

Mieczysław F. PAZDUR

Włodzimierz MOŚCICKI

Anna PAZDUR

Andrzej ZAŚTAWNY

POMIARY WIEKU KOŚCI METODĄ C-14

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki datowania metodą C-14 dwóch zespołów osteologicznych z Katedry Płockiej i z Katedry na Wawelu. Wyniki pomiarów świadczą o tym, że zasadnicze znaczenie dla wiarygodności datowania metodą radiowęglą mają warunki, w jakich przebywały fragmenty datowanych kości.

1. WSTĘP

Aby substancja organiczna była wiarygodnym materiałem do datowania metodą C-14, musi być układem zamkniętym ze względu na obieg węgla w przyrodzie. Oznacza to, że w okresie od obumarcia organizmu do pomiaru w materiale datowanej próbki nie mogą zachodzić żadne procesy, za wyjątkiem rozpadu promieniotwórczego, prowadzące do zmiany składu izotopowego węgla.

Do układów typu zamkniętego zaliczone są przede wszystkim drewno, węgiel drzewny, gyttyja i niektóre rodzaje torfu, do układów otwartych między innymi wody i gleby. Istnieje ponadto dość liczna grupa substancji o charakterze pośrednim, dla których problem wiarygodności datowania metodą C-14 nie jest całkowicie wyjaśniony pomimo wieloletnich prób i zgromadzenie znacznej ilości materiału doświadczalnego. Do substancji tych należą między innymi kości, muszle, rogi, a więc substancje bardzo często spotykane w badaniach stanowisk archeologicznych.

Z doświadczeń wielu laboratoriów wynika, że głównym źródłem otrzymania bardzo często błędnych wyników przy datowaniu materiału kostnego jest zanieczyszczenie próbki kwasami humusowymi, prowadzące do zaniżenia wieku. Problem zanieczyszczenia próbek kości kwasami humusowymi był dyskutowany między innymi przez Tamersa [1], Olasona [2] i Haynesa [3].

Klasyczne metody preparatyki wstępnej próbek kości [4-8] nie dają gwarancji całkowitego usunięcia kwasów humusowych. Również jedną z najwzschodniejszą przebadanych metod ekstrakcji kolagenu, zaproponowaną przez Longina [9], prowadzi w niektórych przypadkach do otrzymania fałszywego wieku.

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki dowodzą możliwości znacznego postarzenia wieku próbek materiału kostnego, związanej z wymianą izotop-

wą między węglem próbki a nieaktywnym węglem kwaśnych węglanów rozpuszczonych w wodzie.

2. DATOWANIE ZESPOŁU OSTEOLOGICZNEGO Z GROBOWCA W KATEDRZE PŁOCKIEJ

2.1. Charakterystyka archeologiczno-historyczna próbki

Kość należy do zespołu osteologicznego odkrytego w grobowcu piastowskim w Katedrze Płockiej w trakcie badań prowadzonych przez Instytut Historii Kultury Materialnej PAN w 1972 r. W grobie tym znajdują się przypuszczalnie zmieszane szczątki kostne siedemnastu osób z rodziny Piastów, począwszy od najstarszego Władysława Hermana, zm. w 1102 r., a skończywszy na Januszu II, zm. w 1495 r. W XVI wieku zebrano szczątki książęce z całej katedry i pochowano je we wspólnej skrzyni pod prezbiterium. W roku 1825 biskup Prażmowski kierując się wzmianką kronikerską przeniósł te szczątki do komory grobowej pod kaplicą królewską.

2.2. Preparatyka wstępna

Próbka została rozdrobniona na małe fragmenty, następnie gotowana w wodzie destylowanej i suszona w suszarce w temperaturze 60°C. Woda w czasie gotowania była zupełnie czysta. Po wysuszeniu próbkę spalono, a otrzymany dwutlenek węgla oczyszczono w standardowy sposób [10].

2.3. Pomiar wieku próbki

Pomiar szybkości zliczeń C-14 wykonano przy użyciu licznika proporcjonalnego L 1. Parametry pomiaru przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Parametry pomiaru próbki kości z Katedry Płockiej

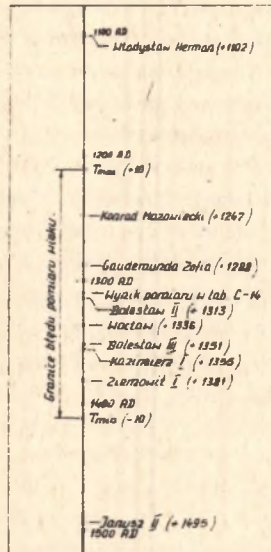
Masa próbki przed preparatyką	49,5 g
Masa próbki po preparatyce	48,5 g
Liczba cząstkowych pomiarów godzinnych	87
Szybkość zliczeń tła	10,342 ± 0,032 cpm
Szybkość zliczeń standardu aktywności C-14	14,76 ± 0,14 cpm
Szybkość zliczeń próbki	13,64 ± 0,09 cpm
Wiek próbki w skali Libby'ego	1315 A.D.
	635 ± 90 B.P.

2.4. Dyskusja

Wiek próbki podanej w tabeli 1 obliczony został przy użyciu tzw. wartości Libby'ego na okres połowicznego zaniku izotopu C-14, wynoszącej 5568 ± 30 lat. Uwzględnienie rzeczywistej wartości $T_{1/2}$ [11] daje wynik

654 B.P. to znaczy 1296 AD. Poprawka związana ze zmianami koncentracji izotopu C-14 w przeszłości nie wnosi większych zmian. Korzystając z tabel Damona et al. [12] otrzymuje się skorygowany wiek wynoszący 640 ± 100 lat, czyli 1310 AD. Biorąc pod uwagę błąd skorygowanego wieku, wynoszący 100 lat, otrzymuje się, że z prawdopodobieństwem ok. 68% rzeczywisty wiek próbki zawiera się w przedziale czasu od r. 1210 do r. 1410.

Najstarszym członkiem rodziny Piastów, spośród pochowanych w Katedrze Płockiej, był Władysław Herman, zmarły w r. 1102, najmłodszym zaś Janusz II, zmarły w r. 1495. Otrzymany wynik pomiaru pokrywa więc centralną część przedziału czasu, jaki na podstawie zapisów historycznych obejmują daty zgonów poszczególnych osób.



Rys. 1

Na rys. 1 przedstawiono porównanie wyników datowania metodą C-14 z danymi historycznymi dotyczącymi członków rodu Piastów, pochowanych w Katedrze Płockiej.

3. DATOWANIE ZESPOŁU OSTEOLOGICZNEGO Z KATEDRY NA WAWELU

3.1. Charakterystyka archeologiczno-historyczne próbek materiału kostnego

3.1.1. Kość ze szkieletu Króla Kazimierza Jagiellończyka

Fragment żebra ze szkieletu Króla Kazimierza Jagiellończyka zmarłego w wieku 65 lat w r. 1492. Grób zlokalizowany został w Kaplicy Świętego Krzyża

na Wawelu w trakcie badań archeologiczno-architektonicznych prowadzonych w r. 1973. Grobowiec królewski zbudowany został poniżej poziomu posadzki, przy wykorzystaniu fundamentowych partii muru kaplicy, co sprzyjało dużemu nawilgoceniu wnętrza komory grobowej i przyspieszyło proces rozkładu drewna trumny oraz innych materiałów organicznych. Na podstawie przeprowadzonego rozpoznania archeologiczno-architektonicznego stwierdzono, że grobowiec nie był uprzednio otwierany, a przeprowadzona akcja badawcza była pierwszą penetracją jego wnętrza od czasu pogrzebu.

3.1.2. Kość ze szkieletu S I

Kręgi piersiowy z domniemanego szkieletu Królowej Elżbiety Rokuskiej, żony Króla Kazimierza Jagiellończyka, zmarłej w 1505 r., pochowanej w Kaplicy Świętego Krzyża na Wawelu. Grobowiec Królowej Elżbiety odkryto i zidentyfikowano w 1972 r. podczas prac archeologiczno-architektonicznych. Murowany grobowiec był wkopany poniżej poziomu posadzki i konstrukcyjnie wykorzystano w nim części fundamentowych partii murów kaplicy. Podczas badań w grobowcu nie stwierdzono wilgoci.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań oraz przekazów historycznych stwierdzono, że grobowiec ten uległ zniszczeniu w XVIII w. Wnętrze grobowca wypełniono murem fundamentowym, a jedynie we wschodniej części pozostawiono pusty aneks, wypełniony piaszczystym humusem. Podczas badań w aneksie tym natrafiono na liczne kości ludzkie, spośród których wyodrębniono jedyny kompletny szkielet, który ze względu na charakterystyczne zmiany tkanki kostnej można wiązać z osobą Królowej Elżbiety.

Z badań archeologicznych wynika, że budowa osiemnastowiecznego fundamentu, podczas której naruszono grobowiec, była poprzedzona pracami ziemnymi sięgającymi poniżej poziomu dna komory grobowej. Naruszono wówczas warstwy kulturowe związane ze średniowiecznym cmentarzem z czasów poprzedzających budowę kaplicy, tj. przed 1450 r.

3.1.3. Kość ze szkieletu S II

Kręgi lędźwiowy, stanowiący fragment niekompletnego szkieletu nieznanej osoby dorosłej, odkrytego i wydobytego wraz ze szkieletem domniemanej Królowej Elżbiety.

3.1.4. Kość ze szkieletu S III

Nasada dolna kości udowej, fragment niekompletnego szkieletu osoby młodocianej, wydobytego wraz ze szkieletami S I i SII. Szkielet ten może być przypisany córce Królowej Elżbiety, zmarłej około roku 1470, w wieku 12 lat.

3.2. Preparatyka wstępna próbek materiału kostnego

Kości zostały rozdrobnione mechanicznie, a następnie gotowane w wodzie destylowanej i suszone w temperaturze $+60^{\circ}\text{C}$. Woda w czasie gotowania była bardzo czysta. Próbki spalono w całości, a otrzymany dwutlenek węgla oczyszczono w standardowy sposób. W tabeli 2 zestawiono dane dotyczące preparatyki.

Tabela 2

Dane dotyczące preparatyki wstępnej próbek kości z Katedry na Wawelu

Symbol próbki	Masa całej próbki [g]	Masa próbki przed preparatyką [g]	Ubytek masy %	Masa części spalonej [g]	Procentowa zawartość popiołu %	Masa węglanu [g]
Krzysztof Jagielionczyk	75	50	10,0	41,5	54,2	20,9
S I	122	64	6,7	28,5	66,7	11,3
S II	194	97	7,7	53,5	65,4	20,1
S III	88	55	10,9	35,0	52,9	17,4

Niezależnie od opisanej powyżej preparatyki, dla próbki S II przeprowadzono próbę wydzielenia kolagenu. Do preparatyki użyto 128 g materiału kostnego. Po mechanicznym rozdrobnieniu i zwilżeniu wodą destylowaną próbkę traktowano 2 N roztworem HCl pod ciśnieniem atmosferycznym. Dwutlenek węgla powstający z węglanów kości absorbowano w wodnym roztworze NH_4OH . Czas trwania reakcji wynosił ok. 50 min. Nad powierzchnią roztworu NH_4OH gromadziły się znaczne ilości niezidentyfikowanych związków lotnych, nie absorbujących się z dwutlenkiem węgla.

Dwutlenek węgla otrzymany z rozkładu węglanów kości oczyszczono w piecach wypełnionych watą srebrną [10] i osuszano. Ilości CO_2 określano mierząc jego ciśnienie w zbiorniku dozującym.

Otrzymano $p = 31 \text{ Tr } \text{CO}_2$ (w temperaturze 20°C), tj. około $1/40$ mola CO_2 , czyli $1/7$ ilości potrzebnej do wypełnienia licznika proporcjonalnego L 1.

Frację nierozpuszczalną w HCl, w postaci brunatnego osadu, pozostawiono w naczyniu na około 2 godziny, następnie odsączono kwasem z nad powierzchni osadu. Pozostałość przepłukano gorącą wodą destylowaną, a następnie traktowano 0,1 N roztworem NaOH i płukano aż do uzyskania odczynu obojętnego. Po wysuszeniu otrzymano 19 g substancji, z której po spaleniu pozostało 8,1 g popiołu. Ciśnienie CO_2 otrzymanego ze spalenia wynosiło $p_{20} = 414 \text{ Tr}$, tj. około $1/4$ mola.

3.3. Pomiar wieku próbek

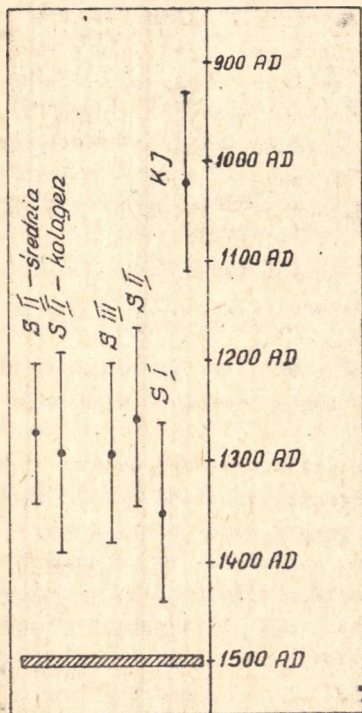
Pomiary szybkości zliczeń C-14 wykonano za pomocą licznika proporcjonalnego L 1. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 3. Wartość wieku podana jest w skali Libby'ego bez uwzględnienia poprawek na zmiany koncentracji C-14 w przeszłości i frakcjonowanie izotopowe.

Tabela 3

Wyniki datowania próbek kości z zespołu osteologicznego z Katedry na Wawelu

Symbol laboratoryjny próbki	Symbol archeologiczny próbki	Szybkość zliczeń C-14 próbki imp/min.	Wiek próbki lat BP	Wiek próbki A.D.	T _{min} A.D.	T _{max} A.D.
Gd-215	Kazimierz Jagiellończyk	13,64 ± 0,10	930±90	1020	1110	930
Gd-214	S I	14,22 ± 0,11	600±90	1350	1440	1260
Gd-216	S II	14,05 ± 0,12	695±90	1255	1355	1165
Gd-217	S III	14,11 ± 0,12	660±90	1290	1380	1200
Gd-231	S II (kolagen)	13,86 ± 0,13	660±100	1290	1390	1190

3.4. Dyskusja wyników pomiarów



Rys. 2

Na rys. 2 przedstawiono wyniki datowania metodą C-14. Zakresowany wycinek obejmuje okres między datami zgonu Króla Kazimierza Jagiellończyka i Królowej Elżbiety Rakoskiej. Jak łatwo zauważyć, wyniki wszystkich pomiarów dają wiek znacznie starszy niż historyczne daty zgonu. Wiek próbki kości ze szkieletu Króla Kazimierza Jagiellończyka jest postarzony o 470 lat. Pozostałe trzy próbki pochodzące z oddzielnego skupiska kości dają wyniki pokrywające się ze sobą w granicach błędu pomiaru, jednak również starsze niż historyczne daty zgonu. Różnica między wiekiem otrzymanym z pomiaru aktywności C-14 a datami historycznymi jest w tym przypadku znacznie mniejsza i wynosi około 220 lat, jest więc jednak ponad dwukrotnie większa niż błąd standardowy pomiaru.

Na podkreślenie zasługuje fakt otrzymania identycznych wieków dla próbki S II zarówno przy pomiarze aktywności CO₂ pochodzącego ze spalania całości próbki jak też ze spalania samego kolagenu.

Jak wynika z opisu archeologicznego, szkielet Króla Kazimierza Jagiellończyka poddany był długotrwałemu działaniu wód gruntowych i przyczyną blisko dwukrotnie zawyżonego wieku jest wymiana izotopowa między nieaktywnymi węglanami rozpuszczonymi w wodzie a węglem próbki. Według danych archeologicznych, warunki w jakich przebywały pozostałe trzy próbki były zupełnie odmienne - w częściowo zniszczonym grobowcu Królowej Elżbiety nie stwierdzono obecności wilgoci, zatem istnieje znacznie mniejsze prawdopodobieństwo postarzającego wpływu węglanów rozpuszczonych w wodzie. Ponieważ ewentualności takiej nie można jednak całkowicie wykluczyć, problem rzeczywistego wieku próbek S I, S II i S III pozostaje nierozstrzygnięty - albo zmierzony wiek próbek pokrywa się z ich wiekiem rzeczywistym (co oznacza, że pochodzą one ze średniowiecznego cmentarza z czasów poprzedzających budowę Kaplicy a zostały wydobyte podczas prac ziemnych w XVIII wieku), albo też próbka S I pochodzi ze szkieletu Elżbiety, próbki S II i S III ze szkieletów osób zmarłych nieco wcześniej, pod koniec okresu użytkowania wspomnianego cmentarza, a zmierzony wiek jest rezultatem postarzającego działania nieaktywnych węglanów rozpuszczonych w wodzie. Za przyjęciem drugiej hipotezy przemawia fakt, że wiek otrzymany metodą C-14 dla próbki S I, związanej z osobą Królowej Elżbiety, najmniej odbiega od historycznej daty zgonu. Postarzenie tej próbki jest najmniejsze, można więc przypuszczać że była ona krócej poddana działaniu czynników postarzających niż próbki S II i S III.

Ponieważ jednak różnica między zmierzonym wiekiem próbki S I a wiekami radiowęglowymi próbek S II i S III jest w przybliżeniu równa pojedynczemu błędowi pomiaru wieku, nie można jej przypisać dużego prawdopodobieństwa. Dla rozstrzygnięcia między dwoma wymienionymi hipotezami konieczne jest wykonanie dodatkowych pomiarów dla próbki S I, a przede wszystkim wykonanie pomiarów na oddzielnych frakcjach, materiale nieorganicznym i kolagenie.

LITERATURA

- [1] Tamers A.M., Pearson F.J.: Jr., *Nature* **208** (1965) 1053.
- [2] Olech E.A.: *The Problem of Sample Contamination in Radiocarbon Dating*, Ph.D. Thesis, Columbia Univ. (1963).
- [3] Haynes C.V.: *Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting*, IAEA, Vienna (1967) 163.
- [4] May I.: *Science* **121** (1955) 508.
- [5] Sinex F.M., Favis V.: *Science* **124** (1959) 969.
- [6] Berger R., Horney A.G., Libby W.F.: *Science* **144** (1964) 999.
- [7] Berger R., Libby W.F.: *Radiocarbon* **8** (1966) 467.
- [8] Krueger A.W.: *Proc. 6 th Int. Conf. on Radiocarbon and Tritium Dating*, Pullman, Washington (1965) 332.

- [9] Longin R.: Extraction du collagène des os fossiles pour leur datation par la méthode du carbone 14, *rozprawa doktorska*, Lyon (1970).
- [10] Kostkiewicz E., Mościcki W., Pazdur A., Pazdur M., Pomykała W., Zastawny A.: *ZN Politechniki Śląskiej, seria Mat.-Fiz.*, z. 23 (1973).
- [11] Godwin H.: *Nature* **195** (1962) 984.
- [12] Damon P.E., Long A., Wallick E.I.: *Proc. 8-th Int. Conf. on Radiocarbon Dating, Lower Hutt, New Zealand* (1972).

ИЗМЕРЕНИЕ ВОЗРАСТА КОСТЕЙ МЕТОДОМ C-14

Р е з ю м е

В работе представлены результаты датирования методом C-14 остеологических комплексов из плоцкой кафедры и кафедры на Вагеле. Результаты измерений свидетельствуют о том, что самое главное значение для достоверности датирования методом радиоуглерода имеют условия, в которых находились части датированных костей.

RADIOCARBON DATING OF BONE SAMPLES

S u m m a r y

Radiocarbon dating has been performed on bone samples from two sites of historical interest: from Płock Cathedral and from Wawel. The results of measurements indicate that field conditions are of crucial importance for reliability of bone radiocarbon dating.