzorca dla wszystkich liczników proporcjonalnych (Pazdur et al., 1978; Lubczyński et al., 1986).

Ze stosowaniem parametru C do kontroli wydajności detekcji związanych jest kilka problemów:

1. Wartość C jest w istocie miernikiem wydajności detekcji mionów promieniowania kosmicznego. Użycie jej jako miary wydajności detekcji promieniowania  $\beta$  jest zupełnie poprawne, gdy widma amplitudowe impulsów w kanałach U i L są identyczne. Widma impulsów w obu kanałach były zbliżone w przypadku licznika L1 pracującego przy ciśnieniu 1 atm (rys. 19A), jednak dla licznika L2 przy ciśnieniu 2 atm, pracującego w pozycji poziomej różnica widm jest znaczna (rys. 19B). Trzeba pamiętać, że nawet gdy kształty widm w obu kanałach są zbliżone przy wypełnieniu czystym  $CO_2$ , to w przypadku domieszki gazu elektrycznego zmiana kształtu widm w kanałach U i L może być różna.



Rys. 19. Widma amplitud impulsów z liczników proporcjonalnych: A) licznika L1, pracującego w pozycji pionowej przy ciśnieniu CO<sub>2</sub> ok. 1 atm (Zastawny et al., 1984); B) licznika L2, pracującego w pozycji poziomej przy ciśnieniu CO<sub>2</sub> ok. 2 atm. U i L oznaczają szybkości zliczeń antykoincydencji i koincydencji z licznikiem osłonowym

Fig. 19. Pulse amplitude spectra of proportional counters: A) counter L1, in horizontal position, with the CO<sub>2</sub> pressure about 1 atm (Zastawny et al., 1984); B) counter L2, in vertical position, with the CO<sub>2</sub> pressure about 2 atm. U and L are the counting rates of anticoincidence and coincidence with the guard counter

2. Użycie liczby koincydencji N jako miary natężenia składowej mionowej promieniowania kosmicznego jest słuszne w zasadzie tylko w przypadku osłony licznika L1, której dwie części są oddzielone warstwą żelaza o znacznej grubości. Dla pozostałych liczników N jest liczbą koincydencji impulsów pochodzących z dwóch części tego samego wieloelektrodowego licznika osłony, tak więc impulsy koincydencji mogą tu powstawać również przy przejściu kwantów promieniowania  $\gamma$ , wskutek przenoszenia wyładowania z jednej części licznika do drugiej. Ponadto wykalibrowanie licznika ze względu na wydajność detekcji przy zastosowaniu parametru C wymaga bardzo dobrej stabilności pracy osłony. Wieloletnie doświadczenie wskazuje, że

najlepszą stabilnością charakteryzuje się osłona licznika L1, podczas gdy pogarszanie się jakości wypełnienia osłony licznika L2 zachodzi stosunkowo szybko i jej napięcie zasilające musi być często korygowane.

3. Dokładność kontroli wydajności detekcji jest w istotnym stopniu ograniczona przez fluktuacje statystyczne, jakim podlegają szybkości zliczeń L i N.

4. Przy wprowadzaniu metody ustalania punktu pracy jak i kontroli wydajności detekcji przyjęto milcząco założenie, że kształt widma energetycznego składowej mionowej jest stały w czasie, a zmienia się ulega jedynie natężenie mionów. Faktycznie niewiele wiadomo na temat stabilności kształtu widma energetycznego mionów. Wydaje się, że jedyną dostępną miarą jakości stosowanych metod jest doświadczalnie obserwowana długookresowa stabilność szybkości zliczeń tła i wzorca aktywności  $^{14}\text{C}$ .

#### 6.6. Kalibracja zestawu licznika L2

W przypadku idealnej stabilności warunków pracy aparatury kalibracja mogłaby się sprowadzać do wykonania odpowiednio długich jednorazowych pomiarów szybkości zliczeń tła i wzorca aktywności  $^{14}\text{C}$ . Fluktuacje warunków pomiaru stwarzają jednak konieczność częstszego wykonywania krótszych pomiarów. W systemie do datowania o podwyższonej dokładności założono możliwość używania szybkości zliczeń tła i wzorca wyznaczonych na podstawie wielu pomiarów wykonanych w ciągu długiego okresu czasu. Jest to możliwe przy stosowaniu kontroli warunków pracy aparatury na tyle skutecznej, że rozrzut szybkości zliczeń tła i wzorca, znormalizowanych do warunków standardowych, niewiele przewyższa rozrzut wynikający ze statystyki zliczeń. Celem kalibracji zestawu L2 było więc określenie szybkości zliczeń tła i wzorca w warunkach standardowych oraz wyznaczenie poprawek związanych z niewielkimi zmianami warunków pomiaru.

Zasadniczą kalibrację przeprowadzono w okresie od listopada 1986 r. do marca 1988 r. W tym czasie wykonano 10 pomiarów tła (łącznie czas trwania - 27 dni) i 12 pomiarów standardu (52 dni). W czasie od grudnia 1986 do stycznia 1988 prowadzono zasadnicze pomiary aktywności  $^{14}\text{C}$  w próbkach rocznych przyrostów pnia dębu z Lublinka. Po zakończeniu serii pomiarów dla dębu z Lublinka, od stycznia do marca 1988 r. wykonano kilkanaście pomiarów z  $\text{CO}_2$  o gorszej czystości. W drugim okresie eksploatacji, od marca 1988 r. do marca 1989 r., prowadzono datowania archeologiczne o podwyższonej dokładności. W tym okresie wykonano też 7 pomiarów szybkości zliczeń standardu (łącznie 28 dni) i 7 (39 dni) pomiarów tła. Ponadto wykonano datowania próbek otrzymanych w ramach programu kontroli międzylaboratoryjnej ICS (Scott *et al.*, 1987; por. punkt 4.4), w tym czterech próbek drewna o wieku określonym dendrochronologicznie przez Laboratorium w Belfaście (Scott, inf. ustna). Przedstawiony w niniejszym opracowaniu opis problematyki związanej z

kalibracją zestawu licznika L2 jest bardzo skrócony, zaś więcej szczegółów zostało zawartych w pracy doktorskiej T. Goslara (1989).

Kontrolowane parametry aparatury pomiarowej były następujące:

1. Natężenie składowej przenikliwej promieniowania kosmicznego; jako detektora używano tu osłony licznika L1 (por. punkt 6.5).

2. Parametr C, będący miarą wydajności detekcji mionów przez licznik proporcjonalny. W zestawie do datowania o podwyższonej dokładności zastosowano odmienny w stosunku do podanego w punkcie 6.5, bardziej poprawny algorytm obliczania wartości C.

3. Napięcie zasilające licznik proporcjonalny. Napięcie jest regulowane automatycznie w celu utrzymania jednakowej szybkości zliczeń pochodzących od mionów impulsów o amplitudach większych i mniejszych od 240 mV (por. punkt 6.5). W przypadku wypełnienia licznika gazem o gorszej czystości, regulator automatycznie podnosi napięcie zasilające licznik. Wartość tego napięcia powinna więc dawać przybliżoną informację o czystości gazu (i wydajności detekcji). W wyniku przeprowadzonej kalibracji oraz rozważań teoretycznych określono zależność między wartością tego napięcia, znormalizowaną do stałej ilości gazu w liczniku, a wartością parametru C. Stwierdzono również występowanie efektu "pamięci" licznika, objawiającego się w zależności napięcia pracy licznika w danym pomiarze od czystości poprzednich wypełnień licznika. Stwierdzono również, że długookresowe zmiany napięcia pracy, związane z efektem pamięci, są skorelowane ze zmianami szybkości zliczeń standardu.

4. Ilość gazu w liczniku. Zmiana ilości gazu wypełniającego licznik powoduje nie tylko proporcjonalną zmianę szybkości zliczeń standardu, lecz również zmianę wydajności detekcji licznika.

#### 6.6.1. Tło zestawu licznika L2

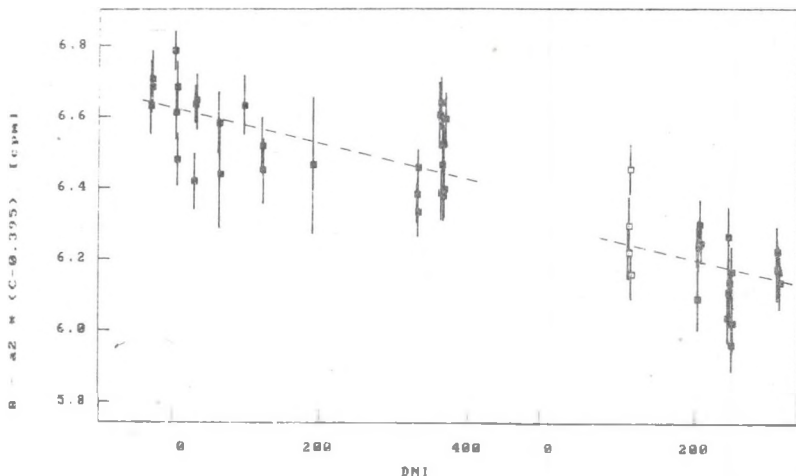
Przy określeniu rzeczywistej wartości tła uwzględniono jego zależność od ilości gazu w liczniku, parametru C charakteryzującego wydajność detekcji oraz od natężenia strumienia mionów wyrażanego przez szybkość zliczeń N. W wyniku kalibracji ustalono, że szybkość zliczeń tła w danym pomiarze można obliczyć zgodnie ze wzorem:

$$B = B_0 + a_2 \cdot (C - 0.395) + a_3 \cdot (N - 130) + a_4 \cdot (t - \bar{t}), \quad (6.3)$$

Ostatni składnik w wyrażeniu (6.3) miał uwzględniać spadek szybkości zliczeń tła po gwałtownym wzroście spowodowanym awarią w Czernobylu (Pazdur, Zastawny, 1987). Założono, że w odcinkach czasu rzędu roku spadek ten można uważać za liniowy. Otrzymane wartości współczynników są następujące:  $a_2 = 13 \text{ cpm}$ ,  $a_3 = (2 \pm 1) \cdot 10^{-2} \text{ cpm/cpm}$  i  $a_4 = -5 \cdot 10^{-4} \text{ cpm/dzień}$ , zaś wartość  $B_0$  w pierwszym i drugim okresie kalibracji wynosiła odpowiednio  $B_{01} = 6.552 \pm 0.025$  i  $B_{02} = 6.155 \pm 0.026$ . Wyniki jednodniowych pomiarów szybkości zliczeń tła, znormalizowanych do  $C = 0.395$ , przedstawiono na rys. 20. Średni błąd jednodniowego pomiaru szybkości zliczeń tła jest w pierwszym i drugim



okresie kalibracji odpowiednio ok. 1.35 i 1.38 razy większy od błędu poissonowskiego.

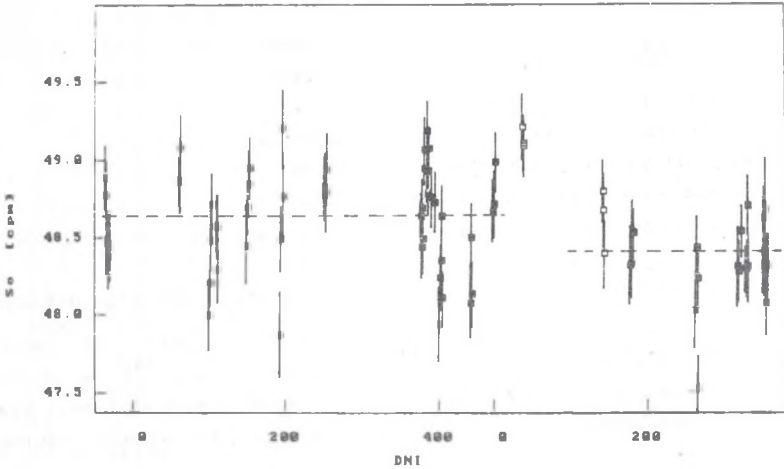


Rys. 20. Wyniki jednodobowych pomiarów tła licznika L2, unormowane do stałej wartości parametru C, w dwóch przedziałach kalibracji. Kwadraty niewypełnione oznaczają pomiary, dla których wartość parametru C wyznaczono na podstawie znajomości napięcia pracy licznika. Zaznaczone proste dane są równaniami:  $B_1 = 6.552 - 5 \cdot 10^{-4} \cdot (t - 171)$  [cpm] i  $B_2 = 6.155 - 4.5 \cdot 10^{-4} \cdot (t - 251)$  [cpm], gdzie t oznacza czas od początku okresu kalibracji, w dniach

Fig. 20. Results of single-day measurements of background of counter L2, normalized to the constant value of parameter C, in two calibration periods. Open squares: measurements with the C value determined basing on counter's high voltage. Straight lines are given by following equations:  $B_1 = 6.552 - 5 \cdot 10^{-4} \cdot (t - 171)$  [cpm] and  $B_2 = 6.155 - 4.5 \cdot 10^{-4} \cdot (t - 251)$  [cpm], where t denotes time from the beginning of calibration period, in days

### 6.6.2. Szybkość zliczeń dla wzorca aktywności współczesnej biosfery

Wydajność detekcji promieniowania  $\beta$  izotopu  $^{14}\text{C}$  w liczniku proporcjonalnym L2 bez wątplenia powinna być związana z wydajnością detekcji mionów promieniowania kosmicznego, a więc z wartością parametru C. Szybkość zliczeń standardu powinna zależeć również od ilości gazu wypełniającego licznik. Pomijając oczywistą zależność proporcjonalną, dodatkowy wpływ zmian ilości gazu na zmianę szybkości zliczeń standardu jest spowodowany faktem, że wzmocnienie gazowe licznika ustalane jest na podstawie widma amplitudowego impulsów pochodzących od mionów, a jonizacja właściwa zależy od gęstości gazu (por. punkt 6.5). Analiza długookresowych zmian szybkości zliczeń standardu wykazuje również, że zmiany te są skorelowane z długookresowymi zmianami napięcia licznika.



Rys. 21. Wyniki jednodobowych pomiarów szybkości zliczeń standardu licznika L2, unormowane ze względu na zmiany parametru C, ilości gazu wypełniającego licznik i długookresowy trend zmian napięcia licznika. Wyniki przedstawiono dla dwóch okresów kalibracji. Kwadraty niewypełnione oznaczają pomiary, dla których wartość parametru C wyznaczono na podstawie znajomości napięcia pracy licznika. Zaznaczone proste dane są równaniami:  $S_{01}=48.65$  cpm i  $S_{02}=48.43$  cpm

Fig. 21. Results of single-day measurements of standard counting rates of counter L2, normalized to the constant value of parameter C, amount of filling gas and long-term changes of counter's high voltage. The results are presented for two calibration periods. Open squares represent measurements with the C value determined basing on counter's high voltage. Straight lines denote values  $S_{01}=48.65$  cpm and  $S_{02}=48.43$  cpm

Związek między zmianami szybkości zliczeń standardu a długookresowymi i krótkookresowymi zmianami parametru C, zmianami ilości gazu w liczniku oraz długookresowymi zmianami napięcia licznika badano na podstawie pomiarów dla próbek standardowych (Oxalic Acid NBS oraz Roszków 487-496 i Roszków 707-716, por. punkt 5.3) w obu okresach kalibracji. Stwierdzono, że szybkość zliczeń standardu w danym pomiarze można przedstawić wzorem:

$$S = \left( S_0 + a5 \cdot (C - 0.395) + a6 \cdot (h_n - 440) + a7 \cdot \langle U \rangle \right) \cdot \frac{h_n}{440} \cdot \left( 1 + \frac{2(\delta - \delta_0)}{1000} \right), \quad (6.4)$$

gdzie:  
 $\langle U \rangle$  oznacza wartość napięcia odpowiadającą trendowi długookresowemu.

Wartości współczynników są następujące:  $a_5=85 \pm 20$  cpm,  $a_6=(-1.2 \pm 1.0) \cdot 10^{-2}$  cpm/mm i  $a_7=(-1.7 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$  cpm/V. Ze względu na frakcjonowanie izotopowe szybkość zliczeń dla wzorca Oxalic Acid NBS normalizowano do wartości  $\delta_o = -19\%$ , a dla pozostałych próbek do wartości  $\delta_o = -25\%$ . Wszystkie pomiary współczynnika  $\delta^{13}C$  były wykonane w Instytucie Fizyki UMCS w Lublinie przez dr R. Awsiuka. Wyniki jednodniowych pomiarów szybkości zliczeń standardu przedstawiono na rys. 21. Średnie wartości  $S_o$  w obu okresach kalibracji wynoszą odpowiednio  $S_{o1}=(48.65 \pm 0.05)$  cpm oraz  $S_{o2}=(48.43 \pm 0.05)$  cpm. Wyniki otrzymane na podstawie pomiarów dla trzech rodzajów wzorców są nieodróżnialne. Różnica wartości  $S_o$  dla obu okresów kalibracji jest niewielka i odpowiada różnicy wieku radiowęglowego  $\approx 35$  lat.

Wydaje się, że dla obu okresów należy stosować oddzielną wartość  $S_o$ .

### 6.6.3. Obliczanie błędu wieku radiowęglowego. Rzeczywisty błąd datowania

Konwencjonalny wiek radiowęglowy związany jest ze względną aktywnością  $^{14}C$  w próbce zależnością (1.4). Aktywność  $^{14}C$  w próbce w stosunku do aktywności standardu można, na podstawie jednodniowego pomiaru szybkości zliczeń antykoincydencji  $U_i$  dla danej próbki, wyrazić wzorem:

$$Z_i = \left( \frac{A_s}{A_{st}} \right)_i = \frac{U_i - B_i}{S_i} \quad (6.5)$$

gdzie:

$B_i$  i  $S_i$  są jednodniowymi szybkościami zliczeń tła i standardu, obliczonymi według wzorów (6.3) i (6.4), przy przyjęciu odpowiednich wartości stałych  $B_o$  i  $S_o$  oraz aktualnych wartości  $C_i$ ,  $t_j$ ,  $h_n$ ,  $\langle U \rangle$  i  $\delta$ . Dla pomiaru kilkudniowego obliczano średnią ważoną z wyników jednodniowych, używając czasu jako wagi. Błąd aktywności obliczano na podstawie odchylenia standardowego średniej z wyników jednodniowych ( $S_z$ ), uwzględniając dodatkowo błędy wartości stałych  $B_o$  i  $S_o$  oraz błędy wprowadzonych poprawek. Pełne wyrażenie określające błąd aktywności próbki jest następujące:

$$\Delta \bar{Z} = \sqrt{\left( \frac{S_z}{\bar{Z}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta S_o}{S_o} \right)^2 + \left( \frac{\Delta h_n}{h_n} \right)^2 + \left( \frac{\Delta B_o}{U - B} \right)^2 + \left( \frac{2 \cdot \Delta \delta}{1000} \right)^2 + \frac{1}{(U - B)^2} \left[ \Delta a_3 \cdot (\bar{N} - N_o) \right]^2 + \frac{1}{S_o^2} \left\{ \left[ \Delta a_6 \cdot (h_n - h_{n_o}) \right]^2 + \left[ \Delta a_5 \cdot (\bar{C} - C_o) \right]^2 + \left[ \Delta a_7 \cdot (\langle U \rangle_i - \langle U \rangle_o) \right]^2 + \left[ \Delta a_5 \cdot \Delta C \right]^2 \right\}} \quad (6.7)$$

gdzie:

$h_{n_o}$ ,  $C_o$  i  $\langle U \rangle_o$  oznaczają średnie wartości odpowiednich parametrów dla danego okresu kalibracji. W przypadku gdy odchylenie standardowe

jednodniowego wyniku było mniejsze od błędu wynikającego ze statystyki zliczeń, jako wartość  $\bar{S}_z$  przyjmowano błąd poissonowski. We wzorze (6.7) pominięto kilka nieznaczących składników związanych z błędami poprawek do szybkości zliczeń tła i standardu.

Do oszacowania wielkości rzeczywistego błędu datowania (por. punkt 4.4) użyto pomiarów próbek wzorcowych w obu okresach kalibracji, wyników dwu- lub kilkakrotnie powtarzanych datowań próbek drewna z pnia dębu z Lublinka oraz próbek drewna o znanym wieku dendrochronologicznym, otrzymanych w ramach programu kontroli międzylaboratoryjnej ICS (por. wstęp do punktu 6.6). Dla próbek wzorcowych rozrzut wyników jednodniowych w pierwszym okresie kalibracji jest ok. 1.6 razy większy od obliczonego na podstawie jedynie poissonowskiego błędu szybkości zliczeń  $U$ , i odpowiada błędowi wieku ok. 50 lat. W drugim okresie rozrzut wyników jednodniowych jest ok. 1.2 razy większy od obliczonego na podstawie błędu poissonowskiego i odpowiada błędowi wieku ok. 40 lat.

Obliczone według wzoru (6.7) błędy wieków próbek drewna z dębu z Lublinka ( $T \approx 9000$  BP) zawierają się w zakresie  $30 \pm 50$  lat, podczas gdy błąd rzeczywisty jest ok. 1.1 razy większy. Średni stosunek błędu obliczonego do poissonowskiego wynosi ok. 1.4. Jako miarę stosunku błędu rzeczywistego do obliczonego przyjęto wartość " $\Delta$ " zdefiniowaną wzorem:

$$\Delta = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n \left( \frac{(T_{1j} - T_{2j})^2}{(\Delta T_{1j})^2 + (\Delta T_{2j})^2} \right)}{n}} \quad (6.8)$$

gdzie:

$T_{1j}$  i  $T_{2j}$  oznaczają wyniki dwukrotnego datowania  $j$ -tej próbki a  $n$  jest liczbą par próbek.

Tabela 1

Wyniki pomiarów radiowęglowych próbek drewna o znanym wieku dendrochronologicznym. Wiek dendrochronologiczny próbek ICS 11U i ICS 11R jest identyczny

Próbka	Numer lab.	Wiek zmierzony BP	Wiek przewidywany BP
ICS 11U	Gd-3410	2170±35	2200±10
ICS 11T	Gd-3411	180±25	115±10
ICS 11R	Gd-3412	2240±40	2200±10
ICS 11G	Gd-3413	280±35	305±5

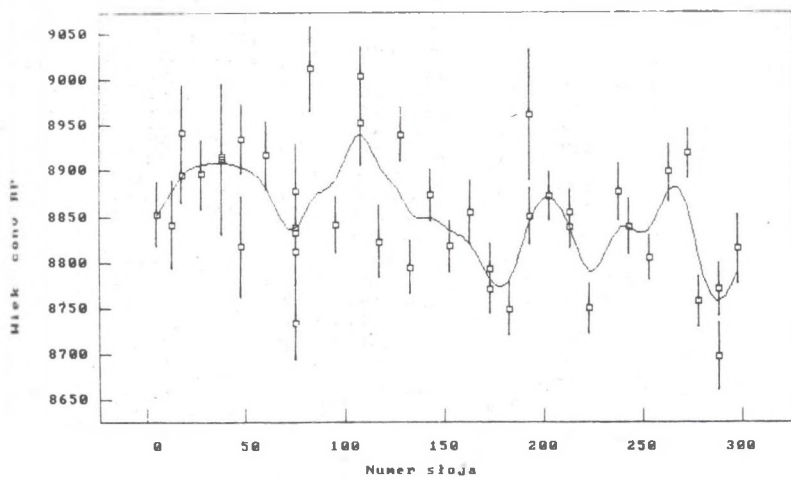
Datowania czterech próbek drewna w ramach programu ICS wykonywano w okresie od 12 VIII do 07 IX 1988 r. Wartości wieku konwencjonalnego otrzymane w wyniku pomiarów, wraz z wartościami wieku odczytanymi z krzywej kalibracyjnej na podstawie znanego wieku dendrochronologicznego zawarto w tabeli 1. Porównanie wyników wskazuje, że średni rzeczywisty błąd wieku wynosił ok. 40 lat i był ok. 1.2 razy większy od średniego błędu obliczonego na podstawie zależności (6.7).

Podsumowując wypada stwierdzić, że rzeczywisty błąd wieku konwencjonalnego określonego jest zawsze większy od obliczonego, choć różnica ta nie jest zbyt wielka. Wydaje się jednak, że zmniejszenie błędu do wartości poniżej 25-30 lat drogą wydłużania czasu pomiaru, bez zasadniczych zmian w systemie kontroli wydajności detekcji, nie jest możliwe.

## 7. ZMIANY KONCENTRACJI $^{14}\text{C}$ W ATMOSFERYCZNYM $\text{CO}_2$ W X I XI TYSIĄCLECIU BP

### 7.1. Wyniki pomiarów koncentracji $^{14}\text{C}$ w słojach pnia dębu z Lublinka

Wyniki datowań radiowęglowych i pomiarów  $\delta^{13}\text{C}$  próbek przyrostów rocznych z pnia dębu z Lublinka (por. punkt 5.4) przedstawione są w tabeli 2 w kolejności przeprowadzonych pomiarów. Słoje numerowano od najstarszego do najmłodszego. Próbki zawierały zwykle po 5 słoii; w kilku przypadkach, aby uzyskać odpowiednią ilość  $\text{CO}_2$ , użyto próbek 10-letnich. Dla kilku próbek wykonano po dwa datowania, a próbkę "70-80" datowano pięciokrotnie. Wyniki wszystkich datowań przedstawiono na rysunku 22. Do punktów pomiarowych dopasowano krzywą sklejaną trzeciego stopnia, wyznaczoną według algorytmu podanego przez Reinscha (1967). Z wykresu widać, że ok. 65% punktów pomiarowych jest oddalonych od krzywej o odległość mniejszą niż obliczony błąd.



Rys. 22. Wyniki datowań radiowęglowych próbek pnia dębu z Lublinka w funkcji średniego numeru słoja. Do wyników dopasowano krzywą sklejaną trzeciego stopnia (Reinsch, 1967)

Fig. 22. Results of radiocarbon measurements in 5-yr tree-ring samples of Lublinek oak. Smoothed curve represents spline function calculated after Reinsch (1967)

Tabela 2

Wyniki datowań radiowęglowych i pomiarów  $\delta^{13}\text{C}$  próbek słoju z pnia dębu z Lublinka. Wszystkie pomiary  $\delta^{13}\text{C}$  wykonane zostały przez dr R. Awiuka w Instytucie Fizyki UMCS w Lublinie

Numer słoja	Numer lab.	Wiek BP	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]
15 - 20	Gd-3314	8895 ± 29	-29.27
35 - 40	Gd-3315	8913 ± 82	-29.89
25 - 30	Gd-3316	8896 ± 37	-29.05
45 - 50	Gd-3317	8935 ± 38	-31.09
70 - 80	Gd-3319	8837 ± 35	-30.33
55 - 65	Gd-3320	8916 ± 38	-29.78
105 - 110	Gd-3324	8952 ± 46	-29.50
35 - 40	Gd-3325	8915 ± 68	-29.89
45 - 50	Gd-3326	8816 ± 55	-31.09
105 - 110	Gd-3327	9004 ± 31	-29.50
80 - 85	Gd-3328	9012 ± 47	-29.11
125 - 130	Gd-3329	8939 ± 30	-29.11
70 - 80	Gd-3333	8811 ± 39	-30.33
90 - 100	Gd-3334	8841 ± 31	-29.90
114 - 120	Gd-3336	8822 ± 39	-29.19
275 - 280	Gd-3337	8756 ± 28	-27.78
285 - 290	Gd-3338	8697 ± 38	-27.81
140 - 145	Gd-3340	8873 ± 27	-29.36
150 - 155	Gd-3341	8818 ± 27	-28.53
130 - 135	Gd-3342	8794 ± 29	-29.01
70 - 80	Gd-3343	8733 ± 40	-30.33
15 - 20	Gd-3344	8942 ± 51	-29.27
160 - 165	Gd-3347	8853 ± 35	-28.46
10 - 15	Gd-3348	8841 ± 47	-29.11
170 - 175	Gd-3349	8771 ± 27	-28.50
180 - 185	Gd-3350	8749 ± 28	-28.51
70 - 80	Gd-3351	8831 ± 29	-30.33
170 - 175	Gd-3352	8792 ± 28	-28.50
220 - 225	Gd-3354	8749 ± 27	-27.62
210 - 215	Gd-3355	8838 ± 25	-27.49
190 - 195	Gd-3356	8960 ± 72	-28.29
190 - 195	Gd-3357	8850 ± 30	-28.29
210 - 215	Gd-3358	8854 ± 24	-27.49
250 - 255	Gd-3359	8804 ± 24	-27.17
70 - 80	Gd-3360	8877 ± 51	-30.33
0 - 10	Gd-3361	8853 ± 36	-29.88
240 - 245	Gd-3362	8838 ± 31	-27.72
270 - 275	Gd-3364	8918 ± 28	-27.16
200 - 205	Gd-3365	8872 ± 26	-28.17
235 - 240	Gd-3366	8876 ± 30	-27.95
260 - 265	Gd-3367	8897 ± 32	-27.38
295 - 300	Gd-3370	8813 ± 37	-27.46
285 - 290	Gd-3373	8770 ± 29	-27.81

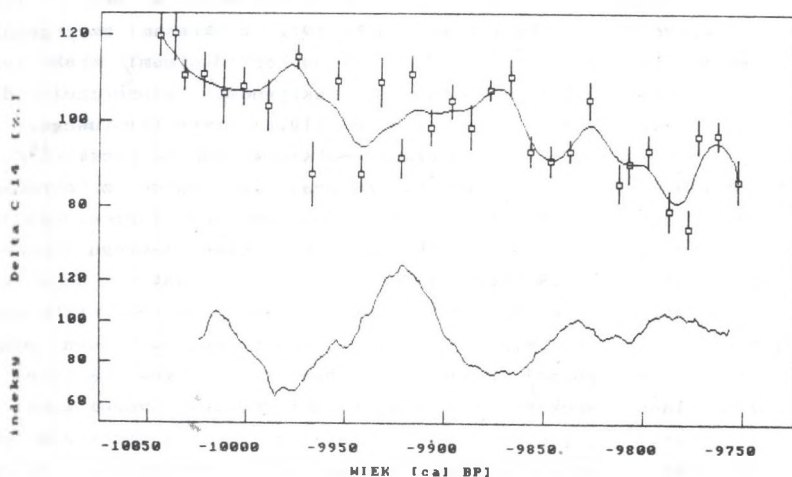
Aktywność  $^{14}\text{C}$  w atmosferze w roku tworzenia się słoja można określić na podstawie zależności:

$$\Delta^{14}\text{C}(T_{\text{ocal}} - i) = \left[ \exp\left(\frac{T_{\text{ocal}} - i}{8267} - \frac{T}{8033}\right) - 1 \right] \cdot 1000 \text{ [‰]} \quad (7.1)$$

gdzie:

T jest wiekiem konwencjonalnym, i - numerem słoja, a  $T_{\text{ocal}}$  oznacza wiek dendrochronologiczny najstarszego, zerowego słoja w sekwencji. Różnica

$T_{Ocal}$ -i jest rzecz jasna wiekiem kalibrowanym i-tego słoja. Ponieważ dendrochronologiczny wiek pnia nie jest znany (por. punkt 5.4), określenie bezwzględnej wartości  $\Delta^{14}C$  nie jest możliwe. Przybliżona wartość  $T_{Ocal}$  została określona przez dopasowanie krzywej przedstawiającej zależność  $\Delta^{14}C(T_{Ocal}-i)$  wyznaczoną na podstawie wzoru (7.1) do istniejących danych kalibracyjnych (por. punkt 2.3, rys. 10). W tym celu do danych reprezentujących pomiary radiowęglowe w osadach laminowanych z Lake of Clouds oraz dla szwedzkich chronologii warwowych dopasowano silnie wygładzoną krzywą sklejaną (por. rys. 25 i 29), a następnie dobrano wartość  $T_{Ocal}$  tak, aby suma kwadratów odchyłek punktów  $\Delta^{14}C(T_{cal})$  obliczonych według zależności (7.1) od wygładzonej krzywej była minimalna. Ponieważ dokładność dostępnych danych kalibracyjnych jest niewielka, wartość  $T_{Ocal}$ , odpowiadająca najlepszemu dopasowaniu, zaokrąglono do 50 lat, otrzymując  $T_{Ocal} \approx 10050$  cal BP. Ponieważ zmianie  $T_{Ocal}$  o 80 lat odpowiada zmiana  $\Delta^{14}C$  o ok. 10‰, więc prawdopodobieństwo, że błąd  $T_{Ocal}$  jest większy od 100 lat jest niewielkie. Zmiany koncentracji  $^{14}C$  w atmosferycznym  $CO_2$  w 300-letnim okresie z przełomu X i XI tysiąclecia cal BP, zrekonstruowane na podstawie datowań pnia dębu z Lublinka, przedstawia górna część rysunku 23. Wyniki pomiarów dwu- lub wielokrotnych uśredniono. Do punktów dopasowano krzywą sklejaną (Reinsch, 1967). Widoczny jest spadek aktywności  $^{14}C$  o ok. 30‰ w ciągu 300 lat, z niewielkimi wahaniami o okresie rzędu 100 lat. Kształt krzywej przedstawiającej zmiany  $\Delta^{14}C$  jest niezależny od rzeczywistego wieku pnia, a więc od wyboru wartości  $T_{Ocal}$ .



Rys. 23. Zmiany koncentracji  $^{14}C$  w atmosferycznym  $CO_2$  zrekonstruowane na podstawie pomiarów  $^{14}C$  w pniu dębu z Lublinka i wygładzona sekwencja indeksów przyrostów rocznych pnia dębu z Lublinka

Fig. 23. Upper side: natural  $^{14}C$  variations for the 300-yr period in the X-th millenium BP, derived from radiocarbon measurements of the Lublink oak. Lower side: tree-ring indices for the oak trunk from Lublink



7.2. Zmiany szerokości słoju a zmiany koncentracji  $^{14}\text{C}$  i  $^{13}\text{C}$  w pniu dębu z Lublinka. Związek wahań aktywności Słońca z wahaniami klimatu

Na rysunku 23, oprócz zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$ , przedstawiono również wygładzoną krzywą tzw. indeksów przyrostów rocznych pnia dębu z Lublinka. Indeksy obliczano według wzoru:

$$x_i = \frac{d_i}{E \cdot e^{-F_i} + G} \cdot 100 \quad (7.2)$$

gdzie funkcja zawarta w mianowniku reprezentuje tzw. trend wiekowy wzrostu drzewa. Współczynniki E, F i G zostały dopasowane do zamieszczonej na rys. 17 sekwencji szerokości przyrostów  $d_i$ . W sekwencji tak obliczonych indeksów efekt fizjologicznego starzenia się drzewa jest więc wyeliminowany, a zmiany wartości indeksów zawierają informacje o zmianach warunków klimatycznych, hydrologicznych, naświetlenia, glebowych, itp. Przedstawiona metoda eliminacji trendu wiekowego jest powszechnie stosowana jako pierwszy krok na drodze do rekonstrukcji zmian klimatycznych na podstawie szerokości słoju drzew (np. Fritts, 1976; Schweingruber, 1986). Krzywa na rys. 23 przedstawia sekwencję wygładzoną przez zastosowanie 31-letniej średniej bieżącej. Można zauważyć pokrywanie się maksimów i minimów przyrostów pnia z Lublinka z odpowiednimi minimami i maksimami koncentracji  $^{14}\text{C}$ . Taka antykorelacja mogłaby być przejawem związku między zmianami aktywności słonecznej a wahaniami klimatu.

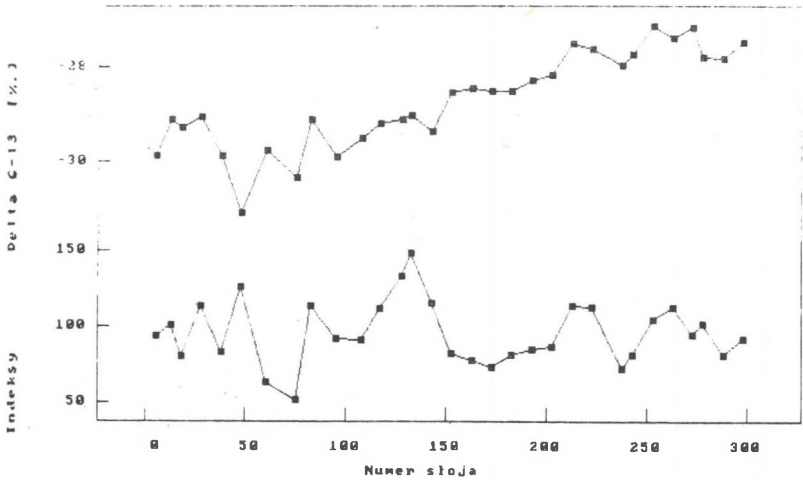
Problem związku między długookresowymi zmianami aktywności Słońca a klimatem jest bardzo złożony i jest on przedmiotem wielu kontrowersji. Po pierwsze, poza zbieżnością wyraźnego ochłodzenia klimatu w XVI - XVII stuleciu AD, zwanego Małą Epoką Lodową (Lamb, 1972) z okresami szczególnie niskiej aktywności Słońca (tzw. Maunder i Sporer Minimum) brak jest bezpośrednich zapisów zmian klimatu oraz aktywności słonecznej dla wcześniejszych okresów. Eddy (1977) i Siscoe (1978) zwrócili uwagę, że okresy występowania szczególnie wysokich maksimów koncentracji  $^{14}\text{C}$  w przeszłości (a więc minimów aktywności Słońca) są zgodne z okresami wzrostu zasięgu lodowców alpejskich (por. np. Denton, Karlén, 1973). Również nowsze, precyzyjne opracowanie czasowych zmian zasięgu lodowca Aletsch w ciągu ostatnich 2,5 tys. lat (Holzhauser, 1984) wydaje się potwierdzać to spostrzeżenie. Sonett i Suess (1984) wykazali istnienie identycznych okresowości w zmianach szerokości przyrostów sosen *Pinus longæva* pochodzących z górnej granicy zasięgu tych drzew (a więc z obszaru, gdzie zmiany szerokości słoju są silnie dodatnio skorelowane ze zmianami temperatury) i w zapisie zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  za ostatnie ok. 5500 lat, zwracając jednocześnie uwagę, że względne przesunięcie fazowe obu przebiegów zależy od rozpatrywanej periodyczności. Dla periodyczności ok. 200-letniej przesunięcie fazowe jest zbliżone do  $180^\circ$ . Schmidt i Gruhle (1988) zauważyli, że w okresach szczególnie silnych wzrostów koncentracji  $^{14}\text{C}$  (np. 3250-2900 cal BC lub 700-400 cal BC) wzajemne korelacje skal dendrochronologicznych z różnych rejonów Europy Zachodniej są szczególnie słabe, co według tych autorów świadczy o istnieniu w tych

okresach klimatu chłodnego i wilgotnego. Becker (1980) i Bruns *et al.* (1980) wskazują na istnienie dodatniej korelacji zmian średnich szerokości przyrostów dębów z dolin Renu, Menu i Dunaju ze zmianami koncentracji  $^{14}\text{C}$  w okresie ok. 200 - 800 AD. Stwierdzają oni przy tym, że zmiany przyrostów dębów rosnących współcześnie w tym rejonie są ujemnie skorelowane ze zmianami temperatury. Z drugiej strony, Stuiver (1980b, 1983), porównując zrekonstruowane przez siebie zmiany szybkości produkcji  $^{14}\text{C}$  z wieloma różnymi wskaźnikami zmian klimatu (zapisy  $\delta^{18}\text{O}$  w rdzeniach lodowych,  $\delta\text{D}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  w słojach drzew, średniej rocznej temperatury, szerokości słoii, indeksy surowości zim) za ostatnie ok. 2000 lat doszedł do wniosku, że nie ma wyraźnej korelacji między aktywnością Słońca a klimatem.

Poważną słabością hipotez o istnieniu związku między aktywnością Słońca a klimatem jest brak przekonującego mechanizmu będącego przyczyną takiej zależności. Eddy (1977) sugerował, że być może w okresach wzmoczonej aktywności Słońca zwiększa się wartość stałej słonecznej, jednak nie jest to w żaden sposób potwierdzone. Bardziej obiecujący mechanizm polega na rozkładzie znajdujących się w stratosferze ozonu  $\text{O}_3$ , który silnie absorbuje promieniowanie słoneczne w nadfioletowej części widma, przez wysokoenergetyczne protony promieniowania kosmicznego. Mechanizm ten został omówiony np. przez Roedela (1980) który oszacował, że spowodowane tą drogą zmiany średniej temperatury powierzchni Ziemi mogą sięgać 1K. Trzeba jednak podkreślić, że oszacowania przeprowadzone przez Roedela, zwłaszcza dotyczące procesów prowadzących do rozkładu ozonu, są bardzo uproszczone.

Przy dyskusowaniu ewentualnego znaczenia ujemnej korelacji między zmianami szerokości przyrostów pnia dębu z Lublinka a wahaniami atmosferycznej koncentracji  $^{14}\text{C}$  trzeba rozważyć, czy zmiany przyrostów tego pnia rzeczywiście odzwierciedlają zmiany klimatu. Doświadczenie oparte na obserwacji przyrostów współczesnych drzew z podobnych siedlisk (Eckstein, inf. ustna) wskazuje, że nie ma podstaw do tłumaczenia zmian szerokości przyrostów wyłącznie zmianami klimatu, tym bardziej, że dysponujemy tylko pojedynczym pniem. Jednak trzeba pamiętać, że omawiane drzewo rosło w okresie wkraczania dębu na obszar Polski po ostatnim zlodowaczeniu (por. np. Ralska-Jasiewiczowa, 1987) w warunkach klimatu stosunkowo chłodnego jak na wymagania tego gatunku. W takich warunkach wzrost dębu mógł być znacznie silniej kontrolowany przez temperaturę niż obecnie. Pewną przesłanką mogącą świadczyć o słuszności takiej interpretacji jest istnienie wyraźnej korelacji między zmianami szerokości słoii a  $\delta^{13}\text{C}$ .

Wyniki pomiarów  $\delta^{13}\text{C}$  w słojach pnia z Lublinka przedstawiono w górnej części rysunku 24. W dolnej części rysunku przedstawiono średnie wartości indeksów (wzór 7.2) dla przyrostów rocznych odpowiadających datowanym próbkom. Z wyjątkiem skoku wartości  $\delta^{13}\text{C}$  pomiędzy próbka "140-145" a "150-155" oraz inwersji dla próbek "45-50" i "55-65" zgodność przebiegu obu sekwencji jest bardzo dobra. Przyczyny wpływające na wartość  $\delta^{13}\text{C}$  w słojach drzew wiaśnia jakościowo model zaproponowany przez Francey'a i



Rys. 24. Wartości współczynnika  $\delta^{13}\text{C}$  i średnie wartości indeksów przyrostów rocznych dla próbek pnia dębu z Lublinka

Fig. 24. Values of  $\delta^{13}\text{C}$  and mean values of tree-ring index for samples from oak trunk from Lublink

Farquhara (1982). Zgodnie z tym modelem, zależność między wartościami  $\delta^{13}\text{C}$  w drewnie i w atmosferze można w przybliżeniu wyrazić wzorami:

$$\delta^{13}\text{C}_d = \delta^{13}\text{C}_a - a - (b - a) \cdot \frac{c_d}{c_a}, \quad (7.4)$$

oraz 
$$c_d = c_a - \frac{A}{\rho}, \quad (7.5)$$

gdzie:

$a \approx -4\%$ ,  $b \approx -30\%$ , są współczynnikami frakcjonowania związanymi odpowiednio z różnicą szybkości dyfuzji  $^{13}\text{CO}_2$  i  $^{12}\text{CO}_2$  w powietrzu oraz różnicą szybkości reakcji fotosyntezy w tzw. cyklu  $\text{C}_3$ ,  $c_d$  i  $c_a$  oznaczają koncentrację  $\text{CO}_2$  wewnątrz liścia i w atmosferze,  $A$  - jest szybkością asymilacji  $\text{CO}_2$  w liściu, zależną od naświetlenia, temperatury, dostępności składników odżywczych i koncentracji  $c_a$ , a  $\rho$  - przepuszczalnością błony komórkowej, zależną od zawartości wody w liściu i atmosferze. Model nie uwzględnia zależności współczynników  $a$  i  $b$  od temperatury. Według tego modelu, gdy wzrost drzewa jest ograniczony przede wszystkim dostępnością wody, wartość  $\delta^{13}\text{C}$  w słoju drzewa powinna być ujemnie skorelowana z szerokością przyrostu. Taka korelacja została stwierdzona np. dla sosen z gatunku *Pinus edulis* pochodzących z suchych rejonów południowo-zachodnich USA (Leavitt, Long, 1986). Obserwowaną np. przez Tansa i Mooka (1980) dużą zmienność  $\delta^{13}\text{C}$  wzdłuż obwodu słoja prezentowany model tłumaczy przede wszystkim wpływem nierównomiernego naświetlenia korony drzewa, mającym znaczenie zwłaszcza, gdy dane drzewo rosło w dużym zagęszczeniu. Tans i

Mook (1980) na podstawie pomiarów  $\delta^{13}\text{C}$  w słojach dębów z Holandii stwierdzili istnienie dodatniej korelacji między  $\delta^{13}\text{C}$  a temperaturą oraz ujemnej korelacji między  $\delta^{13}\text{C}$  a wielkością opadów, przy braku korelacji z szerokością przyrostów rocznych. Wydaje się, że może to być spowodowane nakładaniem się konkurujących wpływów zmian temperatury i wilgotności na przyrost drzew. Na wartość  $\delta^{13}\text{C}$  w drewnie mogą mieć również wpływ lokalne zmiany składu izotopowego atmosferycznego  $\text{CO}_2$  związane z oddychaniem otaczającej biosfery (Francey, Farquhar, 1982; Leavitt, Long, 1983). Prezentowany model tłumaczy także obserwowane zwykle w najbardziej wewnętrznych kilkunastu lub kilkudziesięciu słojach zmniejszenie wartości  $\delta^{13}\text{C}$  o 1-2 ‰, spowodowane najprawdopodobniej ograniczeniem oświetlenia młodego drzewa przez otaczające go starsze egzemplarze.

W świetle przedstawionego modelu, z faktu dodatniej korelacji między szybkością przyrostu pnia dębu z Lublinka a wartością  $\delta^{13}\text{C}$  oraz z braku istotnego obniżenia  $\delta^{13}\text{C}$  dla najbardziej wewnętrznych słoów można wnioskować, że drzewo to rosło raczej w odosobnieniu, a czynnikiem ograniczającym przyrost drzewa była bardziej temperatura niż opady. Systematycznie większe wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla próbek o numerach powyżej 150 można częściowo tłumaczyć tym, że próbki o numerach od "0-10" do "135-140" były pobierane z jednego fragmentu pnia, a dla próbek o numerach od "140-145" do "295-300" większość materiału drzewnego pochodziła z fragmentu położonego po przeciwnej stronie osi pnia. Niestety, dokładne ilościowe proporcje udziału drewna pochodzącego z obu fragmentów nie są znane.

Podsumowując powyższe rozważania wypada stwierdzić, że przedstawione korelacje między szybkością przyrostu pnia dębu z Lublinka a koncentracjami izotopów  $^{14}\text{C}$  i  $^{13}\text{C}$  w żadnym wypadku nie stanowią dowodu istnienia związku między aktywnością Słońca a klimatem. Jednak wydaje się, że mogą być one traktowane jako przesłanka świadcząca za istnieniem takiej zależności na przełomie X i XI tysiąclecia cal BP.

### 7.3. Zmiany koncentracji $^{14}\text{C}$ w atmosferycznym $\text{CO}_2$ na przełomie X i XI tysiąclecia cal BP oraz w okresach późniejszych

Interesujące jest, czy przebieg średniokresowych zmian atmosferycznej koncentracji  $^{14}\text{C}$ , zrekonstruowany na podstawie pomiarów dla pnia z Lublinka powtórzył się kiedykolwiek w późniejszym okresie. W celu uzyskania odpowiedzi na to pytanie podjęto próbę porównania zarejestrowanego przebiegu ze zmianami koncentracji  $^{14}\text{C}$  określonymi w pomiarach mających na celu kalibrację radiowęglowej skali czasu (por. rys. 10). W porównaniu brano pod uwagę odchyłki wartości  $\Delta^{14}\text{C}$  od trendu długookresowego  $\overline{\Delta^{14}\text{C}}$ :

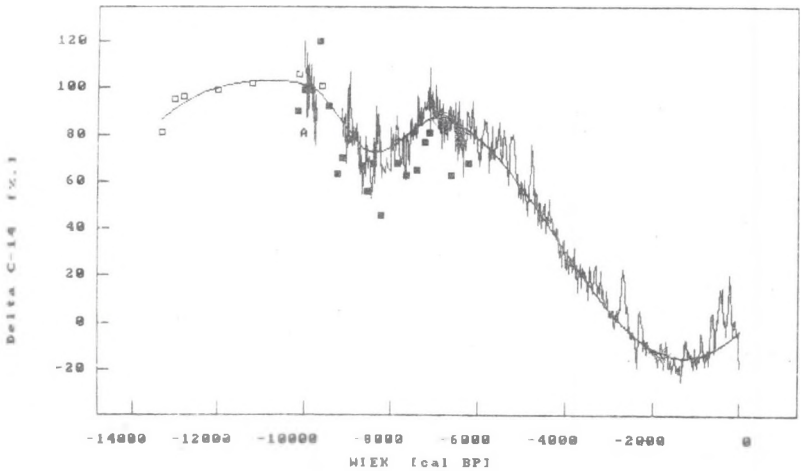
$$\Delta_m^{14}\text{C} = \Delta^{14}\text{C} - \overline{\Delta^{14}\text{C}}. \quad (7.6)$$

W przedziale 6500-0 cal BP trend długookresowy został przybliżony

przez sinusoidę. Spośród kilku opublikowanych dopasowań (Damon, Linick, 1986; de Jong, 1981; Neftel *et al.*, 1981; Sonett, 1984) wybrano funkcję o równaniu:

$$\Delta^{14}\text{C} = 36.6 - 51.4 \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{11810} \cdot (T_{\text{cal}} + 1716)\right), \quad (7.7)$$

podanym przez Neftela *et al.* (1981). Dla przedziału 9120-6500 cal BP do istniejących danych dopasowano krzywą trzeciego stopnia, z zachowaniem warunku przybliżonej ciągłości funkcji i ciągłości pierwszej pochodnej trendu w punkcie 6500 cal BP. Dla przedziału 13300-9120 cal BP, do bardzo rozrzuconych pojedynczych punktów pomiarowych dopasowano silnie wygładzona krzywą obliczoną według algorytmu Reinscha (1967). Krzywe reprezentujące trend długookresowy przedstawiono na rysunku 25.



Rys. 25. Zmiany atmosferycznej koncentracji  $^{14}\text{C}$  w przeszłości. Dane kalibracyjne pochodzą z prac Pearsoona *et al.* (1986), Stuivera *et al.* (1986), Kromera *et al.* (1986) i Linicka *et al.* (1986); kwadraty otwarte przedstawiają dane pochodzące z datowań  $^{14}\text{C}$  szwedzkich chronologii warwowych (Tauber, 1970), kwadraty wypełnione - dane pochodzące z datowania osadów laminowanych jez. Lake of the Clouds (Stuiver, 1970, 1971). Trend długookresowy aproksymowano w okresie 0-6500 cal BP sinusoidą, w okresie 6500-9120 cal BP - wielomianem trzeciego stopnia, a w okresie 9120-13300 cal BP - krzywą sklejaną (Reinsch, 1967). Do trendu długookresowego dopasowano sekwencję otrzymaną w wyniku pomiarów koncentracji  $^{14}\text{C}$  w słojach dębu z Lublinka (fragment A)

Fig. 25. Pattern of natural  $^{14}\text{C}$  variations in the past. Calibration data are quoted after Pearson *et al.* (1986), Stuiver *et al.* (1986), Kromer *et al.* (1986) and Linick *et al.* (1986); open boxes - Stuiver (1970, 1971), filled boxes - Tauber (1970). For the periods 0-6500 cal BP, 6500-9200 cal BP and 9200-13,300 cal BP a sinusoid, 3rd-order polynomial and spline function (Reinsch, 1967) have been fitted, respectively. Approximately matched sequence of  $\Delta^{14}\text{C}$  from Lublink oak is represented by the fragment A

Porównanie średniookresowych zmian  $\Delta^{14}\text{C}$  w 300-letnim okresie z przełomu X i XI tysiąclecia cal BP ze zmianami w okresach późniejszych przeprowadzono przesuwając 300-letni odcinek zrekonstruowanej krzywej co 10 lat wzdłuż skali wieku kalibrowanego. Dla każdego położenia ( $T_{\text{ocal}}$ ) obliczano wartość parametru  $S^2$  będącego miarą podobieństwa przebiegu przesuwanego odcinka i odpowiedniego fragmentu krzywej przedstawiającej dane kalibracyjne, zdefiniowanego wzorem:

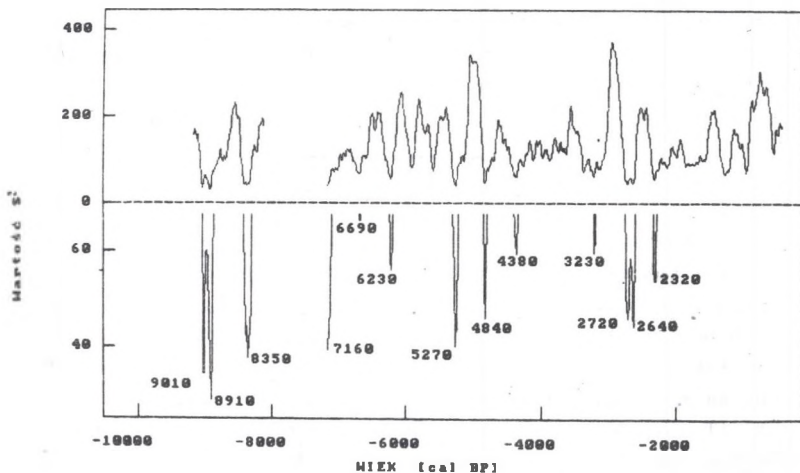
$$S^2(T_{\text{ocal}}) = \sum_{i=1}^{a_1} \frac{\left[ l(n_i) - k(T_{\text{ocal}} - n_i) - a \right]^2}{(\Delta l_i)^2 + (\Delta k_i)^2}, \quad (7.8)$$

gdzie:

$n_i$  jest średnim numerem słoja  $i$ -tej próbki,  $l(n_i)$  reprezentuje wartość  $\Delta_m^{14}\text{C}$  odpowiadającej  $i$ -tej próbce pnia z Lublinka,  $k(T_{\text{ocal}} - n_i)$  jest odpowiadającą jej wartością  $\Delta_m^{14}\text{C}$  odczytaną z krzywej kalibracyjnej, a  $\Delta l_i$  i  $\Delta k_i$  oznaczają błędy obu wartości. Dla każdego argumentu  $T_{\text{ocal}}$  dobierano stałą "a" tak, aby wartość  $S^2$  była minimalna, tak więc  $S^2$  jest miarą podobieństwa wyłącznie kształtu porównywanych przebiegów. W przypadku, gdy argument ( $T_{\text{ocal}} - n_i$ ) przypadał między punktami reprezentującymi dane kalibracyjne, odpowiednie wartości  $k(T_{\text{ocal}} - n_i)$  i  $\Delta k_i$  obliczano metodą interpolacji liniowej.

Wykres funkcji  $S^2(T_{\text{ocal}})$ , otrzymanej z porównania przebiegu  $\Delta_m^{14}\text{C}$  otrzymanego na podstawie pomiarów dla dębu z Lublinka oraz na podstawie danych kalibracyjnych opublikowanych przez Pearsona *et al.* (1986) dla okresu 7160-110 cal BP, Linicka *et al.* (1986) dla okresu 7765-7305 cal BP oraz Kromera *et al.* (1986) dla okresu 9157-7808 cal BP przedstawiono na rys. 26. Dane Kromera *et al.* i Linicka *et al.* nie mają rangi bezwzględnych danych kalibracyjnych (por. punkt 2.3), jednak błąd wieku dendrochronologicznego dla tych danych nie przekracza  $\pm 25$  lat i może być w prezentowanym porównaniu pominięty. Przebieg funkcji  $S^2$  obliczonej przy wzięciu pod uwagę innych danych kalibracyjnych pokrywających te same przedziały czasu jest bardzo podobny. W dolnej części rysunku 26 przedstawiono w powiększeniu najniższe minima funkcji  $S^2$ . Istnienie minimum np. dla wartości  $T_{\text{ocal}} = 2320$  cal BP oznacza, że w przedziale 2320-2020 cal BP przebieg średniookresowych zmian atmosferycznej koncentracji  $^{14}\text{C}$  był bardzo podobny do stwierdzonego w 300-letnim okresie wzrostu dębu z Lublinka. Można zauważyć istnienie trzech grup zawierających po 3 minima: 2320, 2640/2720 i 3230 cal BP; 4380, 4840 i 5270 cal BP oraz 6230, 6690 i 7160 cal BP. W czwartej grupie stwierdzono w zasadzie dwa minima: 8350 i 8910/9010 cal BP, przy czym dane kalibracyjne są w tym okresie niepełne. Odstępów czasu pomiędzy minimami w poszczególnych grupach są podobne. Również podobne są odstępów czasu pomiędzy grupami minimów, wynoszące po ok. 2000 lat. Jest to przejawem okresowości występujących w zapisie zmian atmosferycznej koncentracji  $^{14}\text{C}$  w przeszłości. Można zauważyć również, że minima są tym niższe, a więc podobieństwo przebiegów jest tym lepsze, im mniejszy jest odstęp czasu między zrekonstruowaną sekwencją a porównywanym fragmentem krzywej

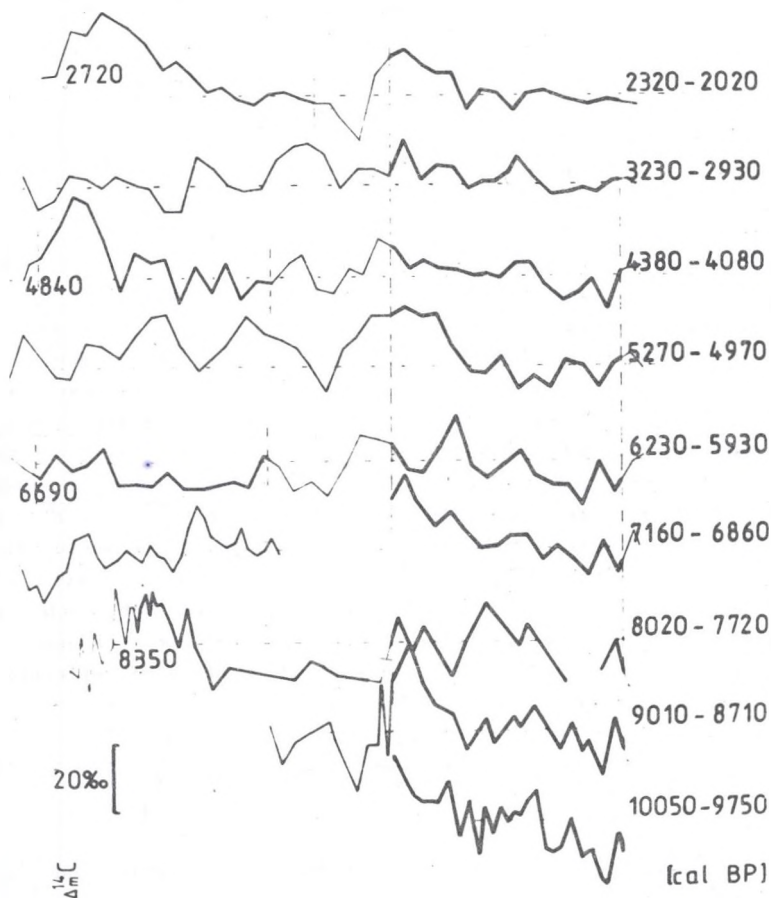
kalibracyjnej. Ostatnie minima odpowiadają przedziałom czasu dla których przebieg zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  jest praktycznie nieodróżnialny od zrekonstruowanych na podstawie datowań pnia z Lublinka.



Rys. 26. A) Suma odchylek  $S^2$ , wyznaczona w procedurze dopasowania sekwencji  $\Delta^{14}\text{C}$  zrekonstruowanej na podstawie pomiarów  $^{14}\text{C}$  w słojach dębu z Lublinka do odpowiedniego fragmentu krzywej kalibracyjnej, przedstawiona w funkcji pozycji dopasowania. B) Powiększenie najniższych minimów funkcji  $S^2$ . Oznaczone zostały pozycje odpowiadające największemu podobieństwu kształtów

Fig. 26. A) Sum of residuals  $S^2$ , obtained after wiggle-matching of  $\Delta^{14}\text{C}$  sequence from Lublink oak to available  $^{14}\text{C}$  calibration data, plotted vs matching position. B) Enlarged fragment of Fig. 26A for the lowest minima. Positions corresponding to best similarities are denoted.

Głębokość minimum funkcji  $S^2$  jest miarą odróżnialności przebiegów zmian  $\Delta_m^{14}\text{C}$ , jednak trzeba podkreślić, że przy porównywaniu jakości podobieństwa dla okresów reprezentowanych np. przez minima 5270 cal BP i 8350 cal BP trzeba wziąć pod uwagę, że błąd danych kalibracyjnych odpowiadających drugiemu z tych okresów jest znacznie większy. W konsekwencji, mimo jednakowej głębokości obu minimów, w okresie 5270-4970 cal BP podobieństwo zmian  $\Delta_m^{14}\text{C}$  do zmian w okresie wzrostu dębu z Lublinka jest lepsze niż w okresie 8350-8050 cal BP. Najprostszą metodą zilustrowania podobieństwa przebiegów  $\Delta_m^{14}\text{C}$  w wyróżnionych okresach jest przedstawienie ich na wspólnym wykresie. Wykres ten zawiera rysunek 27. Okres 8020-7720 cal BP, w którym zmiany  $\Delta_m^{14}\text{C}$  są również podobne do zrekonstruowanych na podstawie pnia z Lublinka, nie był reprezentowany przez minimum funkcji  $S^2$  (rys. 26) z powodu nieciągłości danych kalibracyjnych. Odstęp czasu pomiędzy okresami są zbliżone do siebie, a średnia wartość, 966 lat, pozostaje w zadziwiająco dobrej zgodności z periodycznością 964-letnią stwierdzoną przez Finney'a (1988: punkt 3.2).



Rys. 27. Przebieg średniokresowych zmian koncentracji izotopu  $^{14}\text{C}$  w atmosferze ( $\Delta_m^{14}\text{C}$ ) w okresach największego podobieństwa do przebiegu zrekonstruowanego na podstawie pnia dębu z Lublinka. Grubą linią zaznaczono 300-letnie przedziały o największym podobieństwie przebiegu i średnim odstępem czasu między przedziałami wynoszącym ok. 960 lat. Co drugi z tych przedziałów poprzedzony jest 300-letnim przedziałem o podobnym spadku  $\Delta_m^{14}\text{C}$ , zaznaczonym linią o pośredniej grubości

Fig. 27. Patterns of medium-term changes of  $^{14}\text{C}$  atmospheric concentration ( $\Delta_m^{14}\text{C}$ ) for the periods of best similarity to the pattern reconstructed being on the oak trunk from Lublinka. Heavy line represents changes of  $\Delta_m^{14}\text{C}$  in 300-year periods with the best similarity and mean time span between periods about 960 years. Each second such a period is preceded by the 300-year section with similar fall of  $\Delta_m^{14}\text{C}$ , denoted by the line of medium thickness

Na rysunku 27 można zauważyć, że w co drugim przebiegu na kilkadziesiąt lat przez 300-letnim okresem spadku  $\Delta_m^{14}\text{C}$ , (przedstawionym na rys. 27 linią o



największej grubości) miał miejsce podobny okres spadku  $\Delta_m^{14}\text{C}$  (na rys. 27 - fragmenty krzywych o pośredniej grubości), natomiast w pozostałych przedziałach 300-letni spadek jest poprzedzony kilkusetletnim okresem stopniowego wzrostu  $\Delta_m^{14}\text{C}$ . Być może regularność ta jest następstwem wpływu periodyczności o okresie zbliżonym do 2300 lat (por. Houtermans, 1971; Damon, Linick, 1986; Sonett, 1984; Finney, 1988; punkt 3.2). Odstęp czasu pomiędzy najstarszym okresem spadku  $\Delta_m^{14}\text{C}$  w danych kalibracyjnych a przedziałem czasu objętym danymi autora nie odbiega od odstępów czasu między późniejszymi odpowiadającymi sobie 300-letnimi okresami spadku, co wydaje się potwierdzać poprawność przybliżonego określenia wieku dendrochronologicznego pnia z Lublinka.

Regularność występowania okresów podobnego spadku  $\Delta_m^{14}\text{C}$  pozwala przypuszczać, że z punktu widzenia zmian aktywności słonecznej można je traktować jako analogiczne. Można zauważyć, że zarówno średnia szybkość spadku  $\Delta_m^{14}\text{C}$  jak i amplituda zmian krótkookresowych rosną w miarę przesuwania się do okresów wcześniejszych. W celu sprawdzenia, czy różnice te mogą być spowodowane modulacją efektów zmian natężenia międzyplanetarnego pola magnetycznego przez ziemskie pole magnetyczne (por. punkt 3.4), szybkości spadku  $\Delta_m^{14}\text{C}$  w 300-letnich (rys. 27, linia o największej grubości) okresach przedstawiono w funkcji momentu dipolowego pola geomagnetycznego, (por. rys. 12) w górnej części rysunku 28. Jako miarę szybkości spadku  $\Delta_m^{14}\text{C}$  przyjęto nachylenia prostych regresji dopasowanych do punktów pomiarowych w poszczególnych okresach. Znajdąc zależność szybkości produkcji  $^{14}\text{C}$  od wartości momentu magnetycznego Ziemi (wzór 1.8) można napisać:

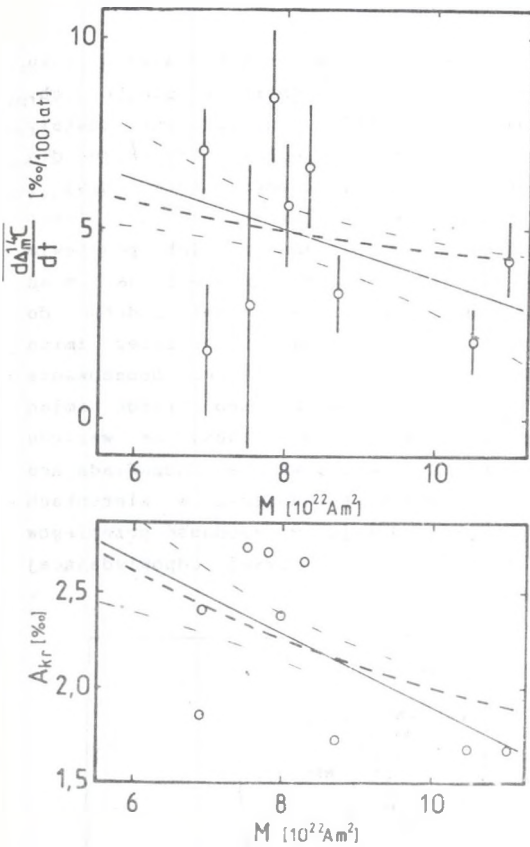
$$Q(t) = \left\{ \frac{M_o}{M_t} \right\}^{0.5} \cdot f(\bar{S}), \quad (7.9)$$

gdzie:

$f(\bar{S})$  reprezentuje zależność szybkości produkcji od natężenia międzyplanetarnego pola magnetycznego, oraz, ponieważ pole geomagnetyczne zmienia się powoli:

$$\left( \frac{dQ}{dt} \right)_{t_1} / \left( \frac{dQ}{dt} \right)_{t_2} \approx \left\{ \frac{M_{t_2}}{M_{t_1}} \right\}^{0.5} \cdot \left( \frac{df(\bar{S})}{dt} \right)_{t_1} / \left( \frac{df(\bar{S})}{dt} \right)_{t_2} \quad (7.10)$$

Zakładając, że wszystkie 300-letnie spadki  $\Delta_m^{14}\text{C}$  są spowodowane tym samym mechanizmem otrzymujemy, że stosunek szybkości spadków  $\Delta_m^{14}\text{C}$  jest funkcją tylko stosunku momentów ziemskiego pola magnetycznego. Na rysunku 28 linią przerywaną zaznaczono zależność szybkości spadku  $\Delta_m^{14}\text{C}$  od momentu magnetycznego Ziemi, obliczoną przy przyjęciu średniej wartości szybkości spadku równej  $4.7\% / 100$  lat i średniej wartości momentu magnetycznego wynoszącej  $8.4 \cdot 10^{22} \text{A} \cdot \text{m}^2$ . Porównanie tej krzywej z prostą dopasowaną do punktów pomiarowych nie pozwala na stwierdzenie, że zmiana szybkości spadku  $\Delta_m^{14}\text{C}$  w kolejnych 300-letnich okresach czasu nie jest efektem modulacji. Podobną analizę przeprowadzono dla amplitudy krótkookresowych



zmian  $\Delta_m^{14}\text{C}$ , otrzymanych po odjęciu spadku liniowego. Jako miarę amplitudy przyjęto pierwiastek różnicy wariancji odchyłek wartości  $\Delta_m^{14}\text{C}$  od prostej reprezentującej liniowy spadek minus średni kwadrat błędu laboratoryjnego  $\Delta^{14}\text{C}$  dla danego okresu. Porównanie przedstawionej w dolnej części rysunku 28 zależności średniej amplitudy krótkookresowych wahań  $\Delta_m^{14}\text{C}$  od momentu magnetycznego Ziemi z zależnością obliczoną na podstawie wzoru (7.10) również wskazuje, że zmiana amplitudy może być efektem modulacji przez ziemskie pole magnetyczne.

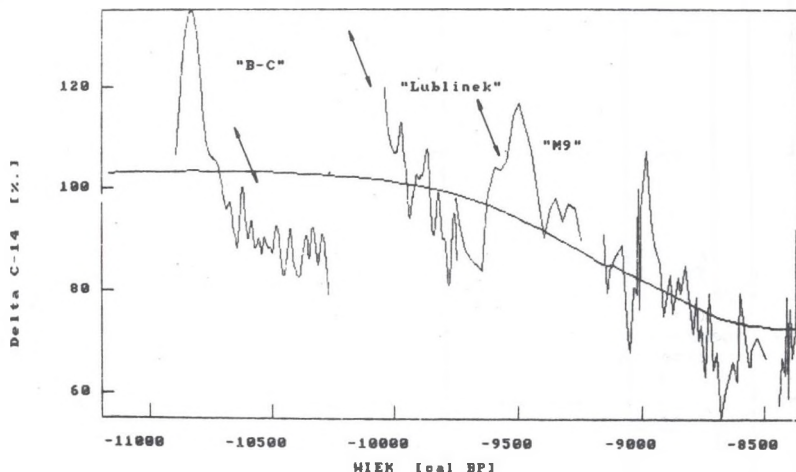
Reasumując wypada stwierdzić, że zmiany atmosferycznej koncentracji  $^{14}\text{C}$  na przełomie X i XI tysiąclecia cal BP nie były istotnie różne od zachodzących w późniejszych okresach. Najbardziej prawdopodobne jest, że wpływ zmian w cyklu geochemicznym węgla na koncentrację atmosferycznego  $^{14}\text{C}$  był pomijalnie mały, a wahania koncentracji  $^{14}\text{C}$  były spowodowane zmieniającą się szybkością produkcji.

Rys. 28. U góry: Związek między średnią szybkością spadku  $\Delta^{14}\text{C}$  w periodycznie powtarzających się 300-letnich przedziałach czasu (por. rys. 27) a wartością momentu dipolowego ziemskiego pola magnetycznego. Linia ciągła przedstawia prostą dopasowaną do punktów pomiarowych a linie przerywane wyznaczają przedziały ufności. Pogrubiona linia przerywana przedstawiono zależność teoretyczną wyznaczoną na podstawie wzoru (1.8). U dołu: związek między amplitudą krótkookresowych wahań  $\Delta^{14}\text{C}$  a wartością momentu dipolowego ziemskiego pola magnetycznego. Prosta i linie przerywane mają to samo znaczenie jak na rysunku górnym

Fig. 28. Upper side: relation between mean rate of  $\Delta^{14}\text{C}$  fall in 300-year periods from fig. 27 and geomagnetic dipole moment. Solid straight line fits the results, and dashed lines show confidence limits. Heavy line represents the relation determined theoretically from eq. (1.8). Lower side: relation between amplitude of short-term variations of  $\Delta^{14}\text{C}$  and geomagnetic dipole moment. Straight and dashed lines are of the same meaning as in the upper part of figure

#### 7.4. Zmiany koncentracji $^{14}\text{C}$ w atmosferze w X i XI tysiącleciu cal BP

Wykonane przez autora pomiary aktywności  $^{14}\text{C}$  w słojach drzewa o wieku wykraczającym poza obecny zasięg absolutnych skal dendrochronologicznych, nie są jedynymi tego typu badaniami na świecie. Opublikowane zostały wyniki pomiarów wykonanych w laboratorium radiowęglowym w Heidelbergu dla dwóch pływających skal dendrochronologicznych, dębowe (tzw. M-9) i sosnowej (tzw. B-C), skonstruowanych przez Beckera (Kromer et al., 1986; Becker, Kromer, 1986). Krzywe przedstawiające obliczone na ich podstawie zmiany  $\Delta^{14}\text{C}$  zamieszczono na rysunku 29. Widoczne jest, że amplituda zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$ , odpowiadających chronologii "M-9" jest podobna do zrekonstruowanej przy użyciu pnia z Lublinka, natomiast przebieg zmian  $\Delta^{14}\text{C}$  odpowiadających chronologii "B-C" jest nieco odmienny. Dopasowanie krzywej odpowiadającej chronologii "M-9" do długookresowego trendu zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  dokonane zostało przez Kromera et al. (1986). Ze względu na nieznaną wiek dendrochronologicznego krzywe odpowiadające wszystkim trzem chronologiom mogą ulec pewnemu przesunięciu w kierunkach oznaczonych strzałkami. Można jednak mieć nadzieję, że zgodność przebiegów zachodzących na siebie fragmentów krzywej "M-9" i krzywej odpowiadającej dębowi z Lublinka nie jest przypadkowa.



Rys. 29. Zmiany atmosferycznej koncentracji  $^{14}\text{C}$  w X i XI tysiącleciu BP, zrekonstruowane na podstawie pomiarów  $^{14}\text{C}$  w słojach drzew z chronologii pływających "M9" (Kromer et al., 1986), "B-C" (Becker, Kromer, 1986) oraz dębu z Lublinka. Dane bezwzględne sięgają do ok. 9150 cal BP (por. rys. 10). Strzałki wskazują kierunek możliwego przesunięcia krzywych odpowiadających poszczególnym chronologiom

Fig. 29. Natural  $^{14}\text{C}$  variation in X and XI millenium BP, derived from  $^{14}\text{C}$  measurements for floating series "M9" (Kromer et al., 1986), "B-C" (Becker, Kromer, 1986), and for Lublinek oak. Absolute calibration data reach 9150 cal BP (cf. fig. 10). Since the dendrochronological age of all series is not known, corresponding curves may be shifted to the direction denoted by arrows

Trzeba podkreślić, że obserwowane duże spadki koncentracji  $^{14}\text{C}$  w okresie X i XI tysiąclecia BP oznaczają istnienie długich przedziałów czasu, dla których konwencjonalny wiek radiowęglowy się niemal nie zmienia. Stwarza to więc barierę utrudniającą datowanie radiowęglowe w tym okresie czasu. Wydaje się, że dla próbek pochodzących z tego okresu pomiary aktywności  $^{14}\text{C}$  o podwyższonej dokładności będą szczególnie przydatne.

## 8. PODSUMOWANIE

Niniejsza praca ma częściowo charakter monografii dotyczącej problematyki naturalnych zmian koncentracji izotopu  $^{14}\text{C}$  w atmosferze w przeszłości. W drugiej części omówione zostały prace własne autora polegające na zbudowaniu i wykalibrowaniu systemu pozwalającego na wykonywanie datowań radiowęglowych o podwyższonej precyzji oraz dokonaniu rekonstrukcji zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  w atmosferycznym  $\text{CO}_2$  na przełomie X i XI tysiąclecia ca! BP.

W pierwszych trzech rozdziałach autor omówił problemy dotyczące kalibracji dat radiowęglowych oraz znaczenia pomiarów zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  w przeszłości w badaniu zmian ziemskiego pola magnetycznego, aktywności słonecznej i zmian w cyklu geochemicznym węgla. Autor starał się przy tym pokazać, że istnienie naturalnej zmienności koncentracji  $^{14}\text{C}$  zwiększa potrzebę wykonywania datowań radiowęglowych o lepszej dokładności oraz realistycznej oceny błędu wieku. Sporo uwagi poświęcono również datowaniu dendrochronologicznemu, będącemu obok datowania radiowęglowego, drugim "filarem" pozwalającym na odtworzenie zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  w przeszłości.

W rozdziale czwartym omówiono szczegółowo problemy techniczne dotyczące pomiarów naturalnych aktywności  $^{14}\text{C}$ , ze szczególnym uwzględnieniem techniki liczników proporcjonalnych. Zwrócono szczególną uwagę na zagadnienia związane z błędem datowania radiowęglowego.

Kolejny rozdział omawia wyniki badań dendrochronologicznych autora, z uwzględnieniem wzajemnych powiązań datowania radiowęglowego z dendrochronologicznym. Wydatowanie dendrochronologiczne drzew z Roszkowa pozwoliło na uzyskanie wtórnego standardu aktywności  $^{14}\text{C}$ . W rozdziale szóstym sformułowane zostały założenia systemu do datowania radiowęglowego o podwyższonej precyzji. Opisano szczegółowo dotychczas istniejące i nowo zbudowane elementy aparatury oraz opisano skrótowo prace związane z jej kalibracją. Zaproponowano uwzględnianie w obliczeniach błędu wieku niepewności związanych z odchyleniami parametrów fizycznych aparatury od wartości standardowych. Na podstawie pomiarów powtarzanych dwu- lub wielokrotnie, oraz datowań próbek o znanym wieku stwierdzono, że rzeczywisty błąd datowania próbek o wieku rzędu 10 000 lat zawiera się zwykle w granicach 30-50 lat, a dla próbek młodszych - w granicach 25-40 lat.

W ostatnim rozdziale autor przedstawił rekonstrukcję przebiegu zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  w atmosferycznym  $\text{CO}_2$  w 300-letnim okresie z przełomu X i XI tysiąclecia ca! BP. Charakter zmian nie odbiega od obserwowanych w wielu okresach z ostatnich dziesięciu tysięcy lat. Zaobserwowano

periodyczne powtarzanie się przedziałów czasu o spadku koncentracji  $^{14}\text{C}$  podobnym do zrekonstruowanego, ze średnim odstępem czasu między przedziałami wynoszącym ok. 960 lat, postulując, że są one efektem tego samego mechanizmu zmian aktywności słonecznej. Różnice szybkości spadku  $\Delta^{14}\text{C}$  w różnych okresach 300-letnich mogą być wynikiem modulacji efektów zmian międzyplanetarnego pola magnetycznego przez ziemskie pole magnetyczne. Przedyskutowano znaczenie ujemnej korelacji między zmianami wartości  $\Delta^{14}\text{C}$  a zmianami szerokości słoju pnia dębu z Lublinka oraz dodatniej korelacji między szerokością słoju a wartością  $\delta^{13}\text{C}$ , jako przesłanki świadczącej za istnieniem związku między aktywności Słońca a zmianami klimatu.

## LITERATURA

- Aitchison T., Leese M., Mook W. G., Otlet B., Ottaway B. S., Pazdur M. F., van der Plicht J., Reimer P. R., Robinson S. W., Scott M., Stuiver M., Walker J., Weninger B., 1988. A comparison of methods used for the calibration of radiocarbon dates (rekopis).
- Andrée M., Oeschger H., Broecker W., Beavan N., Klas M., Mix A., Bonani G., Hofmann H. J., Suter M., Wolfli W., Peng T.-H., 1986a. Limits on the ventilation rate for the deep ocean over the last 12,000 years. *Climate Dynamics* v. 1, 53.
- Andrée M., Oeschger H., Broecker W. S., Beavan N., Mix A., Bonani G., Hofmann H. J., Morenzoni E., Nessi M., Suter M., Wolfli W., 1986b. AMS radiocarbon dates on foraminifera from deep sea sediments. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon* v. 28, no. 2A, 424-428.
- Attolini M. R., Galli M., Nanni T., 1988. Long and short cycles in solar activity during the last millenia. w: Stephenson F. R., Wolfendale A. W., [red.], Secular Solar and Geomagnetic Variations in the Last 10,000 Years, NATO Adv. Res. Workshop, Proc. Kluwer Acad. Publ., 49-68.
- Baillie M. G. L., 1977. The Belfast oak chronology to A.D. 1001. *Tree-Ring Bull.* v.37, 1-12.
- Baillie M. G. L., 1982. Tree-ring dating and archaeology. London, Croom-Helm, 274p.
- Baillie M. G. L., Pilcher J. R., 1973. A simple cross-dating program for tree-ring research. *Tree-Ring Bull.* v. 33, 7-14.
- Baillie M. G. L., Pilcher J. R., Pearson G. W., 1983. Dendrochronology at Belfast as a background to high-precision calibration. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 11th, Proc. *Radiocarbon* v. 25, 171-178.
- Barbetti M., 1980. Geomagnetic strength over the last 50,000 years and changes in atmospheric  $^{14}\text{C}$  concentration: emerging trends. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 192-199.
- Barton C. E., Merrill R. T., Barbetti M., 1979. Intensity of the Earth's magnetic field over the last 10,000 years. *Phys. Earth Planet. Interiors* v. 20, 96-110.
- Baxter M. S., 1983. An international tree ring replicate study. w: Mook W. G., Waterboik H. T. [red.], First Int. Symp.  $^{14}\text{C}$  and Archaeology, Proc., PACT v. 8, 123-132.
- Baxter M. S., Farmer J. G., 1973. Radiocarbon: short term variations. *Earth Planet. Sci. Lett.* v. 20, 295-299.
- Becker B., 1980. Tree-ring dating and radiocarbon calibration in South-Central Europe. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 219-226.
- Becker B., 1981. Fällungsdaten römischer Bauhölzer anhand einer 2350jährigen süddeutschen Eichen-Jahrringchronologie. *Fundber. Baden-Württ.* 6. 369-386.

- Becker B., 1983. The long-term radiocarbon trend of the absolute German oak tree-ring chronology, 2800 to 800 BC. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 11th, Proc. *Radiocarbon* v. 25, 197-203.
- Becker B., 1988. A 9224 years long absolute european tree-ring chronology and its extension to Late Glacial times. w: Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 13th, Abstracte, 39.
- Becker B., Kromer B., 1986. Extension of the Holocene dendrochronology by the Preboreal pine series, 8800 to 10,100 BP. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon* v. 28, no 2B, 964-968.
- Becker B., Schmidt B., 1982. Verlängerung der Mitteleuropäischen Eichenjährringchronologie in das zweite vorchristliche Jahrtausend (bis 1462 v. Chr.). *Arch. Korrbj.* 12, 101-106.
- Becker B., Schmidt B., (w przygotowaniu). Verlängerung des Eichenjährringkalenders für das nordliche Mitteleuropa bis 7200 v. Chr.
- Beer J., Giertz V., Moll M., Oeschger H., Riesan T., Storhm C., 1979. The contribution of the Swiss lake dwellings to the calibration of radiocarbon dates. w: Berger R., Suess H. E., [red.], Radiocarbon Dating, Internatl radiocarbon conf. 9th, Proc. Berkeley/Los Angeles, Univ California Press, 567-584.
- Beer J., Siegenthaler U., Blinov A., 1988a. Temporal  $^{10}\text{Be}$  variations in ice: information on solar activity and geomagnetic field intensity. w: Stephenson F. R., Wolfendale A. W., [red.], Secular Solar and Geomagnetic Variations in the Last 10,000 Years, NATO Adv. Res. Workshop, Proc. Kluwer Acad. Publ., 297-313.
- Beer J., Siegenthaler U., Bonani G., Finkel R. C., Oeschger H., Suter M., Wolfli W., 1988b. Information on past solar activity and geomagnetism from  $^{10}\text{Be}$  in the Camp Century ice core. *Nature* v. 331, 675-679.
- Bennett C. L., Beukens R. P., Clover M. R., Gove H. E., Liebert R. B., Litherland A. E., Purser K. H., Sondheim W., 1977. Radiocarbon dating using accelerators: negative ions provide the key. *Science* v. 198, 508-510.
- Berner W., Oeschger H., Stauffer B., 1980. Information on the  $\text{CO}_2$  cycle from ice core studies. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 227-235.
- Blinov A., 1986. The dependence of cosmogenic isotope production rate on solar activity and geomagnetic field variations. w: Stephenson F. R., Wolfendale A. W., [red.], Secular Solar and Geomagnetic Variations in the Last 10,000 Years, NATO Adv. Res. Workshop, Proc. Kluwer Acad. Publ., 329-340.
- Bluszcz A., Walanus A., 1980. Zestaw do amplitudowej i czasowej analizy impulsów z zespołów licznikowych służących do pomiaru naturalnych aktywności izotopu węgla  $^{14}\text{C}$ . Materiały Konferencji: Informatyczne systemy pomiarowe o skupionej i rozłożonej inteligencji w systemie CAMAC. Warszawa, 17-18.03, 53-54.
- Bonani G., Hofmann H. J., Morenzoni E., Nessi M., Suter M., Wolfli W., 1986. The ETH/SIN dating facility: a status report. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon* v. 28, No. 2A, 246-258.
- Brennkmeijer C. A., Mook W. G., 1979. The effect of electronegative impurities on  $\text{CO}_2$  proportional counting: an on-line purity test counter. w: Berger R., Suess H. E., [red.], Radiocarbon Dating, Internatl radiocarbon conf. 9th, Proc. Berkeley/Los Angeles, Univ California Press, 185-196.



- Broecker W. S., Peng T.-H., 1986. Carbon cycle: 1985. Glacial to Interglacial changes in the operation of the global carbon cycle. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon* v. 28, no. 2A, 309-327.
- Broecker W. S., Peng T.-H., Engh T., 1980. Modelling the carbon system. *Radiocarbon* v. 22, 565-598.
- Brown D. M., Munro M. A. R., Baillie M. G. L., Pilcher J. R., 1986. Dendrochronology - the absolute Irish standard. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon* v. 28, 279-283.
- Bruns M., Munnich K. O., Becker B., 1980. Natural radiocarbon variations from AD 200 to 800. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 273-277.
- Bucha V., 1970. Influence of the earth's magnetic field on radiocarbon dating. w: Olsson I. U. [red.], Radiocarbon variations and absolute chronology, Nobel Symposium 12th, Proc. New York, John Wiley and Sons, 501-510.
- Burchuladze A. A., Pagava S. V., Povinec P., Togonidze G. I., Usacev S., 1980. Radiocarbon variations with the 11-year solar cycle during the last century. *Nature* v. 287, 320-322.
- Burleigh R., Leese M., Tite M., 1986. An intercomparison of some AMS and small gas counter laboratories. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon* v. 28, No. 2A, 571-577.
- Cain W. F., 1979.  $^{14}\text{C}$  in modern american trees. w: Berger R., Suess H. E., [red.], Radiocarbon Dating, Internatl radiocarbon conf. 9th, Proc. Berkeley/Los Angeles, Univ California Press, 495-510.
- Castagnoli G., Lal D., 1980. Solar modulation effects in terrestrial production of carbon-14. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 133-158.
- Cavallo L. M., Mann W. B., 1980. New National Bureau of Standards contemporary carbon-14 standards. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 962-963.
- Clark R. M., 1975. A calibration curve for radiocarbon dates. *Antiquity* v. 49, 251-266.
- Craig, H., 1954. Carbon-13 in plants and the relationship between carbon-13 and carbon-14 variations in nature. *J. Geol.* v. 62, 115-149.
- Creer K. M., 1988. Geomagnetic field and radiocarbon activity through holocene time. w: Stephenson F. R., Wolfendale A. W., [red.], Secular Solar and Geomagnetic Variations in the Last 10,000 Years, NATO Adv. Res. Workshop, Proc. Kluwer Acad. Publ., 381-397.
- Currie L. A., Gerlach R. W., Klouda G. A., Ruegg F. C., Tompkins G. B., 1983. Miniature signals and miniature counters: accuracy assurance via microprocessors and multiparameter control techniques. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 11th, Proc. *Radiocarbon* v. 25, 553-564.
- Czech A., 1986. Pomiar dendrochronologiczne drzew kopalnych z III tysiąclecia BC o wieku wyznaczonym metoda  $^{14}\text{C}$ . Praca magisterska. Instytut Fizyki Pol. Śl., Gliwice.
- Damon P. E., 1988. Production and decay of radiocarbon and its modulation by geomagnetic field-solar activity changes with possible implications for global environment. w: Stephenson F. R., Wolfendale A. W., [red.], Secular Solar and Geomagnetic Variations in the Last 10,000 Years, NATO Adv. Res. Workshop, Proc. Kluwer Acad. Publ., 267-285.

- Damon P. E., Linick T. W., 1986. Geomagnetic-heliomagnetic modulation of atmospheric radiocarbon production. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon* v. 28, no. 2A, 266-278.
- Damon P. E., Long A., Wallick E. I., 1973. On the magnitude of the 11-year radiocarbon cycle. *Earth Planet. Sci. Lett.* v. 20, 311-314.
- Damon P. E., Ferguson C. W., Long A., Wallick E. I., 1974. Dendrochronologic calibration of the radiocarbon time scale. *American Antiquity* v. 39, 350-366.
- Damon P. E., Lerman J. C., Long A., 1978. Temporal fluctuations of atmospheric  $^{14}\text{C}$ : causal factors and implications. *Ann. Rev. Earth Planetary Sci.* v. 6, 457-494.
- Damon P. E., Sternberg R. S., Radnell C. J., 1983. Modeling of atmospheric radiocarbon fluctuations for the past three centuries. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 11th, Proc. *Radiocarbon* v. 25, 249-258.
- Denton G. H., Karlén W., 1973. Holocene climatic variations - their pattern and possible cause. *Quatern. Res.* v. 3, 155-205.
- Dergaczev V. A., Koczarov G. E., 1980. Natural processes and time fluctuations in the radiocarbon concentration of the atmosphere. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 236-244.
- Douglass A. F., 1921. Dating our prehistoric ruins. *Natural History* v. 21, 27-30.
- Eckstein D., 1976. Absolute Datierung der wikingerzeitlichen Siedlung Haithabu/Schleswig-Holstein mit Hilfe der Dendrochronologie. *Naturwissenschaftliche Rundschau* H. 29, 81-84.
- Eckstein D., Bauch J., 1969. Beitrag zur Rationalisierung eines dendrochronologischen Verfahrens und zur Analyse seiner Aussagesicherheit. *Forstwiss. Zentralblatt* Jhrg. 88, 230-250.
- Eddy J. A., 1976. The Maunder Minimum. *Science* v. 192, 1189-1202.
- Eddy J. A., 1977. Climate and the changing Sun. *Climatic change* v. 1, 173-190.
- Eichinger L., Rauert W., Salvamoser J., Wolf M., 1980. Large volume liquid scintillation counting of carbon-14. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 417-427.
- Ekdahl, C. A., Keeling C. A., 1973. Atmospheric carbon dioxide and radiocarbon in the natural carbon cycle: I. Quantitative deductions from records at Manua Loa observatory and at the South Pole, w: Woodwell G. M., Pecan E. V., [red.], Carbon and the biosphere, Brookhaven symposium in biol, 24th, Proc: Upton, New York, 1972: USAEC Conf 720510, 51-85.
- McElhinny M. W., Senanayake W. E., 1982. Variations in the geomagnetic dipole 1: the past 50,000 years. *J. Geomagn. Geoelectr.* v. 34, 39-51.
- Elsasser W., Ney E. P., Winckler J. R., 1956. Cosmic-ray intensity and geomagnetism. *Nature* v. 178, 1226-1227.
- Encyclopedia of Physics, 1961. S. Flugge [red.], v. XLVI/1, Berlin.
- Fan C. Y., Chen T. M., Yun S. X., Dai K. M., 1983. Radiocarbon activity variation in dated tree rings grown in Mackenzie delta. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 11th, Proc. *Radiocarbon* v. 25, 205-215.

- Fan C. Y., Chen T. M., Yun S. X., Dai K. M., 1986. Radiocarbon activity variation in dated tree rings, grown in Mackenzie delta. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon* v. 28, nr. 2A, 300-305.
- Ferguson C. W., 1969. A 7104-year annual tree-ring chronology for bristlecone pine, *Pinus aristata*, from the White Mountains, California. *Tree-Ring Bull.* v. 29, 1-29.
- Ferguson C. W., 1970. Dendrochronology of bristlecone pine, *Pinus aristata*: establishment of a 7484-year chronology in the White Mountains of eastern-central California. w: Olsson I. U. [red.], Radiocarbon variations and absolute chronology, Nobel Symposium 12th, Proc. New York, John Wiley and Sons, 237-245.
- Ferguson C. W., Graybill D. A., 1983. Dendrochronology of bristlecone pine: a progress report. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 11th, Proc. *Radiocarbon* v. 25, 287-288.
- Finney S. A., 1988. The spectrum of radiocarbon. MSc. Thesis, Dept. of Planetary Science, Univ. of Arizona, Tucson.
- Florkowski T., Grabczak J., Kuc T., Róžański K., 1977. Determination of radiocarbon in water by gas or liquid scintillation counting. w: Povinec P., Usacev S. [red.], Low-Radioactivity Measurements and Applications, Int. Conf. Proc. Bratislava, 157-164.
- Francey R. J., Farquhar G. D., 1982. An explanation of the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  variations in tree rings. *Nature* v. 297, 28-31.
- Freundlich J. C., Rutloh M., 1972. Radiocarbon dating by carbon dioxide method influence and removal of known impurities. w: Rafter T.A., Grant-Taylor T. [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 8th, Proc. Royal Soc. New Zealand, B24-B35.
- Fritts H. C., 1976. Tree-rings and climate. London, New York, San Francisco, Academic Press, 567p.
- Godwin H., 1962. Half-life of radiocarbon, decisions of the Fifth Radiocarbon Dating Conference, Cambridge 1962. *Nature* v. 195, 943-945.
- Goslar T., 1981. Badanie przydatności muszli do datowania metodą  $^{14}\text{C}$ . Praca magisterska, Instytut Fizyki Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Goslar T., 1987. Dendrochronological studies in the Gliwice Radiocarbon Laboratory, equipment, first results. *Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser. AIII, Geol.-Geogr.* v. 145, 97-104.
- Goslar T., Pazdur M. F., 1985a. Contamination studies on mollusk shell samples. *Radiocarbon* v. 27, 33-42.
- Goslar T., Pazdur M.F., 1985b. "Czarny dąb" z Lublinka - najstarszy dąb koplany z terenu Polski. *Wszechświat* t. 86, 203-204.
- Goslar T., Pazdur M. F., 1986.  $^{10}\text{Be}$ : jego poznanie i zastosowania. *Zesz. Nauk. Pol. Sl. ser. Mat.-Fiz. Geochronometria* nr 2 z. 47, 163-174.
- Goslar T., Walanus A., 1987. A Monte-Carlo study of the probability distribution of "t" value used in dendrochronological dating. *Zesz. Nauk. Pol. Sl. ser. Mat.-Fiz. Geochronometria* nr 4 z. 56, 9-18.
- Goslar T., Michczyńska D. J., Pazdur M. F., 1989a. Datowanie radiowęglowe wysokiej precyzji i probabilistyczna interpretacja dat radiowęglowych. *Archeologia Polski* (w druku).

- Goslar T., Pazdur A., Pazdur M. F., Walanus A., Zastawny A., 1989b. Stanowisko pomiarowe z licznikiem proporcjonalnym o dużej objętości do datowania  $^{14}\text{C}$ . *Zesz. Nauk. Pol. Śl., ser. Mat.-Fiz., Geochronometria*, (w przygotowaniu).
- Grabczak J., Kuc T., 1986. Datowanie  $^{14}\text{C}$  metodą scyntylicyjną. *Zesz. Nauk. Pol. Śl. ser. Mat.-Fiz. Geochronometria nr 1 z. 46*, 35-44.
- Grey D. C., Damon P. E., 1970. Sunspots and radiocarbon dating in the Middle ages. w: Berger R. [red.], *Scientific studies in Medieval archaeology*: Berkeley, Univ California Press, 167-182.
- Grootes P. M., 1977. Thermal diffusion isotopic enrichment and radiocarbon dating beyond 50,000 years BP. Thesis, Univ. of Groningen.
- Grootes P. M., Stuiver M., Farwell G. W., Schaad T. P., Schmidt F. H., 1980. Enrichment of  $^{14}\text{C}$  and sample preparation for  $\beta$  and ion counting. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], *Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. Radiocarbon v. 22*, 487-500.
- Gulliksen S., Nydal R., 1979. Further improvement of counter background and shielding. w: Berger R., Suess H. E., [red.], *Radiocarbon Dating, Internatl radiocarbon conf. 9th, Proc. Berkeley/Los Angeles, Univ California Press*, 176-184.
- Hakansson S., 1980. Temperature-dependent seasonal variation of the background in counters used for radiocarbon dating. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], *Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. Radiocarbon v. 22*, 448-454.
- Harbottle G., Sayre E. V., Stoenner R. W., 1979. Carbon-14 dating of small samples by proportional counting. *Science v. 206*, 683-685.
- Hedges R. E. M., Moore C. B., 1978. Enrichment of  $^{14}\text{C}$  and radiocarbon dating. *Nature v. 276*, 255.
- Hollstein E., 1965. Jahrringchronologische Datierung von Eichenhölzern ohne Waldkante. *Bonner Jahrbuch Bd. 165*, 12-27.
- Hollstein E., 1980. Mitteleuropäische Eichenchronologie; Trierer Grabungen Forschungen. Verlag Philipp von Zabern, Mainz, 273s.
- Holzhauser H. P., 1984. Zur Geschichte der Aletschgletscher und des Fieschergletschers. *Physische Geographie v. 13*, Universität Zurich, 488s.
- Honda M., Arnold J. R., 1964. Effects of cosmic rays on meteorites. *Science v. 143*, 203-212.
- Houtermans J. C., 1971. Geophysical interpretations of bristlecone pine radiocarbon measurements using a method of Fourier analysis for unequal-space data. PhD. Dissert., Univ. Bern, Switzerland.
- Houtermans J. C., Suess H. E., Oeschger H., 1973. Reservoir models and production rate variations of natural radiocarbon. *J. Geophys. Res. v. 79*, 1897-1908.
- Huber B., Giertz-Siebenlist V., 1968. Unsere tausendjährige Jahrringchronologie durchschnittlich 57 (10-150)-fach belegt. *Sitz.-Ber. Osterr. Akad. Wiss., Math.-naturw. Kl. Abt. I Bd. 18*, 37-42.
- Hundhausen A. J., 1979. Solar activity and the solar wind. *Rev. Geophys. Space Phys. v. 17*, 2034-2048.
- International Study Group, 1982. An inter-laboratory comparison of radiocarbon measurements in tree rings. *Nature v. 298*, 619-623.

- Jelen K., Geyh M., 1986. A low-cost miniature counter system for radiocarbon dating. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 13th, Proc. *Radiocarbon* v. 28, No. 2A, 578-585.
- de Jong A. F. M., 1981. Natural  $^{14}\text{C}$  variations. Thesis, Univ. of Groningen.
- de Jong A. F. M., Mook W. G., 1980. Medium-term  $^{14}\text{C}$  variations. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 267-272.
- de Jong A. F. M., Becker B., Mook W. G., 1986. High-precision calibration of the radiocarbon time scale, 3930-3230 cal BC. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon* v. 28, no 2B, 939-942.
- de Jong A. F. M., Mook W. G., Becker B., 1979. Confirmation of the Suess wiggles: 3200-3700 BC. *Nature* v. 280, 48-49.
- Keeling C. D., 1973. Industrial production of carbon dioxide from fossil fuel and limestone. *Tellus* v. 25, 174-198.
- Kienast F., Schweingruber F. H., Braker O. U., Schar E., 1987. Tree-ring studies on conifers along ecological gradients and the potential of single-year analyses. *Can. J. For. Res.* v. 17, 683-696.
- Klein J., Lerman J. C., Damon P. E., Ralph E. K., 1982. Calibration of radiocarbon dates: tables based on the consensus data of the Workshop on calibrating the radiocarbon timescale. *Radiocarbon* v. 24, 103-150.
- Koczorow G. E., Bitwiskas T. T., Wasiljew W. A., Diergaczow W. A., Konstantinow B. P., Mieczwariszwilli R. J., Ostriakow W., M., Stupniewa A. W., 1985. Kosmogiennyje izotopy i astrofiziczeskije jawlenia, w: G. E. Koczorow [red.], Astrofiziczeskije jawlenia i radiouglierod, FTI Leningrad, 9-142.
- Konstantinow B. P., Koczorow G. E., 1985. Astrofiziczeskije jawlenia i radiouglierod, w: G. E. Koczorow [red.], Astrofiziczeskije jawlenia i radiouglierod, FTI Leningrad, 143-178.
- Korff S. A., Mendell R. B., 1980. Variations in radiocarbon production in the Earth's atmosphere. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 159-165.
- Kromer B., 1984. Recalibration of Heidelberg  $^{14}\text{C}$  laboratory data. *Radiocarbon* v. 26, 148.
- Kromer B., Rhein M., Bruns M., Schoch-Fischer H., Münnich K. O., Stuiver M., Becker B., 1986. Radiocarbon calibration data for the 6th to the 8th millenia BC. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon* v. 28, no 2B, 954-960.
- Kruse H. H., Linick T. W., Suess H. E., Becker B., 1980. Computer-matched radiocarbon dates of floating tree-ring series. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 260-266.
- Lal D., Revelle R., 1984. Atmospheric  $\text{P CO}_2$  changes recorded in lake sediments. *Nature* v. 308, 344-346.
- LaMarche V. C. Jr., 1978. Tree-ring evidence of past climatic variability. *Nature* v. 276, 334-338.
- Lamb H. H., 1972. Climate: present, past and future. v. 1, London, Methuen.
- Laxton R. R., Litton C. D., 1982. Information theory and dendrochronology. *Science and Archaeology* v. 24, 9-24.

- Lazear G., Damon P. E., Sternberg R. S., 1980. The concept of DC gain in modeling secular variations in atmospheric  $^{14}\text{C}$ . w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 318-327.
- Leavitt S. W., Long A., 1983. On a 50-year "climate-free"  $\delta^{13}\text{C}$  record from juniper tree rings. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 11th, Proc. *Radiocarbon* v. 25, no. 2A, 267-268.
- Leavitt S. W., Long A., 1986. Trends of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios in pinyon tree rings of the American southwest and the global carbon cycle. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon* v. 28, no. 2A, 376-382.
- Lerman J. C., Mook W. G., Vogel J. C., 1970. C-14 in tree-rings from different localities. w: Olsson I. U. [red.], Radiocarbon variations and absolute chronology, Nobel Symposium 12th, Proc. New York, John Wiley and Sons, 275-301.
- Leuschner H. H., Delorme A., 1984. Verlängerung der Göttinger Eichenjährringchronologien für Nord- und Süddeutschland bis zum Jahr 4008 v. Chr. *Forstarchiv* 55, 3-5.
- Li Y.-H., Peng T.-H., Broecker W. S., Östlund H. G., 1984. The average vertical mixing coefficient for the oceanic thermocline. *Tellus* v. 36B, 212-217.
- Libby W. F., 1946. Atmospheric helium three and radiocarbon from cosmic radiation. *Phys. Rev.* v. 69, 671.
- Linick T. W., Suess H. E., Becker B., 1985. La Jolla measurements of radiocarbon in South German oak tree-ring chronologies. *Radiocarbon* v. 27, 20-32.
- Linick T. W., Long A., Damon P. E., Ferguson C. W., 1986. High-precision radiocarbon dating of bristlecone pine from 6554 to 5350 BC. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon* v. 28, no. 2B, 943-953.
- Lingenfelter R. E., Ramaty R., 1970. Astrophysical and geophysical variations in  $^{14}\text{C}$  production, w: Olsson I. U. [red.], Radiocarbon variations and absolute chronology, Nobel Symposium 12th, Proc. New York, John Wiley and Sons, 513-537.
- Longin R., 1970. Extraction du collagène des os fossiles pour leur datation par la méthode du Carbone 14. Ph.D. Thesis, Lyon.
- Loosli H. H., Heimann M., Oeschger H., 1980. Low-level gas proportional counting in an underground laboratory. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 461-469.
- Lubczyński W., 1983. Analiza statystyczna długookresowej stabilności i reprodukcyjności warunków pracy liczników proporcjonalnych. Praca magisterska, Instytut Fizyki Pol. Śl., Gliwice.
- Lubczyński W., Pazdur M.F., Walanus A., 1986. Analiza fluktuacji i źródeł tła liczników proporcjonalnych w Laboratorium C-14 w Gliwicach. *Zesz. Nauk. Pol. Śl. ser. Mat.-Fiz. Geochronometria nr 1* z. 46, 117-132.
- Lund S. P., Banerjee S. K., 1985. Late Quaternary paleomagnetic field secular variations from two Minnesota lakes. *J. Geophys. Res.* v. 90, 803-825.
- Mangerud J., 1972. Radiocarbon dating of marine shells, including discussion of apparent age of recent shells from Norway. *Boreas* v. 1, 143-172.
- Mayaud P., N., 1982. The aa indices: a 100 year series characterizing the magnetic activity. *J. Geophys. Res.* v. 77, 6870-6874.

- Michczyńska D. J., Pazdur M. F., Walanus A., 1988. Bayesian approach to probabilistic calibration of radiocarbon dates. *PACT* (w druku).
- Moljk A., Curran S. C., 1954. Beta spectra of  $^{14}\text{C}$  and  $^{35}\text{S}$ . *Phys. Rev.* v. 96, 395-398.
- Mook W. G., 1983. International comparison of proportional gas counters for  $^{14}\text{C}$  activity measurements. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 11th, Proc. *Radiocarbon* v. 25, 475-484.
- Mook W. G., 1986. Business meeting. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon* v. 28, no. 2A, 799.
- Mościcki W., 1979. Examination of counting efficiency during measurements of natural  $^{14}\text{C}$ . w: Berger R., Suess H. E., [red.], Radiocarbon Dating, Internatl radiocarbon conf. 9th, Proc. Berkeley/Los Angeles, Univ California Press, 197-201.
- Mościcki W., Zastawny A., 1962. Apparatus used in the laboratory of absolute geochronology for determining the age of sample by the  $^{14}\text{C}$  procedure, *Nukleonika* v. 7, 801-817.
- Mościcki W., Zastawny A., 1976. Gliwice (Gdańsk) radiocarbon dates III. *Radiocarbon* v. 18, 50-59.
- Mościcki W., Zastawny A., 1977. New proportional counter assembly in the Gliwice  $^{14}\text{C}$  Laboratory. w: Povinec P., Usačev S. [red.], Low-Radioactivity Measurements and Applications, Int. Conf. Proc., Bratislava, 91-92.
- Mościcki W., Pazdur A., Pazdur M.F., Zastawny A., 1978. Gliwice radiocarbon dates IV. *Radiocarbon* v. 20, 405-415.
- Munro M. A. R., 1984. An improved algorithm for crossdating tree-ring series. *Tree-Ring Bull.* v. 44, 17-27.
- Nefel A., Oeschger H., Suess H. E., 1981. Secular non-random variations of cosmogenic carbon-14 in the terrestrial atmosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* v. 56, 127-147.
- Nefel A., Oeschger H., Staffelbach T., Stauffer B., 1988.  $\text{CO}_2$  record in the Byrd ice core 50,000 - 5,000 years BP. *Nature* v. 295, 222-223.
- Niemiec O., F., Gofman J. B., 1975. *Sprawoznaczenie po jądrowej fizyce*. Izdatielstwo "Naukowa Dumka", Kijów.
- Nishiizumi K., Regnier S., Marti K., 1980. Cosmic ray exposure ages of chondrites, pre-irradiation and constancy of cosmic ray flux in the past. *Earth Planet. Sci. Lett.* v. 50, 156-170.
- Nydal R., 1968. Further investigation on the transfer of radiocarbon in Nature. *J. Geophys. Res.* v. 73, 3617-3635.
- Nydal R., Lovseth K., Skogseth F., 1979. A survey of radiocarbon variations in nature since the Test Ban Treaty. w: Berger R., Suess H. E., [red.], Radiocarbon Dating, Internatl radiocarbon conf. 9th, Proc. Berkeley/Los Angeles, Univ California Press, 313-323.
- Nydal R., Gulliksen S., Lovseth K., 1980. An analysis of shielding efficiency for  $^{14}\text{C}$  counters. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 470-478.
- O'Brien K., 1979. Secular variations in the production of cosmogenic isotopes in the Earth's atmosphere. *J. Geophys. Res.* v. 84, 423.

- Oeschger H., Houtermans J., Loosli H., Wahler M., 1970. The constancy of cosmic radiation from isotopes studies in meteorites and on the Earth. w: Olsson I. U. [red.], Radiocarbon variations and absolute chronology, Nobel Symposium 12th, Proc. New York, John Wiley and Sons, 471-498.
- Oeschger H., Siegenthaler U., Schotterer U., Gugelmann A., 1975. A box diffusion model to study the carbon dioxide exchange in nature. *Tellus* v. 27, 167-192.
- Oeschger H., Lehmann B., Loosli H. H., Moell M., Neftel A., Schotterer U., Zumbunn R., 1979. Recent progress in low-level counting and other isotope detection methods. w: Berger R., Suess H. E., [red.], Radiocarbon Dating, Internatl radiocarbon conf. 9th, Proc. Berkeley/Los Angeles, Univ California Press, 147-157.
- Otlet R. L., Walker A. J., Hewson A. D., Burleigh R., 1980.  $^{14}\text{C}$  interlaboratory comparison in the UK: experiment design, preparation and preliminary results. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 936-946.
- Otlet R. L., Huxtable G., Sanderson D. C. W., 1986. The development of practical systems for  $^{14}\text{C}$  measurements in small samples using miniature counters. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon* v. 28, No. 2A, 603-614.
- Pazdur A., Pazdur M.F., 1986. Aparatura pomiarowa Laboratorium  $^{14}\text{C}$  w Gliwicach. Doświadczenia konstrukcyjne i eksploatacyjne. *Zesz. Nauk. Pol. Sl. ser. Mat.-Fiz. Geochronometria nr 1*. z. 46, 55-69.
- Pazdur A., Pazdur M.F., Zastawny A., 1979. Gliwice radiocarbon dates V. *Radiocarbon* v. 21, 165-170.
- Pazdur A., Awsiak R., Bluszcz A., Pazdur M.F., Walanus A., Zastawny A., 1982. Gliwice radiocarbon dates VII. *Radiocarbon* v. 24, 171-181.
- Pazdur A., Awsiak R., Goslar T., Pazdur M. F., 1986. Spalanie próbek organicznych i oczyszczanie  $\text{CO}_2$  przeznaczonego do pomiarów radiowęglu. *Zesz. Nauk. Pol. Sl. ser. Mat.-Fiz. Geochronometria nr 2*. z. 47, 109-115.
- Pazdur M. F., 1977. Problemy metodologii i opracowania statystycznego wyników pomiarów naturalnych aktywności  $^{14}\text{C}$ . Praca doktorska, Instytut Fizyki Pol. Sl., Gliwice.
- Pazdur M. F., 1980. Radiowęgiel: izotop uniwersalny. *Postępy Fizyki* t. 31, 321-343.
- Pazdur M. F., 1982. Badanie dokładności datowania metodą  $^{14}\text{C}$  późnoplejstocęńskich i holocęńskich osadów organogenicznych. *Zesz. Nauk. Pol. Sl. ser. Mat.-Fiz.* z. 41, 1-81.
- Pazdur M. F., 1986a. Dokładność datowania metodą  $^{14}\text{C}$  gleb, torfów i gytji. *Zesz. Nauk. Pol. Sl. ser. Mat.-Fiz. Geochronometria nr 1*. z. 46, 83-96.
- Pazdur M. F., 1986b. Współczesny stan i kierunki rozwoju chronometrii radiowęglowej. *Zesz. Nauk. Pol. Sl. ser. Mat.-Fiz. Geochronometria nr 1*. z. 46, 15-26.
- Pazdur M. F., Walanus A., 1980. Analiza długookresowej stabilności warunków pracy aparatury pomiarowej w laboratorium  $^{14}\text{C}$ . Cz. I. Analiza reprodukowalności warunków pomiaru próbek tła i standardu aktywności. *Zesz. Nauk. Pol. Sl., Ser. Mat.-Fiz.* z. 32, 111-120.
- Pazdur M. F., Zastawny A., 1987. High increase of background in the Gliwice Radiocarbon Laboratory during last days of April, 1986, and its time changes. *Radiocarbon* v. 29, 156-158.



- Pazdur M. F., Walanus A., Mościcki W., 1978. A method of continuous examination of counting efficiency during measurement of natural radiocarbon by a  $\text{CO}_2$  filled proportional counter. *Nucl. Instr. Meth. v.* 151, 541-547.
- Pazdur M. F., Awsiuik R., Pazdur A., Walanus A., 1980a. Interlaboratory cross-check dating at Gliwice Radiocarbon Laboratory. *Quaestiones Geographicae v.* 6, 79-81.
- Pazdur M.F., Pazdur A., Zastawny A., 1980b. Gliwice radiocarbon dates VI. *Radiocarbon v.* 22, 61-67.
- Pazdur M.F., Awsiuik R., Bluszcz A., Pazdur A., Walanus A., Zastawny A., 1982. Gliwice radiocarbon dates VIII. *Radiocarbon v.* 24, 182-193.
- Pazdur M.F., Awsiuik R., Bluszcz A., Pazdur A., Walanus A., Zastawny A., 1983. Gliwice radiocarbon dates IX. *Radiocarbon v.* 25, 843-866.
- Pazdur M.F., Awsiuik R., Bluszcz A., Goslar T., Pazdur A., Walanus A., Zastawny A., 1985. Gliwice radiocarbon dates X. *Radiocarbon v.* 27, 52-73.
- Pearson G. W., 1979. Precise  $^{14}\text{C}$  measurements by liquid scintillation counting. *Radiocarbon v.* 21, 1-21.
- Pearson G. W., 1986. Precise calendrical dating of known growth-period samples using a "curve fitting" technique. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon v.* 28, no 2A, 292-299.
- Pearson G. W., Baillie M. G. L., 1983. High-precision  $^{14}\text{C}$  measurements of Irish oaks to show the natural atmospheric  $^{14}\text{C}$  variations of the AD time period. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 11th, Proc. *Radiocarbon v.* 25, 187-196.
- Pearson G. W., Stuiver M., 1986. High-precision calibration of the radiocarbon time scale 500-2500 BC. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon v.* 28, no 2B, 839-862.
- Pearson G. W., Pilcher J. R., Baillie M. G. L., Corbett D. M., Qua F., 1986. High-precision  $^{14}\text{C}$  measurements of Irish oaks to show the natural  $^{14}\text{C}$  variation from AD 840-5210 BC. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon v.* 28, no 2B, 911-934.
- Pilcher J. R., Hillam J., Baillie M. G. L., Pearson G. W., 1977. A long subfossil oak tree-ring chronology from the north of Ireland. *New Phytol. v.* 79, 713-729.
- Pilcher J. R., Baillie M. G. L., Schmidt B., Becker B., 1984. A 7272-year tree-ring chronology for western Europe. *Nature v.* 312, 150-152.
- van der Plicht J., Mook W. G., Hasper H., 1988. Automatic calibration of radiocarbon dates. *PACT (w druku)*.
- Polach H. A., 1979. Correlation of  $^{14}\text{C}$  activity of NBS oxalic acid with Arizona 1850 wood and ANU sucrose standard. w: Berger R., Suess H. E., [red.], Radiocarbon Dating, Internatl radiocarbon conf. 9th, Proc. Berkeley/Los Angeles, Univ. California Press, 115-124.
- Povinec P., 1983. Short-term variations in  $^{14}\text{C}$  concentration. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 11th, Proc. *Radiocarbon v.* 25, no. 2A, 259-266.
- Purser K. H., Liebert R. B., Russo C. J., 1980. MACS: an accelerator-based radioisotope measuring system. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon v.* 22, 794-806.

- Radnell C. J., Muller A. B., 1980. Memory effects in the production of benzene for radiocarbon dating. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 479-486.
- Raisbeck G. M., Yiou F., 1988.  $^{10}\text{Be}$  as proxy indicator of variations in solar activity and geomagnetic field intensity during the last 10,000 years. w: Stephenson F. R., Wolfendale A. W., [red.], Secular Solar and Geomagnetic Variations in the Last 10,000 Years, NATO Adv. Res. Workshop, Proc. Kluwer Acad. Publ., 287-296.
- Rajamae R., Punning J.-M., 1980. Some possibilities for development of  $^{14}\text{C}$  measurements by liquid scintillation counting. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 435-441.
- Ralph E. K., Michael H. N., Han M. C., 1973. Radiocarbon dates and reality. *MASCA Newsletter* v. 9, 1-20.
- Ralska-Jasiewiczowa M. [red.], 1987. Environmental changes recorded in lakes and mires of Poland during the last 13000 years. Praca zbiorowa. *Acta Palaeobotanica* v. 27 no. 1, 334s.
- Reinsch C. H., 1967. Smoothing by spline functions. *Numerische Mathematik* v. 10, 177-183.
- Robinson S. W., 1988. CALSTS radiocarbon calibration program. (maszynopis, nieopubl.).
- Roedel W., 1980. On the climate-radiocarbon relationship: nitric oxide and ozone as connecting links between radiation and Earth's  $^{14}\text{C}$  surface temperatures. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 250-259.
- Schmidt B., 1981. Beitrag zum Aufbau der holozänen Eichenchronologie in Mitteleuropa. *Arch. Korrbbl.* 11, 361-363.
- Schmidt B., 1987. Dendrochronologie und Ur- und Frühgeschichte. Köln.
- Schmidt B., Gruhle W., 1988. Klima, Radiokohlenstoffgehalt und Dendrochronologie. *Naturwiss. Rundschau* 41, 177-182.
- Schmidt B., Schwabedissen H., 1982, Ausbau des Mitteleuropäischen Eichenjahrringkalenders bis in neolithische Zeit (2061 v. Chr.). *Arch. Korrbbl.* 12, 107-108.
- Schoch H., Bruns M., Münnich K. O., Münnich M., 1980. A multi-counter system for high precision carbon-14 measurements. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 442-447.
- Schotterer U., Oeschger H., 1980. Low-level scintillation counting in an underground laboratory. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 505-511.
- Schweingruber F. H., 1988a. Tree-rings; basics and applications of dendrochronology. D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, Boston, Lancaster, Tokyo, 276p.
- Schweingruber F. H., 1988b. Climatic information for the past hundred years in width and density of conifer growth rings. w: Wanner H., Siegenthaler U. [red.], Long and Short Term Variability of Climate, *Lecture Notes in Earth Sciences* v. 16, 35-55.
- Schweingruber F. H., Bräker O. U., Schär E. S., 1978. X-ray densitometric results for subalpine conifers and their relation to climate. w: Fletcher J. [red.], Dendrochronology in Europe, BAR Internatl. Ser. 51, Oxford, 89-100.

- Schweingruber F. H., Albrecht H., Beck M., Hessel J., Joos K., Keller D., Kontic R., Lange K., Niederer M., Nippel C., Spang S., Spinnler A., Steiner B., Winkler-Seifert A., 1986. Abrupte Zuwachsschwankungen in Jahrringabfolgen als ökologische Indikatoren. *Dendrochronologia* v. 4, 125-183.
- Scott E. M., Baxter M. S., Aitchison T. C., 1983.  $^{14}\text{C}$  dating reproducibility: evidence from a combined experimental and statistical programme. w: Mook W. G., Waterbolk H. T. [red.], First Int. Symp.  $^{14}\text{C}$  and Archaeology, Proc. *PACT* v. 8, 133-145.
- Scott E. M., Baxter M. S., Aitchison T. C., Harkness D. D., Cook G. T., 1986. Announcement of a new collaborative study for intercalibration of  $^{14}\text{C}$  dating laboratories. *Radiocarbon* v. 28, 167-169.
- Scott E. M., Baxter M. S., Harkness D. D., Aitchison T. C., Cook G. T., 1987. Recent progress in the international calibration of radiocarbon laboratories. Proc. 2nd  $^{14}\text{C}$  and Archaeology Conf. Groningen, Sept. 1987.
- Scott E. M., Aitchison T. C., Harkness D. D., Baxter M. S., Cook G. T., 1989. An interim progress report on stages 1 and 2 of the international collaborative programme. *Radiocarbon* v. 31, (w druku).
- Siegenthaler U., 1983. Uptake of excess  $\text{CO}_2$  by an outcrop-diffusion model of the ocean. *J. Geophys. Res.* v. 88, 3599-3608.
- Siegenthaler U., 1986. Carbon dioxide; its natural cycle and anthropogenic perturbation. w: P. Buat-Ménard [red.], The role of air-sea exchange in geochemical cycling. D. Reidel Publ. Comp., 209-247.
- Siegenthaler U., Beer J., 1988. Model comparison of  $^{14}\text{C}$  and  $^{10}\text{Be}$  isotope records. w: Stephenson F. R., Wolfendale A. W., [red.], Secular Solar and Geomagnetic Variations in the Last 10,000 Years, NATO Adv. Res. Workshop, Proc. Kluwer Acad. Publ., 315-328.
- Siegenthaler U., Oeschger H., 1978. Predicting future atmospheric carbon dioxide levels. *Science* v. 199, 388-395.
- Siegenthaler U., Heimann M., Oeschger H., 1980.  $^{14}\text{C}$  variations caused by changes in the global carbon cycle. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 177-191.
- Siscoe G. L., 1978. Solar-terrestrial influences on weather and climate. *Nature* v. 276, 348-352.
- Sonett C. P., 1984. Very long solar periods and the radiocarbon record. *Rev. Geophysics Space Physics* v. 22, 239-254.
- Sonett C. P., Suess H. E., 1984. Correlation of bristlecone pine ring widths with atmospheric  $^{14}\text{C}$  variations: a climate-Sun relation. *Nature* v. 307, 141-143.
- Srdoc D., Obelić B., Horvatinčić N., 1983. Radiocarbon dating of millimole-sized gaseous samples. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 11th, Proc. *Radiocarbon* v. 25, 485-492.
- Stuiver M., 1970. Long-term  $^{14}\text{C}$  variations. w: Olsson I. U. [red.], Radiocarbon variations and absolute chronology, Nobel Symposium 12th, Proc. New York, John Wiley and Sons, 197-213.
- Stuiver M., 1978. Radiocarbon timescale tested against magnetic and other dating methods. *Nature* v. 273, 271-274.
- Stuiver M., 1980a. Workshop on  $^{14}\text{C}$  data reporting. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 964-966.

- Stuiver M., 1980b. Solar variability and climatic change during the current millenium. *Nature* v. 286, 868-871.
- Stuiver M., 1982. A high-precision calibration of the AD radiocarbon timescale. *Radiocarbon* v. 24, 1-26.
- Stuiver M., 1983. Statistics of the AD record of climatic and carbon isotopic changes. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 11th, Proc. *Radiocarbon* v. 25, 219-228.
- Stuiver M., Braziunas T. F., 1988. The solar component of the atmospheric  $^{14}\text{C}$  record. w: Stephenson F. R., Wolfendale A. W., [red.], Secular Solar and Geomagnetic Variations in the Last 10,000 Years, NATO Adv. Res. Workshop, Proc. Kluwer Acad. Publ., 245-266.
- Stuiver M., Polach H. A., 1977. Discussion - reporting of  $^{14}\text{C}$  data. *Radiocarbon* v. 19, 355-363.
- Stuiver M., Pearson G. W., 1986. High-precision calibration of the radiocarbon time scale, AD 1950 - 500 BC. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon* v. 28, no 2B, 805-838.
- Stuiver M., Quay P. D., 1980a. Changes in atmospheric carbon-14 attributed to a variable Sun. *Science* v. 207, 11-19.
- Stuiver M., Quay P. D., 1980b. Patterns of atmospheric  $^{14}\text{C}$  changes. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 166-176.
- Stuiver M., Quay P. D., 1981. Atmospheric  $^{14}\text{C}$  changes resulting from fossil fuel CO release and cosmic ray flux variability. *Earth Planet. Sci. Lett.* v. 53, 349-362.
- Stuiver M., Reimer P., 1986. A computer program for radiocarbon age calibration. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon* v. 28, no 2B, 1022-1030.
- Stuiver M., Robinson S. W., Yang I. C., 1979.  $^{14}\text{C}$  dating to 60,000 years BP with proportional counters. w: Berger R., Suess H. E., [red.], Radiocarbon Dating, Internatl radiocarbon conf. 9th, Proc. Berkeley/Los Angeles, Univ California Press, 202-215.
- Stuiver M., Quay P. D., Östlund H. G., 1983. Abyssal water carbon-14 distribution and the age of the world oceans. *Science* v. 219, 849-851.
- Stuiver M., Kromer B., Becker B., Ferguson C. W., 1986. Radiocarbon age calibration back to 13,300 years BP and the  $^{14}\text{C}$  age matching of the german oak and US bristlecone pine chronologies. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon* v. 28, no 2B, 969-979.
- Suess H. E., 1967. Bristlecone pine calibration of the radiocarbon time scale from 4100 BC to 1500 BC. w: Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting, IAEA, Vienna, 143-151.
- Suess H. E., 1970. Bristlecone pine calibration of the radiocarbon time scale 5200 BC to the present. w: Olsson I. U. [red.], Radiocarbon variations and absolute chronology, Nobel Symposium 12th, Proc. New York, John Wiley and Sons, 303-311.
- Suess H. E., 1978. La Jolla measurements of radiocarbon in tree ring dated wood. *Radiocarbon* v. 20, 1-18.
- Suess H. E., Becker B., 1977. Der Radiokarbongehalt von Jahresringproben aus postglazialen Eichenstämmen Mitteleuropas. w: Frenzel B. [red.], Dendrochronologie und postglaziale Klischwankungen in Europa, *Erdwiss. Forschung XIII*, 156-170.

- Svalgaard L., Wilcox J. M., 1974. The spiral interplanetary magnetic field: a polarity and sunspot cycle variation. *Science* v. 186, 51-53.
- Svalgaard L., Wilcox J. M., 1976. Structure of the extended solar magnetic field and the sunspot cycle variation in cosmic ray intensity. *Nature* v. 262, 766-768.
- Tans P. P., de Jong A. F. M., Mook W. G., 1978. Chemical pretreatment and radial flow of  $^{14}\text{C}$  in tree-rings. *Nature* v. 271, 234-235.
- Tans P. P., Mook W. G., 1979. Design, construction and calibration of a high accuracy carbon-14 counting set up. *Radiocarbon* v. 21, 22-40.
- Tans P. P., Mook W. G., 1980. Past atmospheric  $\text{CO}_2$  levels and the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios in tree rings. *Tellus* v. 32, 268-283.
- Tauber H., 1970. The scandinavian varve chronology and  $^{14}\text{C}$  dating. w: Olsson I. U. [red.], Radiocarbon variations and absolute chronology, Nobel Symposium 12th, Proc. New York, John Wiley and Sons, 173-196.
- Turkowska K., 1988. Rozwój dolin rzecznych na Wyżynie Łódzkiej w późnym czwartorzędzie. *Acta Geographica Lodziensia* nr. 57, Ossolineum, 157s.
- Vogel J. C., 1980. Accuracy of the radiocarbon time scale beyond 15,000 BP. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 10th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 210-218.
- Vogel J. C., 1983.  $^{14}\text{C}$  variations during the upper Pleistocene. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 11th, Proc. *Radiocarbon* v. 22, 213-218.
- Vogel J. C., Fuls A., Visser E., 1986. Radiocarbon fluctuations during the third millennium BC. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon* v. 28, no 2B, 935-938.
- de Vries H., 1958. Variation in concentration of radiocarbon with time and location on Earth. *Koninkl. Nederlandse Akad. Wetensch. Proc. sec. B* v. 61, no. 2, 94-102.
- Walanus A., 1976. Zastosowanie analizy statystycznej wyników pomiarów do kontroli czystości gazu wypełniającego licznik oraz parametrów elektronicznych aparatury rejestracyjnej w "Laboratorium C-14". Praca magisterska, Instytut Fizyki Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Walanus A., 1983. Obiektywizacja pomiaru w datowaniach metodą  $^{14}\text{C}$ . Praca doktorska, Instytut Fizyki Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Walanus A., 1986. A  $^{14}\text{C}$  electronic measurement system with a microcomputer. w: Stuiver M., Kra R. S., [red.], Internatl  $^{14}\text{C}$  conf. 12th, Proc. *Radiocarbon* v. 28, no 2A, 569-570.
- Walanus A., Bluszcz A., 1986. Rejestracja pomiaru w Laboratorium C-14 w Gliwicach. *Zesz. Nauk. Pol. Sl. ser. Mat.-Fiz. Geochronometria* nr 1. z. 46, 149-154.
- Walanus A., Pazdur M. F., 1980. Age reporting of very old samples. *Radiocarbon* v. 22, 1021-1027.
- Walanus A., Wybraniec A., 1985. A simple electronic device for the stabilization of gas amplification in measurements of low radioactivities. *Nucl. Instr. Meth.* v. 228, 374-376.
- Walanus A., Wybraniec A., 1986. Stabilizacja wzmocnienia gazowego licznika proporcjonalnego. *Zesz. Nauk. Pol. Sl. ser. Mat.-Fiz. Geochronometria* nr 1. z. 46, 155-162.
- Walsh J. F., Rowe G. T., Iverson R. L., McRoy C. P., 1981. Biological

export of shelf carbon as a sink of global CO<sub>2</sub> cycle. *Nature* v. 291, 196-201.

Waterbolk H. T., 1983. Ten guidelines for the archaeological interpretation of radiocarbon dates. *PACT* v. 8, 57-70.

Weninger B., 1986. High-precision calibration of archaeological radiocarbon dates. *Acta Interdisciplinaria Archaeologica* IV, Nitra, 11-53.

Zastawny A., 1966. Gas amplification in a proportional counter with carbon dioxide. *J. Sci. Instrum.* v. 43, 179-181.

Zastawny A., 1972. Przyklejanie termicznych elektronów do molekuł tlenu w liczniku proporcjonalnym z CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>. *Zesz. Nauk. Pol. Sl. ser. Mat.-Fiz.* z. 20, 1-73.

Zastawny A., 1974. Measurement of the attachment of thermal electrons to oxygen molecules in the proportional counter with mixture CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>. *Acta Phys. Pol.* v. A46, 39-46.

Zastawny A., Kostkiewicz E., Mościcki W., Pazdur A., Pazdur M.F., Pomykała W., 1974. Zasada wyznaczania i kontroli punktu pracy licznika proporcjonalnego w laboratorium C-14. *Zesz. Nauk. Pol. Sl. ser. Mat.-Fiz.* z. 23, 51-69.

Zieliński R., 1979. *Generatory liczb losowych.* WNT, Warszawa.

POMIARY NATURALNYCH AKTYWNOŚCI  $^{14}\text{C}$  O PODWYŻSZONEJ DOKŁADNOŚCI I ZMIANY  
KONCENTRACJI  $^{14}\text{C}$  W ATMOSFERYCZNYM  $\text{CO}_2$  NA PRZEŁOMIE X I XI TYSIĄCLECIA BP

S t r e s z c z e n i e

Niniejsza praca mieści się w nurcie badań zmian koncentracji izotopu  $^{14}\text{C}$  w przeszłości, należących do najistotniejszych zagadnień chronometrii radiowęglowej. W pierwszych trzech rozdziałach autor omówił problemy dotyczące kalibracji dat radiowęglowych oraz znaczenia pomiarów zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  w przeszłości w badaniu zmian ziemskiego pola magnetycznego, aktywności słonecznej i zmian w cyklu geochemicznym węgla. Sporo uwagi poświęcono również datowaniu dendrochronologicznemu, będącemu obok datowania radiowęglowego, drugim "filarem" pozwalającym na odtworzenie zmian koncentracji  $^{14}\text{C}$  w przeszłości. W rozdziale czwartym omówiono szczegółowo problemy techniczne dotyczące pomiarów naturalnych radioaktywności  $^{14}\text{C}$ , ze szczególnym uwzględnieniem techniki liczników proporcjonalnych. W kolejnym rozdziale przedstawiono wyniki badań dendrochronologicznych autora. W rozdziale szóstym sformułowane zostały założenia systemu do datowania o podwyższonej precyzji oraz opisan zostały poszczególne elementy aparatury. Prace dotyczące kalibracji licznika proporcjonalnego, tj. określenia wartości tła i standardu, opisano w znacznym skrócie. W ostatnim rozdziale autor przedstawił rekonstrukcję przebiegu zmian koncentracji izotopu  $^{14}\text{C}$  w atmosferycznym  $\text{CO}_2$  w 300-letnim okresie z przełomu X i XI tysiąclecia cal BP. Zaobserwowano periodyczne powtarzanie się na przestrzeni ostatnich dziesięciu tysięcy lat przedziałów czasu o spadku koncentracji  $^{14}\text{C}$  podobnym do zrekonstruowanego. Przedyskutowano znaczenie ujemnej korelacji między zmianami koncentracji  $^{14}\text{C}$  a zmianami szerokości słoju pnia dębu z Lublinka, jako przesłanki świadczącej za istnieniem związku między wahaniami aktywności Słońca a zmianami klimatu.

ИЗМЕРЕНИЯ РАДИОУГЛЕРОДА С ПОВЫШЕННОЙ ТОЧНОСТЬЮ И ВАРИАЦИИ КОНЦЕНТРАЦИИ  $^{14}\text{C}$  В АТМОСФЕРЕ ОКОЛО 10000 cal BP.

### Резюме

Настоящая работа посвящена проблематике изменений концентрации радиоуглерода в атмосфере в прошлом, которая является одним из самых важных вопросов радиоуглеродной хронологии. В первых трех главах автор обсуждает проблемы связанные с калибровкой радиоуглеродных дат, а также значение измерений вариаций  $^{14}\text{C}$  для исследования изменений геомагнитного поля, солнечной активности и углеродообмена на Земле. Кроме того автор описывает проблематику датирования дендрохронологическим методом, которое, вместе с измерениями  $^{14}\text{C}$  позволяет реконструировать вариации радиоуглерода в прошлом. Четвертая глава касается технических проблем детекции  $^{14}\text{C}$ , с особым учетом техники пропорциональных счетчиков. В следующей главе автор описывает результаты своих дендрохронологических исследований. Шестая глава представляет основы системы для радиоуглеродного датирования с повышенной точностью, вместе с описанием аппаратуры, ее калибровки и анализа ошибок. Последняя глава дает реконструкцию формы изменений концентрации  $^{14}\text{C}$  в атмосфере в 300-летним промежутке около 10000 cal BP. Установлено, что в течении последних 10000 лет, похожая форма повторяется периодически. Наконец, автор обсуждает значение отрицательной корреляции между вариацией  $^{14}\text{C}$  и изменениями годовичных приращений дуба из Люблинка, для исследования связи между солнечной активностью и климатом.



IMPROVED PRECISION RADIOCARBON MEASUREMENTS AND NATURAL  $^{14}\text{C}$  VARIATIONS  
AROUND 10,000 cal BP.

S u m m a r y

The subject of present work, natural radiocarbon variations in the past, is one of the most significant methodologic questions of radiocarbon chronology. In the first three chapters, the author discusses problems connected with calibration of conventional radiocarbon dates, and consequences of monitoring the  $^{14}\text{C}$  variations for the research of the changes of geomagnetic field, solar activity and global carbon cycle. Dendrochronological dating, which, in connection with  $^{14}\text{C}$  measurements enables us to reconstruct the radiocarbon variations in the past, is also widely described. Fourth chapter concerns the technical problems of detection  $^{14}\text{C}$   $\beta$ -activity, especially accounting for proportional counters technique. In the next chapter the author describes results of his own dendrochronological research. Sixth chapter comprises frame discussion of the system for improved precision radiocarbon dating, together with short presentation of equipment, its calibration and analysis of errors. The last chapter gives the reconstruction of the pattern of atmospheric  $^{14}\text{C}$  variations in 300-year period around 10,000 cal BP. It was found that in the last 10,000 years similar pattern repeats periodically. In the end, the author discusses the meaning of negative correlation between  $^{14}\text{C}$  variations and changes of annual tree-ring widths in the oak trunk from Lublinek, for searching the connection between solar activity and climate.



