

Największe trudności w wyjaśnianiu zjawiska melanizmu następują w węże morskie. Wiosłogony (rodzaj *Laticauda*) to szczególny rodzaj węży morskich, gdyż jako jedyne potrafią poruszać się po lądzie, na którym składają jaja, podczas gdy pozostałe morskie węże są żyworodne i wiodą całkowicie wodny tryb życia. Badania rozpoczęte w 2002 roku wykazały, że spośród dwóch objętych obserwacjami gatunków, tylko u jednego – wiosłogona pospolitego (*Laticauda laticauda*) występują formy melanistyczne. Zauważono także, że węże ciemnieją wraz z wiekiem. Dla ułatwienia podzielono je na trzy kategorie: pręgowane (typowe ubarwienie), ciemne (wariant pośredni) i czarne. Wśród świeżo wyklutych osobników praktycznie wszystkie miały pręgowany grzbiet, tylko jeden wąż został zaklasyfikowany jako ciemny. Młode, ale już nieco starsze wiosłogony także w zdecydowanej większości miały typową barwę ciała. Natomiast wśród dojrzałych płciowo węży zaczęły się wyodrębniać ciemne i czarne formy, z przewagą tych pierwszych, przy czym barwa brzusznej strony ciała zawsze pozostawała jasna. U dorosłych samic frekwencja melanizmu okazała się wyższa niż u samców, jednak w tym przypadku zaproponowano inne wyjaśnienie niż u zmij. Mianowicie samce osiągają dojrzałość płciową przy mniejszych rozmiarach ciała, w więc szybciej niż samice. Skutkiem tego wśród samców więcej jest osobników dorosłych niż u samic, u których okres juwenilny trwa dłużej. Wyższa frekwencja melanizmu u dorosłych samic wynika

zatem z mniejszej proporcji tych samic, które są dojrzałe. Pozostaje pytanie dlaczego melanizm u tych węży w ogóle utrzymuje się w populacji? Być może niesie ze sobą spodziewane korzyści termoregulacyjne? W morzu jednak barwa nie ma wpływu na temperaturę organizmu. Wiosłogony za to spędzają część życia na lądzie, ale nawet wtedy czarna barwa na nic się nie przyda, ponieważ wiosłogony pospolite prowadzą nocny tryb życia. Drugi badany gatunek *Laticauda saintgironsi* jest natomiast często obserwowany podczas wygrzewania się w słońcu, ale u niego nie stwierdzono okazów melanistycznych. Wy tłumaczenie to można zatem odrzucić. U zwierząt morskich kontrast pomiędzy ciemnym zabarwieniem grzbietu, a jasną brzuszną stroną ciała może mieć znaczenie anty-drapieżnicze. Jednak frekwencja węży z ciemnym grzbietem była niewielka, ponadto u *L. saintgironsi* w ogóle takich osobników nie stwierdzono, więc to wyjaśnienie także wydaje się mało prawdopodobne. Wreszcie czarne zabarwienie może chronić przed szkodliwymi skutkami promieniowania słonecznego, ale i ten argument wydaje się mało realny, ponieważ jak wspomniano, wiosłogon pospolity jest gatunkiem nocnym i jest znacznie mniej narażony na promieniowanie słoneczne niż monomorficzny *L. saintgironsi*. Przy braku zadowalających wyjaśnień autorzy zasugerowali, że polimorfizm u wiosłogonów może mieć charakter przypadkowy i nie wymaga objaśnienia w kontekście adaptacyjnym.

Stanisław Bury jest studentem Biologii na Uniwersytecie Jagiellońskim. E-mail: stanislaw.bury@gmail.com.

## CHEMICZNE DATOWANIE CAŁUNU TURYSKIEGO

Irena Choczyńska (Kraków)

Całun Turyński jest lnianym płótnem o rozmiarach 434 cm długości i 110 cm szerokości, na którym znajduje się podwójny wizerunek ludzkiego ciała w kolorze sepil. Są to sylwetki mężczyzny, widzianego od przodu i od tyłu, skierowane głowami do siebie. Postać z Całunu nosi wyraźne ślady bicia, biczowania, noszenia korony cierniowej i ukrzyżowania.

Obraz na tkaninie jest skutkiem działania dwóch niezależnych od siebie procesów: w wyniku jednego powstał „odcisk”, a drugiego – „wizerunek” postaci.

„Odcisk”, tworzący na tkaninie ciemniejsze plamy, jest wynikiem kontaktu materiału z martwym ciałem poranionego człowieka. Najnowsze techniki badawcze pozwoliły na identyfikację wielu związków obecnych w płynach fizjologicznych, między innymi

ludzkich globulin i albumin, produktów rozpadu hemoglobiny, a także zwiększone ilości bilirubiny, które pojawiają się w osoczu męzkiego człowieka. Analizy hematologii sądowej wykazały, że skazaniec miał grupę krwi AB.

O ile sposób powstania „odcisku” nie budzi wątpliwości, na temat pojawienia się „wizerunku” nie ma żadnej wiarygodnej hipotezy. Jest on wynikiem rozpadu celulozy lnu, który zaszedł wyłącznie na powierzchni włókien, na głębokości do 40  $\mu\text{m}$ . Do zagadkowych cech „wizerunku” należy: jego negatywny charakter, brak konturów, brak struktury kierunkowej, termostabilność, pozory trójwymiarowości oraz brak wpływu ciężaru ciała na proces jego powstawania. Znana jest kolejność zachodzących

zjawisk: najpierw powstał „odcisk”, a potem „wizerunek”, gdyż nie pojawił się on na płótnie pod plamami krwi.

Źródła historyczne pozwalają na odtworzenie dziejów Całunu Turyńskiego od połowy XIV wieku, kiedy pojawił się w Lirey, we Francji, jako własność Gotfryda de Charny. Od tego czasu czczony jest przez chrześcijan jako płótno pogrzebowe Chrystusa.

Zainteresowanie naukowców Całunem rozpoczęło się w 1898 roku, kiedy Secondo Pio wykonał pierwsze zdjęcie tkaniny, i stwierdził, że obraz na niej jest negatywem. W 1978 r. w „Science” ukazał się artykuł, w którym B. Culliton określiła Całun Turyński „wyzwaniem nauki XX wieku”. W ciągu kilkudziesięciu lat, które minęły od tego czasu, Całun poddano badaniom z zakresu historii i historii sztuki, technologii produkcji tkanin, antropologii, medycyny sądowej, analizy chemicznej, palinologii, biochemii, numerycznej obróbki obrazu, numizmatyki i wielu innych. Mimo iż zyskał on już miano najlepiej przebadanego obiektu archeologicznego, w dalszym ciągu kryje w sobie wiele tajemnic.

Jedno z najbardziej intrygujących pytań dotyczy czasu powstania Całunu. Analiza radiowęglowa próbek przeprowadzona w 1988 r. wskazuje na średniowieczne pochodzenie relikwii, ale po badaniach z 2005 r., w których zastosowano test Wiesnera na obecność ligniny, wątpliwości co do jej wieku pojawiły się na nowo.

### Chronometria radiowęglowa

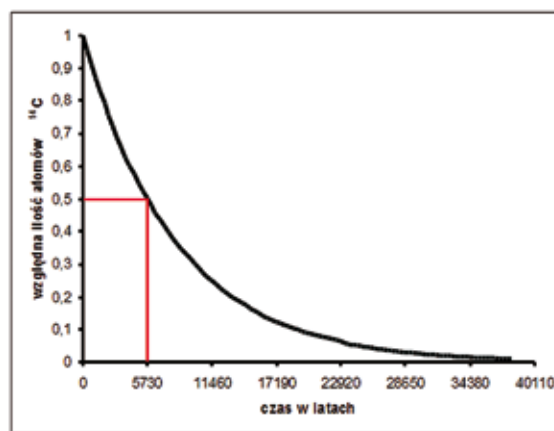
Chronometria radiowęglowa opiera się na analizie zawartości w badanych próbkach izotopu węgla  $^{14}\text{C}$ . Izotop ten wytwarzany jest podczas reakcji jądrowych zachodzących w atmosferze. Gdy cząstki promieniowania kosmicznego obdarzone dużą energią zderzają się z atomami ziemskiej atmosfery, powstaje strumień neutronów. Neutrony z kolei zderzają się z atomami azotu, wybijają z ich jąder protony i wchodzi na ich miejsce. W ten sposób atomy azotu  $^{14}\text{N}$ , posiadające 7 protonów i 7 neutronów, zamieniają się na atomy izotopu węgla  $^{14}\text{C}$ , z 6 protonami i 8 neutronami w jądrze. O trwałości jądra atomowego decyduje stosunek liczby neutronów do liczby protonów. W przypadku izotopu  $^{14}\text{C}$  stosunek ten jest za duży, dlatego jądra atomowe ulegają samorzutnemu rozpadowi. W wyniku przemiany  $\beta$  powstają na nowo atomy azotu  $^{14}\text{N}$  i strumień elektronów.

Szybkość rozpadu jest w każdej chwili wprost proporcjonalna do liczby jąder, które się jeszcze nie rozpadły, co można zapisać wzorem:

$$\frac{dN}{dt} = -kN$$

gdzie  $N$  to liczba jąder izotopu, a  $k$  – stała szybkości rozpadu.

W chronometrii istotne jest pojęcie czasu połowicznego rozpadu –  $\tau$ . Jest to czas, po którym z  $N$  jąder ulegających rozpadowi pozostanie połowa. Dla węgla  $^{14}\text{C}$  wynosi on około 5730 lat (Ryc. 1).



Ryc. 1. Prawo połowicznego rozpadu. Połowa atomów izotopu węgla  $^{14}\text{C}$  rozpada się po upływie 5730 lat.

Węgiel w procesie fotosyntezy zostaje wbudowany w tkanki roślinne, które z kolei stają się pokarmem dla zwierząt. Dopóki organizm żyje, poziom  $^{14}\text{C}$  w jego tkankach jest stały, gdyż węgiel w organizmie jest ciągle wymieniany na nowy. W martwych szczątkach organicznych ilość  $^{14}\text{C}$  maleje zgodnie z prawem połowicznego rozpadu, i na tej podstawie można obliczyć ile minęło czasu od śmierci organizmu.

Istnieją trzy techniki oznaczeń radiowęglowych. Techniki konwencjonalne: GPC (*Gas Proportional Counter*) i LSC (*Liquid Scintillation Counter*) wykorzystują radioaktywność izotopu węgla  $^{14}\text{C}$ . Pierwsza polega na zliczeniu cząstek  $\beta$  (elektronów), które powstają w wyniku rozpadu jąder atomowych, druga na rejestrowaniu przez fotopowielacze słabych błysków światła (scyntytacji) powodowanych przez wyrzucane z jąder cząstki  $\beta$ . Najnowsza technika to spektrometria mas z użyciem akceleratora – AMS (ang. *Akcelerator Mass Spektrometry*) wykorzystująca różnice w masach atomowych izotopów. Akcelerator wytwarza napięcie rzędu kilkuset tysięcy woltów, które przyspiesza jony. Pozwala to na oddzielenie jonów o różnych masach i ich zliczenie. Trudność pomiaru wynika z faktu, iż strumień jonów  $^{14}\text{C}$  jest  $10^{12}$  razy słabszy od strumienia  $^{12}\text{C}$ .

W technikach konwencjonalnych liczy się rozpady jąder izotopu. Ponieważ jest ich bardzo mało, a czas połowicznego rozpadu wynosi 5730 lat, aby otrzymać wystarczającą liczbę zliczeń pomiar musi trwać

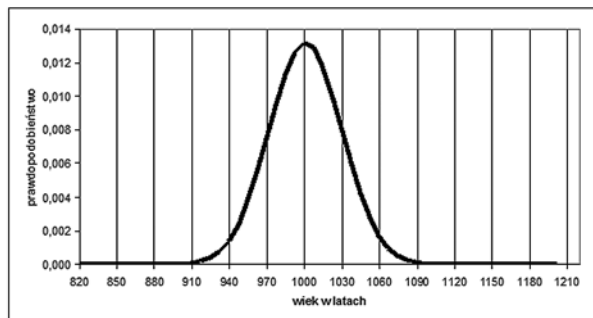
odpowiednio długo (1–2 doby), a próbka musi być odpowiednio duża – od 10 do 500 g. Pomiar techniką AMS jest znacznie krótszy i wymaga „poświęcenia” tysiącokrotnie mniejszej ilości materiału.

Niezależnie od stosowanej techniki kluczową kwestią dla uzyskania prawidłowego wyniku jest właściwe przygotowanie próbki do analizy. Polega ono przede wszystkim na usunięciu zanieczyszczeń zawierających węgiel, a więc mających wpływ na wynik datowania. Do odmłodzenia próbki mogą przyczynić się np. przerastające obiekt korzonki roślin lub osadzający się na nim pyłek kwiatowy. Postarzenie próbki jest najczęściej wynikiem wymiany węgla z otaczającymi obiekt starszymi osadami. Preparatyka próbek w laboratorium rozpoczyna się od mechanicznego usunięcia widocznych zanieczyszczeń za pomocą igieł preparacyjnych lub myjki ultradźwiękowej. Dalsze postępowanie zależy od rodzaju badanego materiału. Najczęściej stosuje się tzw. metodę AAA (Acid – Alkali – Acid), czyli płukanie kolejno w kwaśnym, zasadowym i kwaśnym roztworze. Pierwsza kąpiel w słabym kwasie usuwa węglany, które nie stanowią materiału próbki, kąpiel zasadowa – zanieczyszczenie humusem z gleby, kolejna kwaśna kąpiel – zaabsorbowany przez próbkę z atmosfery dwutlenek węgla. Następnie z próbek wydobywa się węgiel i doprowadza do postaci odpowiedniej dla stosowanej techniki (GPC – dwutlenek węgla, LSC – benzen, AMS – grafit).

Uzyskana data radiowęglowa zapisywana jest najczęściej w postaci wyrażenia:  $\mu \pm \sigma$ , gdzie  $\mu$  jest zmierzonym wiekiem, a  $\sigma$  – odchyleniem standardowym. Taka konwencja podawania wyników jest konsekwencją faktu, iż każdy pomiar obarczony jest niepewnością pomiarową, wynikającą z losowości procesu zliczania cząstek. Gdybyśmy wykonali bardzo dużo datowań jednego obiektu, otrzymalibyśmy zbiór wyników mniej lub bardziej zbliżonych do rzeczywistego wieku. Przy założeniu, że na pomiary wpływają czynniki losowe i niezależne od siebie, możemy przyjąć, iż prawdopodobieństwo pojawienia się konkretnych wartości zgodne jest z rozkładem normalnym (Gausa) (Ryc. 2).

Rozkład normalny opisywany jest dwoma parametrami: wartością oczekiwaną i odchyleniem standardowym, które jest miarą zmienności, czyli rozrzutu wyników wokół wartości oczekiwanej. Przy czym 68% z nich znajduje się w granicach od  $\mu - \sigma$  do  $\mu + \sigma$ , a 95% w granicach od  $\mu - 2\sigma$  do  $\mu + 2\sigma$ . Możemy zatem powiedzieć, że rzeczywisty wiek badanego przedmiotu z 68% prawdopodobieństwem mieści się w przedziale  $\mu \pm \sigma$ , lub z 95% prawdopodobieństwem w przedziale  $\mu \pm 2\sigma$ . Im większą chcemy mieć

pewność, co do poprawności wyniku, tym większy musimy przyjąć przedział wieku.



Ryc. 2. Rozkład normalny prawdopodobieństwa (tzw. krzywa dzwonowa) dla przypadku gdy  $\mu = 1000$ , a  $\sigma = 30$ .

Podstawowym założeniem, na którym oparto metodę datowania radiowęglowego, było stałe stężenie  $^{14}\text{C}$  w atmosferze. Tymczasem może się ono nieznacznie wahać, gdyż intensywność promieniowania kosmicznego podlega tzw. modulacji międzyplanetarnej. Jej przyczyną są zmiany aktywności Słońca, a także pola magnetycznego Ziemi, które osłania planetę przed strumieniem protonów. Innym zjawiskiem wpływającym na stężenie  $^{14}\text{C}$  w atmosferze jest różna intensywność mieszania się wód oceanicznych, w których rozpuszczone są ogromne ilości dwutlenku węgla. Od czasów rewolucji przemysłowej na stężenie  $^{14}\text{C}$  ma wpływ również czynnik antropogeniczny. Dwutlenek węgla pochodzący ze spalania paliw kopalnych (węgiel, ropy naftowej, gazu) nie zawiera niestabilnego izotopu węgla, gdyż uległ on już rozpadowi. Odwrotny efekt przynoszą wybuchy jądrowe przeprowadzane od lat pięćdziesiątych dwudziestego wieku.

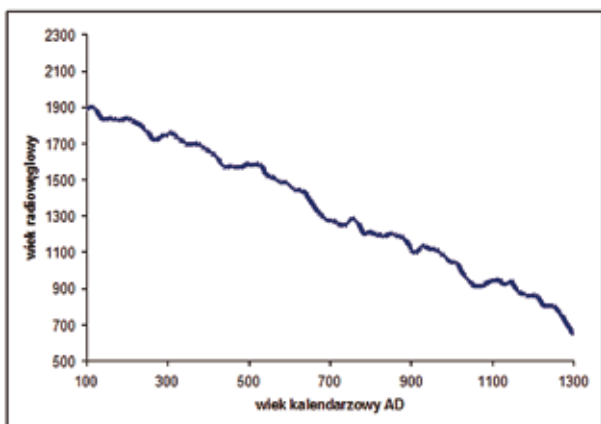
Zmiany stężenia  $^{14}\text{C}$  w atmosferze sprawiają, iż pomiary wieku uzyskane metodą radiowęglową należy kalibrować, wykorzystując inne techniki datowania bezwzględne. Najlepiej nadaje się do tego dendrochronologia (Ryc. 3). Po pierwsze, umożliwia bardzo precyzyjne określenie wieku (do jednego roku), po drugie, drewno zawiera węgiel, a więc można go datować radiowęglowo. Każda zbadana próbka drewna daje dwa wyniki: wiek rzeczywisty (dendrochronologiczny) i wiek radiowęglowy (konwencjonalny). Krzywa kalibracyjna powstaje poprzez umieszczenie na osi X wieku rzeczywistego, a na osi Y wieku radiowęglowego (Ryc. 4).

Określenie wieku obiektu z wykorzystaniem krzywej kalibracyjnej nie jest prostym zadaniem. O ile dowolnemu punktowi na osi X (wiek kalendarzowy) odpowiada tylko jeden punkt na osi Y (wiek konwencjonalny), o tyle otrzymany wynik datowania radiowęglowego może wskazywać na kilka różnych dat wieku kalendarzowego. W wielu miejscach krzywej kalibracyjnej można znaleźć odcinki poziome,

twz. plateau, co oznacza, że przedmioty powstające w dłuższym okresie, będą miały ten sam wiek radiowęglowy (Ryc. 5).



Ryc. 3. Przekrój poprzeczny przez pień modrzewia z wyraźnie widocznymi stojami. Wielkość przyrostów w dużym stopniu zależy od temperatury i opadów w danym sezonie wegetacyjnym. Pojawiające się w przeszłości ekstremalne warunki pogodowe, obejmujące swoim zasięgiem duży obszar, pozostawiają swój ślad w postaci wyjątkowo wąskich lub szerokich stojów, dlatego pierścienie w pniach rosnących tam drzew układają się w charakterystyczne serie. Porównując drewno pochodzące z różnych okresów, i odnajdując w nim słoje z tzw. lat wskaźnikowych, można skonstruować „dendrochronologiczną skalę czasu”, obejmującą nawet kilka tysięcy lat. Fot. W. Różański.

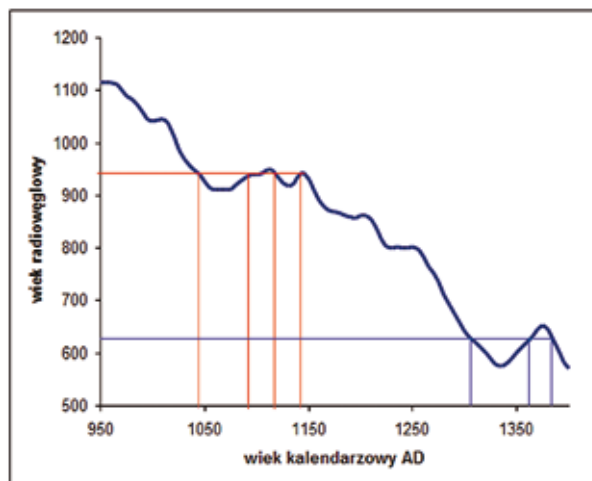


Ryc. 4. Dendrochronologiczna krzywa kalibracyjna dla okresu od 100 do 1300 lat n.e. Dane pochodzą ze strony <http://www.adamwalanus.pl/Kalib14C.html>.

Ponadto należy pamiętać, że wszystkie pomiary (również te, które służyły do utworzenia krzywej kalibracyjnej) są obarczone niepewnością pomiarową. Po kalibracji gęstość prawdopodobieństwa nie jest już opisana funkcją Gaussa i jest trudna do interpretacji. Prawdopodobieństwo może się „zagęszczać” w kilku miejscach przedziału, dlatego wiek kalibrowany zapisuje się podając jego granice, przyjmując pewien poziom prawdopodobieństwa – 68% lub 95%.

## Test na obecność ligniny

Lignina (drzewnik) jest polimerem wielkocząsteczkowym ( $M_{cz}$  powyżej 10 000 j.m.a.), w którego skład wchodzi alkohole aromatyczne (Ryc. 6). Jej cząsteczki tworzą silnie rozgałęzione trójwymiarowe struktury, usieciowane wiązaniami eterowymi i kowalencyjnymi węgiel-węgiel. Lignifikacja



Ryc. 5. Przykłady niejednoznaczności kalibracji – jednej dacie radiowęglowej odpowiada kilka dat kalendarzowych.

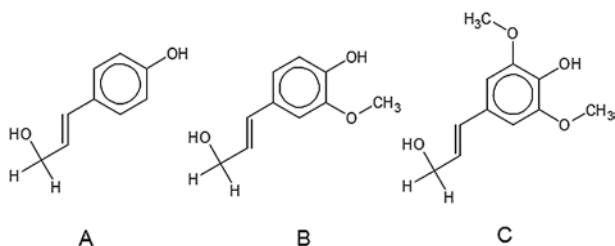
rozpoczyna się wraz z zakończeniem wzrostu ściany pierwotnej. W trakcie tego procesu lignina, za pomocą wiązań chemicznych, łączy się z celulozą i innymi wielocukrami ściany komórkowej. Duże ilości drzewnika (15–35 % suchej masy) powstają w zdrewniałych tkankach roślin, nadając im sztywność i twardość. Najbardziej typowymi monomerycznymi produktami rozkładu ligniny są wanilina (ryc. 7) i kwas wanilinowy.

Test Wiesnera jest reakcją pozwalającą wykryć aldehydy aromatyczne zawarte w ligninie. Pod wpływem odczynnika Wiesnera (1 g 1,3,5-trihydroksybenzenu, 50 ml 99,8% etanolu, 50 ml stężonego HCl, 50 ml wody destylowanej) pojawia się czerwono-fioletowe zabarwienie badanego materiału, jeżeli zawiera on nawet niewielkie ilości ligniny.

Zaproponowana przez R. Rogersa metoda szacowania wieku tkanin jest oparta na modelu prognozującym chemiczne starzenie. Podstawą modelu jest równanie opisujące zależność szybkości reakcji chemicznej od temperatury (Równanie Arrheniusa). Pomysł pojawił się po obserwacji obecności ligniny w tkaninach starożytnych i średniowiecznych. Włókna płócien średniowiecznych, a także tkaniny holenderskiej (podszytej od spodu Całunu jako jego wzmocnienie), datowanej na lata 1532–1534, dają pozytywną próbę w teście Wiesner’a. Próbkę papiirusowych Zwojów znad Morza Martwego i Całunu



Turyńskiego dają wynik negatywny, a więc nie zawierają ligniny.



Ryc. 6. Budowa alkoholi aromatycznych wchodzących w skład ligniny. A – alkohol kumarynowy, B – alkohol koniferylowy, C – alkohol synapilowy.

### Datowanie Całunu Turyńskiego

Całun Turyński udostępniono po raz pierwszy do badań naukowych w 1969 r., a następnie w 1973 i 1978 r. Choć radiochronometria była już rozpowszechniona, nie podejmowano próby datowania Całunu, gdyż znane wtedy metody konwencjonalne wymagały zniszczenia dużego fragmentu tkaniny ( $\approx 500 \text{ cm}^2$ ). Sytuacja zmieniła się wraz z rozwojem metody AMS, i w początkach lat 80. XX wieku podjęto starania w celu przeprowadzenia badań. 12 kwietnia 1988 r. pobrano próbki Całunu, wyniki datowania zostały ogłoszone na konferencji przez kardynała Ballestero 13 października 1988 r., a 16 lutego 1989 r. opublikowane w *Nature*. W projekcie wzięły udział trzy laboratoria AMS – z Arizony, Oxfordu i Zurychu, oraz British Museum, które dostarczyło próbek kontrolnych oraz przeprowadziło analizę statystyczną danych.

Fragment Całunu o wymiarach 10 x 70 mm wycięto nad miejscem gdzie wcześniej (w 1973 r.) pobrano płótno do badań. Uzyskano z niego trzy kawałki ważące ok. 50 mg każdy. Zostały one przekazane przedstawicielom laboratoriów (próbka 1) wraz z fragmentami tkanin, które miały stanowić próbki kontrolne (2, 3 i 4). Próbka 2 pochodziła z lnianego płótna odnalezionego w Nubii, której wiek oszacowano na podstawie wyhaftowanych wzorów i atramentowych napisów na XI–XII stulecie. Próbka 3 to len z egipskich zbiorów British Museum, który był wcześniej datowany metodą LSC. Uzyskano wtedy wynik 110 BC – 75 AD przyjmując 68% przedział ufności. Próbką 4 były nici usunięte z kapy św. Ludwika Andegaweńskiego. Dane historyczne i detale dekoracji wskazują, że powstała ona między 1290 a 1310 rokiem n.e.

Wszystkie próbki bardzo starannie oczyszczono, przy czym każde z laboratoriów stosowało własne procedury. Po wstępnym etapie polegającym na mechanicznym usunięciu obcego materiału, próbki

podzielono na 2, 3 lub 4 części, a każdą część poddano innym zabiegom chemicznym, między innymi kilku wariantom metody AAA i płukaniu w różnych detergentach. Oczyszczone próbki spalono z tlenkiem miedzi w zatopionych fiolkach, a powstający dwutlenek węgla zamieniono na grafitowe tarczki. Laboratoria z Arizony i Oxfordu przeprowadziły  $\text{CO}_2$  do CO w obecności cynku, a następnie przez redukcję katalizowaną żelazem do grafitu. Laboratorium z Zurychu dokonało redukcji katalizowanej kobaltem w obecności wodoru.

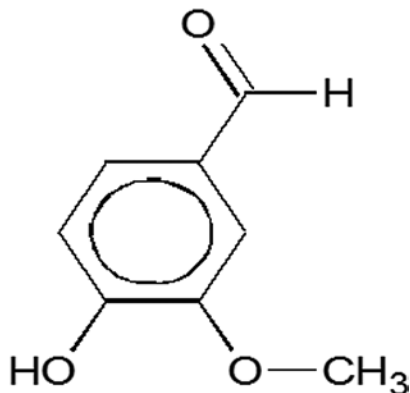
Każde laboratorium przeprowadziło od 3 do 5 niezależnych pomiarów dla każdej subpróbki tkaniny oraz próbek wzorcowych i ślepych, co trwało około miesiąca. Po skompletowaniu pomiarów laboratoria przesłały do British Museum wyniki – konwencjonalny wiek radiowęglowy w latach BP (przed 1950 rokiem) i związaną z nim niepewność pomiarową. Na ich podstawie obliczono dla każdej próbki średni wiek radiowęglowy oraz przedziały ufności, które następnie kalibrowano na wiek kalendarzowy (Tab. 1). Wiek próbek 2 i 4 jest zgodny z danymi historycznymi, a próbki 3 porównywalny z wynikiem otrzymanym metodą konwencjonalną. Ponieważ kalibrowany wiek Całunu Turyńskiego dla 95% przedziału ufności daje dwa zakresy (1262–1312 i 1353–1384), za ostateczny wynik datowania przyjęto okres 1260–1390 n.e., co wskazuje na jego średniowieczne pochodzenie.

Tab. 1. Wiek kalendarzowy obliczony na podstawie kalibracji średniego wieku radiowęglowego uzyskanego przez laboratoria w Arizonie, Oxfordzie i Zurychu. Na podstawie P.E. Damon et al., *Nature*, t. 337, 1989r.

Numer próbki	Wiek kalendarzowy
1	1262–1312, 1353–1384 n.e.
2	1026–1160 n.e.
3	9 p.n.e. – 78 n.e.
4	1263–1283 n.e.

Datowanie na podstawie obecności ligniny przeprowadzono w 2004 r. Probki pochodzące ze wszystkich obszarów Całunu i chroniącej go tkaniny, które R. Rogers poddał reakcji Wiesner'a, zostały pobrane w 1978 r. w ramach programu STURP (Projekt Badań Całunu Turyńskiego). Użyto w tym celu nieaktywne chemicznie taśmy adhezyjne, które przykładano do płótna za pomocą aplikatora umożliwiającego kontrolę nacisku na taśmę. Włókna lnu i różne cząstki, które przykleiły się do taśmy, były następnie usuwane przez płukanie w ksylenie. Lignina obecna w lnianym płótnie holenderskiego wykazała typową reakcję barwną, natomiast test dla włókien z Całunu dał wynik negatywny.

Problemem w ocenianiu wieku tkanin jest wykładniczy charakter równania na szybkość reakcji. Oznacza to, że wysokie temperatury, które pojawiły się w czasie przechowywania mają znacznie większy wpływ na tempo procesu, niż niskie. Gdyby Całun trzymany był w stałej temperaturze 25°C utrata 95% ligniny zajęłaby 1319 lat, w temperaturze 23°C – 1845 lat, a w 20°C – 3095 lat.



Ryc. 7. Budowa waniliny, jednego z produktów rozpadu ligniny.

Lignina z lnu, wyprodukowanego w 1260 r. (na co wskazuje analiza radiowęglowa), powinna zawierać jeszcze 37% ligniny i być łatwo wykrywalna. Pożar w 1532 r. przyspieszył reakcję i wpłynął na zmniejszenie ilości ligniny, ale ze względu na niskie przewodnictwo cieplne lnu efekt ten byłby różny w warstwach wierzchnich i głębszych złożonego płótna. Fakt, że żadna z próbek nie dała pozytywnego testu Wiesnera świadczy o tym, że tkanina nie powstała w czasach średniowiecznych.

### Skąd rozbieżność wyników?

Radiochronometria po raz pierwszy została użyta do datowania obiektu archeologicznego ponad 60 lat temu i stale się rozwija. Opracowano nowe techniki pomiarowe, metody oczyszczania próbek, procedury analizy statystycznej danych i kalibracji wyników. Wykonano tysiące pomiarów różnych materiałów w kilkuset laboratoriach na całym świecie. Szacowanie wieku tkaniny na podstawie modelu opisującego proces starzenia się ligniny jest nowatorskim pomysłem, którego przydatność nie została jeszcze zweryfikowana. Nie można zatem traktować wyników datowania Całunu Turyńskiego, uzyskanych w obu badaniach, jako równoważnych – datowanie radiowęglowe ma nieporównywalnie większą wartość badawczą, i przez wiele osób zostało przyjęte jako rozstrzygające.

Z drugiej strony, znane są błędy w oznaczaniu wieku metodą  $^{14}\text{C}$  wynoszące wiele setek, a nawet tysięcy lat (np. bandaże mumii z muzeum w Manchesterze okazały się o około 1000 lat młodsze od szkieletu). Test na obecność ligniny staje się więc przesłanką aby postawić pytanie, czy w przypadku datowania Całunu Turyńskiego również nie popełniono pomyłki.

Na czym miałyby polegać błąd analizy radiowęglowej? Duże wątpliwości budzi procedura pobierania próbek do badań. Fragment płótna został wycięty z jednego miejsca Całunu, a nie z różnych obszarów jak postulowali członkowie STURP-u. Był to pasek tkaniny o powierzchni 12,96 cm<sup>2</sup> z rogu relikwii, a więc miejsca, za które w czasie wystawień była ona podtrzymywana i narażona na uszkodzenia. Następnie pasek ten został pomniejszony do 7 cm<sup>2</sup> w celu usunięcia znajdujących się w nim szwów. Niewykluczone, iż miejsce to zostało naprawione przez uzupełnienie wytartych nici, gdy Całun poddano renowacji po pożarze w XVI wieku. Hipoteza ta została potwierdzona badaniami właściwości chemicznych i fizycznych próbek Całunu. R. Rogers odnalazł na nitkach pochodzących z obszaru datowanego radiowęglowo inkrustacje zawierające barwnik (alizarynę). Jej obecność może świadczyć o tym, że dokonano w tym miejscu naprawy relikwii, używając do tego celu barwionego lnu, aby lepiej pasował do starszego, oryginalnego materiału. Kolejnego argumentu dostarczyła spektrometria mas produktów pirolitycznego rozkładu włókien przeprowadzona w 1981 r. Na włóknach pochodzących z rejonu, który parę lat później datowano  $^{14}\text{C}$ , wykryto pentozę (składnik gumy arabskiej). Nie stwierdzono obecności tego związku na włóknach z głównego obszaru płótna. Pojawiają się też niejasności co do masy próbki pobranej do analizy radiowęglowej. Ponieważ znany jest ciężar cm<sup>2</sup> tkaniny, można obliczyć ile powinien ważyć fragment o określonych wymiarach. Tymczasem masa próbki była znacznie większa, co wskazuje na inną gęstość płótna w tym miejscu.

Przedstawiona hipoteza nie uzyskała potwierdzenia w badaniach przeprowadzonych przez R. Freer-Waters i A. J. T. Jull w 2010 r. Analizowali oni skrawek tkaniny pobranej do chronometrii radiowęglowej i nie odnaleźli w nim śladów barwnika. Dyskusję utrudnia fakt, iż żadna z obecnie dostępnych próbek nie jest materiałem datowanym  $^{14}\text{C}$  – w trakcie pomiaru ulega on całkowitemu zniszczeniu. Możemy mieć jednak nadzieję, że dalsze prace nad Całunem przybliżą nas do rozwiązania zagadki jego powstania.