ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1989
Seria: MATEMATYKA-FIZYKA, z. 61, GEOCHRONOMETRIA Nr 6 Nr kol. 1046

Romuald AWSIUK, Tomasz GOSLAR, Anna PAZDUR
Mieczysław F. PAZDUR, Adam WALANUS, Andrzej ZASTAWNY

Laboratorium C-14
Politechnika Śląska, Gliwice

MIĘDZYLABORATORYJNA WERYFIKACJA DOKŁADNOŚCI DATOWAŃ RADIOWĘGLOWYCH

Streszczenie: Począwszy od 1979 roku Laboratorium C-14 w Gliwicach prowadzi systematyczną kontrolę międzylaboratoryjną datowań, początkowo w formie bezpośredniej wymiany z laboratoriami zagranicznymi, a od 1986 roku w formie udziału w międzynarodowym programie porównawczym ICS. W artykule zestawiono wyniki kilkudziesięciu datowań porównawczych oraz wyniki oznaczeń 16 próbek o nieznanym wieku uzyskanych w programie ICS.

WSTĘP

Dokładność datowań radiowęglowych jest najistotnietszym z trzech podstawowych czynników określających przydatność chronometrii radiowęglowej w naukach przyrodniczych i archeologii. Dopiero w dalszej kolejności wymienić należy zakres możliwych do datowania materiałów organicznych oraz przedział mierzalnego wieku, który zresztą podobnie jak dokładność datowań, zależy od jakości aparatury pomiarowej stosowanej w konkretnym laboratorium radiowęglowym. Z kolei ze względów praktycznych istotnym czynnikiem charakteryzującym jakość laboratorium radiowęglowego jest jej wydajność, czyli liczba wykonywanych rocznie datowań wraz z ich przeciętną dokładnością. Nawet pobieżna analiza specjalistycznej literatury, w tym zawartości czasopisma "Radiocarbon", pozwala stwierdzić wyraźną tendencję większości laboratoriów systematycznego zwiększania zarówno liczby wykonywanych rocznie datowań, jak też ich dokładności. W odniesieniu do konkretnego stanowiska pomiarowego są to tendencje przeciwstawne; zwiększenie liczby datowanych próbek wiąże się nieodłacznie ze skracaniem czasu pomiaru przeznaczonego na pojedynczą próbkę, a więc ze wzrostem błędu wynikającego ze statystyki zliczeń, a także i ograniczeniem czasu przeznaczonego na wykonanie pomiarów laboratoryjnych. Konsekwencją drugiego z wymienionych ograniczeń, może być błędna kalibracja stanowiska pomiarowego, prowadząca do powstania błędu systematycznego otrzymywanych datowań. Z kolei przy niezbyt dużej liczbie datowań koszty związane z wkładem pracy na kalibrację stanowiska pomiarowego, i jego konserwację, zużyciem materiałów i odczynników na przygotowywanie wzorców wtórnych, itp, mogą stać się wielokrotnie większe od kosztów datowania, i ze względów ekonomicznych muszą również być

minimalizowane. Prawidłowa organizacja działalności laboratorium radiowęglowego oznacza zatem konieczność optymalizacji układu trzech parametrów: liczby wykonywanych oznaczeń wieku, ich dokładności, oraz kosztów przy czym jedynie pierwszy z wymienionych parametrów posiada jednoznaczną i prostą miarę liczbową.

Dokładność dat radiowęglowych jest czynnikiem niezwykle trudnym do ilościowego określenia. Dla dokładnego określenia wieku badanych szczątków organicznych konieczne jest:

1) pełne usunięcie zanieczyszczeń organicznych w próbce dostarczonej do laboratorium,
2) wyeliminowanie wszelkich możliwości skażenia próbki w laboratorium w czasie obróbki wstępnej, przechowywania, i pomiaru aktywności,
3) wyeliminowanie lub uwzględnienie zmian koncentracji izotopu ^{14}C wskutek procesów frakcjonowania izotopowego,
4) poprawne wyznaczenie koncentracji izotopu ^{14}C w próbce oraz
5) poprawne określenie wszystkich laboratoryjnych składników błędu pomiaru wieku.

Pożądane jest ponadto wykonanie pomiaru aktywności ^{14}C w taki sposób, aby błąd oznaczenia wieku, oszacowany na podstawie statystyki zliczeń oraz znajomości pozostałych cech aparatury i techniki pomiarowej, był jak najmniejszy. Spełnienie powyższych wymogów w każdym indywidualnym przypadku datowanych szczątków organicznych jest nierealne ze względów ekonomicznych, a w wielu przypadkach również ze względów technicznych, gdy mała masa dostępnego materiału uniemożliwia wykonanie nawet stosunkowo prostych operacji.

PROGRAMY MIĘDZYLABORATORYJNEJ WERYFIKACJI DATOWAŃ RADIOWĘGLOWYCH

Pełne eksperymentalne zweryfikowanie wszystkich wymienionych wyżej elementów warunkujących dokładność datowania radiowęglowego wymagałaby systematycznego datowania próbek o znanym wieku. Próbki takie są z reguły niedostępne; wyjątkiem są próbki drewna o wieku wyznaczonym metodami dendrochronologii. W tej sytuacji jedynym możliwym sposobem sprawdzenia poprawności całego procesu składającego się na oznaczenie wieku jest równoczesne datowanie tych samych szczątków organicznych w kilku laboratoriach, stosujących mniej lub bardziej różniące się metody obróbki wstępnej; różne metody pomiaru koncentracji izotopu ^{14}C, z właściwymi tym metodom źródłami potencjalnych błędów.

Postępowanie polegające na indywidualnej dwustronnej wymianie próbek między laboratoriami stało się powszechną praktyką w latach siedemdziesiątych. Równocześnie zapoczątkowane zostały lokalne programy kontroli dokładności datowań obejmujące laboratoria brytyjskie (Otlet et et al, 1980), a nieco później, z inicjatywy Laboratorium w Glasgow, przeprowadzono pierwszy program w skali międzynarodowej (ISG, 1982).

Aktualnie zbliża się do zakończenia program porównawczy, zapoczątkowany

Tabela 1

Wyniki uzyskane w drodze bezpośredniej wymiany międzylaboratoryjnej próbek

Lp	Nazwa próbki	Materiał	Nr lab.	Wiek	Wynik porównawczy	
					Nr lab.	Wiek
1	Iwanie	węgle drzew.	Gd-567	3190± 45	GrN-5250	3235± 35
2	Radziejów	ziarna (zwęglone)	Gd-574	4720± 55	GrN-5045 M-1846 Lod-1	4710± 40 4860± 200 4670± 380
3	NLBH-1	drewno	Gd-558 Gd-1003	11940± 120 11685± 105	Hv-6958	11850± 110
4	NLBH-2	drewno	Gd-559	9805± 105	Hv-6960	9915± 95
5	Miodowice	torf	Gd-541	11190± 175	GrN-8890	10710± 150
6	Kluki/74	torf	Gd-548	9865± 105	Hv-9104	9855± 315
7	Stołpie	ziarna (zwęglone)	Gd-560	685± 55	Hv-9105	1230± 65
8	NZ-1	węgle drzew.	Gd-1044	8870± 95	R-5590	9105± 105
9	Jaureus sect. 20	kość	Gd-1695	30200± 500	Ly-1938	32630^{+2900}_{-2100}
10	L'Amourette no. 5	drewno	Gd-3017	46500^{+3600}_{-2600}	Ly-1322	44500^{+3000}_{-2000}
11	Tremble Bois 1963	drewno	Gd-2322	165.4±0.8%	Ly-?	170±2%
12	Tremble Bois 1964	drewno	Gd-2249	194.1±1.7%	Ly-?	193±2%
13	Tremble Bois 1964	drewno	Gd-2329	189.2±1.9%	Ly-?	193±2%
14	Młyniska s 748	torf	Gd-2118	29000±1200	Ly-3237	29880± 740
15	Novgorod Nr 70	drewno	Gd-2143	870± 60	Ly-3236	1000± 100
16	IW 31-40	drewno	Gd-2317	5250± 80	U-?	5000-5200
17	Torsburgen 84:3	węgle drzew.	Gd-1815	1630± 40	U-?	?
18	Kastelholms N2	węgle drzew.	Gd-2326	400± 60	U-6166	430± 50
19	Vitmossen 339-347	torf	Gd-2327	7610± 110	U-?	?
20	DB-81-3	drewno	Gd-1885 Gd-3165	8230± 90 8380± 50	Ba-?	?
21	OABa	oxalic acid	Gd-3182 Gd-1903	171.1±0.6% 171.3±0.7%	Ba-?	
22	Cahuachi 88/6	węgle drzew.	Gd-3441	5535 ± 30	GrN16593	5555 ± 45
23	Cahuachi 88/8	drewno	Gd-2994	5280 ± 90	Gif-8128 TAN89171	5190 ± 70 5130 ±140

w rezultacie dyskusji przeprowadzonych podczas XII Międzynarodowej Konferencji Radiowęglowej w Trondheim w 1985 r. (Scott et al, 1986). W programie tym obejmującym trzy etapy o różnym stopniu złożoności datowanych próbek bierze udział ponad pięćdziesiąt laboratoriów radiowęglowych. Statystyczne opracowanie wyników etapu pierwszego przedstawione zostało na II Sympozjum "Archeologia i ^{14}C" w Groningen (Scott et al, 1987), zaś analogiczny raport z drugiego etapu prezentowano na XIII Międzynarodowej Konferencji Radiowęglowej w Dubrowniku w 1988 r. (Scott et al, 1988).

WYNIKI DATOWAŃ PORÓWNAWCZYCH

Systematyczny program wymiany międzylaboratoryjnej próbek zapoczątkowany został przez Laboratorium C-14 Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach w roku 1979. Dwustronna wymiana próbek obejmowała w okresie do 1985 roku laboratoria radiowęglowe w Łodzi, Groningen, Hanowerze, Lyonie, Uppsali, Lower Hutt (Nowa Zelandia) i w Bratysławie. Wyniki datowań porównawczych zamieszczono w tabeli 1.

Wykaz próbek zamieszczony w tabeli 1, obejmuje praktycznie wszystkie najważniejsze typy datowanych materiałów organicznych w tym drewno (9 próbek), węgle drzewne (6 próbek) i zwęglone ziarna (2 próbki), torf (4 próbki), kości (1 próbka) oraz syntetyczny związek chemiczny (kwas szczawiowy - oxalic acid). Pod względem wiekowym badane próbki obejmują pełny przedział stosowalności metody radiowęglowej; od próbek współczesnych o aktywności dwukrotnie wyższej niż aktywność nieskażonej biosfery, do próbek o wieku zbliżonym do granicy detekcji.

Wyniki zawarte w tabeli 1 wykazują doskonałą zgodność dat otrzymywanych w laboratorium gliwickim z datami z pozostałych laboratoriów. Jedynym wynikiem rozbieżnym jest para dat otrzymana w Gliwicach i Hanowerze (daty: Gd-560; 685 ± 55 BP oraz Hv-9105; 1230 ± 65 BP) na próbce zwęglonych ziaren ze stanowiska Stołpie. Wielkość różnicy dat, przekraczająca 500 lat (i ponad sześciokrotnie większa od błędu tej różnicy ocenionego na podstawie błędów obu dat) sugeruje, iż jest ona wynikiem błędu grubego.

Niezależną grupę datowań porównawczych uzyskano dzięki informacjom przekazanym od zleceniodawców datowań, którzy próbki ze swych badań przekazywali równocześnie do datowania w laboratorium gliwickim i laboratoriach zagranicznych. Wszystkie dostępne autorom dane zestawiono w tabeli 2. Można przypuszczać, że zestawienie to jest niekompletne, w szczególności laboratorium w Groningen datowało znaczne serie próbek ze stanowisk archeologicznych w Iwanowicach i Całowaniu, które były równocześnie datowane w laboratorium gliwickim. Wymienione w tabeli 2 daty zostały uzyskane na częściach próbek pochodzących ze ściśle określonego kontekstu kulturowego, z wyjątkiem sekwencji trzech dat ze stanowiska Qasr el-Sagha, wykop I/79 (pozycja 4 w tabeli 2, por. Pazdur, 1981) w której datę Gd-1140, 5540 ± 70 BP pochodzącą ze stropowej części warstwy (głębokość 170-175 cm) porównać należy z datą Bln-2334, 5645 ± 55 BP, otrzymaną z próbki węgli drzewnych ze spągowej części warstwy głębokość 175-185 cm).

Kości zwierzęce ze stanowiska Kierzkowo pochodzą z wyraźnych skupisk w obrębie rozległego obiektu, przy czym brak jest podstaw archeologicznych i stratygraficznych do rozdzielenia chronologicznego poszczególnych skupisk, które winny być traktowane jako równoczesne. Przyporządkowanie tych dat w tabeli 2 jest czysto umowne, i w zasadzie należy porównać ze sobą odpowiednie wartości średnie uzyskane w laboratorium w Gliwicach:

Tabela 2

Wyniki uzyskane z próbek przekazanych równocześnie do datowania w różnych laboratoriach

Lp	Nazwa próbki	Materiał	Nr lab.	Wiek	Wynik porównawczy	
					Nr lab.	Wiek
1	Grzegorzowice	węgle drzew.	Gd-259	1960± 140	Bln-1349	1810± 60
2	QS V/79	węgle drzew.	Gd-693	5990± 60	Bln-2335	6075± 50
3	QS I/79 gł. 145-150 cm	węgle drzew.	---	---	Bln-2333	5555± 60
	QS I/79 gł. 170-175 cm	węgle drzew.	Gd-1140	5540± 70	---	---
	QS I/79 gł. 175-185 cm	węgle drzew.	---	---	Bln-2334	5645± 55
4	Orle pal. 1	drewno	Gd-2331	990± 100	GrN12896	1070 ± 30
	Orle pal. 2	drewno	Gd-2328	1000± 100	---	---
5	Kierzkowo	kość	Gd-4404	4230± 90	GrN15411	4135± 40
6	Kierzkowo	kość	Gd-4406	4310± 90	GrN15412	4270± 40

4270 ± 65 BP i w Groningen: 4200 ± 35 BP. Dane zawarte w tabeli 2 wykazują idealną zgodność wyników uzyskiwanych w laboratoriach radiowęglowych w Berlinie, Groningen i w Gliwicach.

WYNIKI PROGRAMU ICS

Symbolem ICS (International Collaborative Study) oznacza się międzynarodowy program kontroli dokładności datowań radiowęglowych, uzgodniony podczas XII Konferencji Radiowęglowej w Trondheim (Scott et al, 1986) i koordynowany przez zespół Uniwersytetu w Glasgow. W programie zadeklarowało swój udział blisko 60 laboratoriów radiowęglowych ze wszystkich kontynentów, w tym również kilka laboratoriów wykonujących pomiary techniką akceleratorową. W trzech etapach przygotowano do datowania łącznie 16 próbek o nieznanym dla laboratorium wieku. W każdym z etapów występowały pary identycznych próbek, przy czym również informacja ta nie była dostępna przed zakończeniem etapu. W etapie I do pomiaru przeznaczono próbki pod postacią czystego węglanu, wytworzonego sztucznie z substancji wyjściowej o różnych zawartościach izotopu ^{14}C. Próbki objęte etapem I nie wymagały praktycznie żadnej obróbki, a celem etapu I było sprawdzenie poprawności kalibracji aparatury pomiarowej. W etapie II obejmującym próbki częściowo przetworzone, do datowania dostarczono 2 próbki celulozy oraz 2 próbki kwasów huminowych (tzw. frakcja NaOH-SOL). Celem etapu była kontrola procesu produkcji CO_2 z próbek organicznych, oczyszczanie CO_2 oraz pomiaru koncentracji ^{14}C. W etapie III, obejmującym próbki w stanie wyjściowym, do datowania dostarczono 4 próbki drewna, oraz dwie próbki muszli i 2 próbki torfu. Wiek próbek drewna był określony

Tabela 3

Wyniki uzyskane w programie ICS (International Collaborative Study, 1986-1989)

Lp	Etap	Symbol próbki	Materiał	Nr lab.	Wiek	Wynik ICS
1	I	ICS 11B	węglan	Gd-5041 Gd-2575	3625±50 3570±80	3600 [3570,3670]
2		ICS 11O	"	Gd-2604	3690±90	
3		ICS 11D	"	Gd-2603	-80±80	-70 [-110,0]
4		ICS 11	"	Gd-2576	-120±70	
5	II	ICS 11N	celuloza	Gd-5164 Gd-5171	2600±70 2600±60	2250 [2160,2370]
6		ICS 11E	"	Gd-5166	2390±50	
7		ICS 11L	humus	Gd-5165	3660±50	3390 [3290,3450]
8		ICS 11F	"	Gd-5163	3680±50	
9	III	ICS 11U	drewno	Gd-3410	2165±30	2200±20
10		ICS 11R	"	Gd-3412	2240±40	
11		ICS 11T	"	Gd-3411	150±20	120±20
12		ICS 11G	"	Gd-3413	275±30	305±20
13		ICS 11Y	muszle	Gd-3406	660±30	?
14		ICS 11Z	"	Gd-3407	695±30	?
15		ICS 11A	torf (SOL) torf (INS)	Gd-2881 Gd-3419	 3360±70	?
16		ICS 11M	torf (SOL) torf (INS)	Gd-2884 Gd-3418	 3485±30	?

dendrochronologicznie i był znany organizatorom, natomiast nie był dostępny dla żadnego z laboratoriów uczestniczących w programie.

Wyniki uzyskane w programie ICS przedstawia tabela 3. Daty konwencjonalne uzyskane w laboratorium gliwickim są porównane z wynikami pozostałych uczestników programu, udostępnionymi przez koordynatorów programu w postaci raportów etapowych. Górna liczba w ostatniej kolumnie tabeli 3 oznacza medianę, a podany niżej przedział ufności oznacza eksperymentalnie wyznaczony przedział interkwartyli (tj. 50% przedział ufności). Wyniki otrzymane w etapie I wykazują znakomitą zgodność w granicach błędu, również daty uzyskane dla próbki ICS 11B w pomiarach wykonanych na licznikach L1 i L3 są ze sobą zgodne. Wyniki uzyskane w etapie II wykazują postarzenie dat otrzymanych w laboratorium gliwickim o około 300 - 350 lat w stosunku do odpowiednich wartości mediany, wykraczające znacznie poza oszacowany przedział ufności. Jedynie data

Gd-5166 wyznaczona dla próbki ICS 11E może być uznana za zgodną z wynikami pozostałych uczestników programu, przy czym również ta wartość jest zawyżona w stosunku do mediany o 140 lat. Stwierdzona różnica świadczy o krótkotrwałym wystąpieniu błędu systematycznego wywołanego zawyżoną oceną tła licznika pomiarowego L1. Przyczynę błedu oceny tła należy upatrywać w systematycznym obniżaniu się tła tego zestawu pomiarowego po jego drastycznym wzroście w rezultacie skażenia radioaktywnego związanego z opadem promieniotwórczym po awarii reaktowa jądrowego w Czernobylu na początku maja 1986 roku (Pazdur, Zastawny, 1987). Pewien niezbyt precyzyjnie określany przyczynek do błędu oznaczenia wieku próbek etapu II, zwłaszcza próbek celulozy (ICS 11N i 11E) związany jest z poważnymi trudnościami w oczyszczeniu dwutlenku węgla otrzymanego po spaleniu celulozy.

Etap III programu ICS nie jest dotychczas zakończony i wyniki uzyskane przez poszczególne laboratoria są na razie niedostępne. W tabeli 3 zamieszczono wyniki oznaczeń wykonanych w Laboratorium C-14 w Gliwicach. Daty uzyskane na próbkach drewna są porównane z datami konwencjonalnymi wyznaczonymi z krzywych kalibracyjnych M. Stuivera i G. W. Pearsona (1986) na podstawie informacji o wieku rzeczywistym tych próbek, przekazanej przez E. M. Scott (1988, inf. prywatna). Doskonała zgodność zmierzonych wartości wieku konwencjonalnego z znanymi wartościami wieku tych próbek świadczy o poprawnej kalibracji aparatury pomiarowej oraz o poprawnej ocenie błędów pomiarowych. Dostępne dotychczas dane etapu III potwierdzają zakwalifikowanie zestawu licznika L2 do klasy zestawów pomiarowych o podwyższonej precyzji (tzw. improved precision dating systems), to znaczy układów pozwalających na datowanie z dokładnością 20 - 30 lat.

Oznaczenie wieku próbek ICS oraz opracowanie wyników zostały wykonane w ramach badań objętych programem CPBP 01.06.

LITERATURA

ISG (International Study Group), 1982, An interlaboratory comparison of radiocarbon measurements in tree rings; Nature, t. 298, s. 619-623.

Otlet R. T., Walker A. J., Hanson A. D., Burleigh R., 1980, ^{14}C Interlaboratory comparisons in the U. K.; Experiment design, preparation and preliminary results; Radiocarbon, t. 22, s. 936-946.

Pazdur M. F., 1983, Radiocarbon dating of organic samples; [w:] Qasr el-Sagha 1980. Contributions of the Holocene geology, the Predynastic and Dynastic settlements in the northern Fayun Desert: Zesz. Nauk. UJ, Prace Archeologiczne, Z. 35, s. 114-117.

Pazdur M. F., Zastawny A., 1987, Drastic increase of background in the Gliwice Radiocarbon Laboratory in late April,1986, and its time changes; Radiocarbon, t. 29, No. 1.

Scott E. M., Aitchison T. C., Harkness D. D., Baxter M. S., Cook G. T.,

1988, An interim progress report on Stages 1 and 2 of the International Collaborative Study; Preprint (13th International Radiocarbon Conference, Dubrownik, June 1988).

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}C dating laboratories; Radiocarbon, t. 29, s. 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; Preprint (2nd Symposium "Archaeology and ^{14}C", Groningen, Sept. 1987), 12 s.

Scott E. M., 1989, ICS Workshop, June 23, 1988. Minutes of Meating held in Dubrownik; unpublished ms, 6 s.

Stuiver M., Pearson G. W., 1986, High-precision calibration of the radiocarbon time scale, AD 1950 - 500 BC; Radiocarbon, t. 28, s. 805-838.

Wpłynęło do Redakcji: 25 marca 1989 r.

INTERLABORATORY VERIFICATION OF THE ACCURACY OF RADIOCARBON DATINGS

Summary

Starting from 1979, the Radiocarbon Laboratory of the Institute of Physics of Silesian Technical University in Gliwice, continues systematical interlaboratory cross-check of radiocarbon datings. In the first period the cross-check was organized through direct exchange of selected samples with other laboratories and since 1986 through participation in the International Collaborative Study (ICS). The paper presents the results of cross-check dating in direct interlaboratory exchange of samples, and the results obtained in the ICS.

МЕЖДУЛАБОРАТОРНАЯ ПРОВЕРКА ТОЧНОСТИ РАДИОУГЛЕРОДНЫХ ДАТИРОВОК

Резюме

Начиная с 1979 года Радиоуглеродная Лаборатория Политехнического института в Гливице продолжает систематическую проверку результатов определений радиоуглеродного возраста. В начале проверку проводили путем индивидуального обмена образцов, а начиная с 1986 года лаборатория соучаствует в программе Международного Сотрудничества (ICS). В статье приводят все результаты измерений радиоуглеродного возраста обменяемых образцов, в том числе результаты определений возраста 16 образцов неизвестного века, полученных в программе ICS.