



中国社会科学院学部委员专题文集
ZHONGGUOSHEHUIKEXUEYUAN XUEBUWEIYUAN ZHUANTI WENJI

^{14}C 测年与中国考古年代学研究

仇士华◎著

中国社会科学出版社



中国社会科学院学部委员专题文集
ZHONGGUOSHEHUIKEXUEYUAN XUEBUWEIYUAN ZHUANTI WENJI

^{14}C 测年与中国考古年代学研究

仇士华◎著

中国社会科学出版社

图书在版编目(CIP)数据

¹⁴C 测年与中国考古年代学研究 / 仇士华著. —北京: 中国社会科学出版社, 2015. 6

(中国社会科学院学部委员专题文集)

ISBN 978 - 7 - 5161 - 6033 - 6

I. ①1… II. ①仇… III. ①碳十四测年法—文集

IV. ①K854. 2 - 53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 085679 号

出 版 人 赵剑英
责任编辑 郭 鹏
责任校对 张依婧
责任印制 李寡寡

出 版 中国社会科学出版社
社 址 北京鼓楼西大街甲 158 号
邮 编 100720
网 址 <http://www.csspw.cn>
发 行 部 010 - 84083685
门 市 部 010 - 84029450
经 销 新华书店及其他书店

印刷装订 环球印刷(北京)有限公司
版 次 2015 年 6 月第 1 版
印 次 2015 年 6 月第 1 次印刷

开 本 710 × 1000 1/16
印 张 11.25
插 页 2
字 数 203 千字
定 价 39.00 元

凡购买中国社会科学出版社图书,如有质量问题请与本社联系调换

电话:010 - 84083683

版权所有 侵权必究

《中国社会科学院学部委员专题文集》 编辑委员会

主任 王伟光

委员 (按姓氏笔画排序)

王伟光 刘庆柱 江蓝生 李 扬

李培林 张蕴岭 陈佳贵 卓新平

郝时远 赵剑英 晋保平 程恩富

蔡 昉

统筹 郝时远

助理 曹宏举 薛增朝

编务 王 琪 刘 杨

前 言

哲学社会科学是人们认识世界、改造世界的重要工具，是推动历史发展和社会进步的重要力量。哲学社会科学的研究能力和成果是综合国力的重要组成部分。在全面建设小康社会、开创中国特色社会主义事业新局面、实现中华民族伟大复兴的历史进程中，哲学社会科学具有不可替代的作用。繁荣发展哲学社会科学事关党和国家事业发展的全局，对建设和形成有中国特色、中国风格、中国气派的哲学社会科学事业，具有重大的现实意义和深远的历史意义。

中国社会科学院在贯彻落实党中央《关于进一步繁荣发展哲学社会科学的意见》的进程中，根据党中央关于把中国社会科学院建设成为马克思主义的坚强阵地、中国哲学社会科学最高殿堂、党中央和国务院重要的思想库和智囊团的职能定位，努力推进学术研究制度、科研管理体制的改革和创新，2006年建立的中国社会科学院学部即是践行“三个定位”、改革创新的产物。

中国社会科学院学部是一项学术制度，是在中国社会科学院党组领导下依据《中国社会科学院学部章程》运行的高端学术组织，常设领导机构为学部主席团，设立文哲、历史、经济、国际研究、社会政法、马克思主义研究学部。学部委员是中国社会科学院的最高学术称号，为终生荣誉。2010年中国社会科学院学部主席团主持进行了学部委员增选、荣誉学部委员增补，现有学部委员57名（含已故）、荣誉学部委员133名（含已故），均为中国社会科学院学养深厚、贡献突出、成就卓著的学者。编辑出版《中国社会科学院学部委员专题文集》，即是从一个侧面展示这些学者治学之道的重要举措。

《中国社会科学院学部委员专题文集》（下称《专题文集》），是中国

中国社会科学院学部主席团主持编辑的学术论著汇集，作者均为中国社会科学院学部委员、荣誉学部委员，内容集中反映学部委员、荣誉学部委员在相关学科、专业方向中的专题性研究成果。《专题文集》体现了著作者在科学研究实践中长期关注的某一专业方向或研究主题，历时动态地展现了著作者在这一专题中不断深化的研究路径和学术心得，从中不难体味治学道路之铢积寸累、循序渐进、与时俱进、未有穷期的孜孜以求，感知学问有道之修养理论、注重实证、坚持真理、服务社会的学者责任。

2011年，中国社会科学院启动了哲学社会科学创新工程，中国社会科学院学部作为实施创新工程的重要学术平台，需要在聚集高端人才、发挥精英才智、推出优质成果、引领学术风尚等方面起到强化创新意识、激发创新动力、推进创新实践的作用。因此，中国社会科学院学部主席团编辑出版这套《专题文集》，不仅在于展示“过去”，更重要的是面对现实和展望未来。

这套《专题文集》列为中国社会科学院创新工程学术出版资助项目，体现了中国社会科学院对学部工作的高度重视和对这套《专题文集》给予的学术评价。在这套《专题文集》付梓之际，我们感谢各位学部委员、荣誉学部委员对《专题文集》征集给予的支持，感谢学部工作局及相关同志为此所做的组织协调工作，特别要感谢中国社会科学出版社为这套《专题文集》的面世做出的努力。

《中国社会科学院学部委员专题文集》编辑委员会

2012年8月

自序

1959年笔者和蔡莲珍从中国科学院原子能研究所调到中国社会科学院考古研究所做 ^{14}C 测年工作，当时国内没有参照的实验室，没有这一类的仪器工厂。面对一片空白，我们首先从调研文献开始，了解国外最新技术的发展情况，然后根据国内的条件制定了研制探测器及一系列用于测量的电子仪器，建立屏蔽室，建立制作样品的真空系统等所有的实验设备。这样一整套周密的计划，报经夏鼐所长批准后实施。在克服了各种困难之后，终于在1965年建成实验室。经过盲测，获得一批考古年代数据，达到了考古学家可以满意应用的水平，从而填补了国内这方面的空白。

中国社会科学院考古研究所实验室面向全国考古界，测出数以千计的 ^{14}C 年代数据，并编辑出版了《中国考古学中碳十四年代数据集(1965—1991)》。使不同地区的各种新石器文化有了年代关系的框架，使中国的新石器时代考古学因为有了确切的年代序列而进入了一个新时期。同时，结合考古开拓的相关研究有：

第一，新石器时代遗址经常出现白灰面，经化学分析其主要成分是碳酸钙，但无法证明是经过人工烧制石灰形成的。我们认为石灰是石灰石经过烧制后形成的氧化钙，使用时加水形成氢氧化钙，干燥后再吸收大气中的二氧化碳，又形成碳酸钙，其中的碳则含有 ^{14}C ，可用于测定年代。因此我们采集了一批白灰面样品测定年代，证明至少在4000多年前，中国就已经能烧制石灰了。

第二，河南巩县铁生沟遗址出现有煤炭，于是有人认为汉代炼铁燃料已经使用了煤炭。我们认为铁中的碳来自冶炼时燃料的碳，可以采集各个时期的铁样进行 ^{14}C 测定。结果证明直到宋代才开始用煤炭炼铁。宋代以

前炼铁燃料用的都是木炭。

第三,南方石灰岩地区,考古发现许多早期洞穴遗址和贝丘遗址, ^{14}C 测出的年代均在9000—8000年前,甚至有超过1万年的,因此怀疑样品可能受死碳影响致使年代偏老。经中国社会科学院考古研究所和北京大学考古学系常规 ^{14}C 实验室的实地考察和测定研究得出,陆生动植物样品一般不受死碳影响;水生动植物样品会受到不同程度的影响,贝壳的年代一般偏老1000—2000年。因而证实南方许多洞穴和贝丘遗址年代是很早的。

第四,我们利用动物骨样品提取骨胶原测年的机会,对人和动物的骨胶原作了 ^{13}C 和 ^{15}N 的同位素分析,研究了新石器时代人类的主食和肉食情况,以及渔猎和家养动物的情况,得出北方人主食以小米为主,南方人主食以稻米为主。这样,在国内开辟了将稳定同位素分析应用于研究古人类和动物食谱的新领域。

随着 ^{14}C 测年技术的发展和不断完善, ^{14}C 测年的精度在提高,出现了高精度树轮校正曲线,因而可以使采用系列样品方法测定出考古事件的日历年代误差大为缩小。

所谓系列样品方法,就是按田野考古层位或文化分期采集的系列样品,测出一系列 ^{14}C 年代,同时做树轮年代校正。因为这些样品在考古上有相对序列,同时做树轮年代校正时能相互制约,因而使校正后的样品日历年代误差大为缩小。

对此,我们在20世纪80年代就已经加以关注,1995年5月在河南偃师召开的“中国商文化国际学术讨论会”上发表了《解决商周纪年问题的一线希望》的主题演讲,在国内最先提出了上述系列样品测年方法。同年年底在策划“夏商周断代工程”国家重点研究课题的会议上,提出将其应用于夏商周时期的考古年代测定是有参考价值的。

本书专门阐述了 ^{14}C 测年技术的发展过程以及该技术在中国考古学中的应用,特别是系列样品 ^{14}C 测年方法应用以后,在建立考古年代框架方面使年代误差比以前大为缩小。

由于考古年代学研究课题是跨学科的,要照顾到各方面读者的需求。即既可以提供给历史考古界的专家选择阅读有关部分内容,了解目前中国考古年代学的最新研究成果,也可以供本行业专家全面审视。对于一般有

兴趣的广大学者，也可以由浅入深了解大致的内容和研究状况。为此，我们还专门编写了：

第一章， ^{14}C 测年方法研究；第二章，为提高精度所做的技术改进研究；第三章，系列样品 ^{14}C 测年方法中的数据处理研究；第四章，结合夏商周考古实际测定的情况；第五章，夏商西周考古年代测定的讨论与结论；最后附上有关夏商周考古年代学研究的论文 10 篇。

^{14}C 测年与中国考古年代学研究所取得的成果，应该说是两个学科相合作的集成成果，特别是“夏商周断代工程”的多学科合作，极大地推动了将系列样品 ^{14}C 测年方法应用于夏商周考古工作。本书的编写仅是体现了我个人对实施系列样品 ^{14}C 测年方法的看法和对成果的认可。为阐述全面，书后附选了 10 篇有关论文，其中 6 篇是与蔡莲珍合作的，由于长期在 ^{14}C 测年工作中的合作研究，我们在思路和观点上有较好的沟通，其中 1 篇是和张长寿合作的，他是夏商周断代工程中西周课题负责人。在编写本书时，相互都曾交换过意见，并受到他们的热忱支持。当然，书中可能出现的缺点和错误，只能由我个人负责。诚恳期待专家和广大读者的批评指正，以便在今后考古年代学研究工作中改进。

目 录

第一章	^{14}C 测年方法研究	(1)
一	^{14}C 测定年代原理	(1)
二	^{14}C 年代应用中需要注意的问题和 ^{14}C 年代校正	(3)
三	实验技术的发展和完善	(6)
四	过去 ^{14}C 测年对中国新石器时代考古年代学的贡献	(8)
五	高精度 ^{14}C 测定和系列样品处理年代数据新方法	(10)
六	“夏商周断代工程”中的 ^{14}C 测年方法论证	(11)
第二章	为提高精度所做的技术改进研究	(14)
一	^{14}C 样品的选择	(14)
二	样品的前处理及化学制备研究	(14)
三	样品的放射性测量研究	(17)
第三章	系列样品 ^{14}C 年代测年方法中的数据处理研究	(25)
一	贝叶斯统计学的理论表述	(25)
二	贝叶斯数理统计对考古学中 ^{14}C 年代研究的适应性	(26)
三	应用中的具体算法和 OxCal 程序	(27)
四	OxCal 程序的算法基础	(27)
五	OxCal 程序的运算过程	(28)
六	关于边界条件	(31)
第四章	结合夏商周考古实际测定的情况	(33)
一	山西曲沃北赵晋侯墓地 M8 的 ^{14}C 年代测定	(33)

二	北京琉璃河西周遗址 ^{14}C 年代测定与拟合	(38)
三	陕西长安张家坡遗址、马王村遗址年代测定和武王克 商年代范围判别	(43)
四	殷墟的 ^{14}C 年代测定与拟合	(60)
五	二里岗上层一期的水井井框圆木系列样品测定与拟合	(65)
六	郑州商城遗址洛达庙—二里岗文化系列样品的 ^{14}C 年代 测定与拟合	(67)
七	偃师商城 ^{14}C 年代测定与拟合	(72)
八	偃师二里头遗址二里头文化与二里岗文化系列样品的 测定与拟合	(76)
九	新砦遗址系列样品的测定与拟合	(82)
十	王城岗遗址年代测定与拟合	(84)
第五章 夏商西周考古年代测定的讨论和结论		(86)
一	基本认识和思路	(86)
二	关于考古年代框架	(89)
附 夏商周考古年代学研究的有关论文		(102)
一	^{14}C 断代的加速器质谱计数法	(102)
二	解决商周纪年问题的一线希望	(112)
三	为什么 ^{14}C 测年能参与“夏商周断代工程”	(122)
四	晋侯墓地 M8 的 ^{14}C 年代测定和晋侯苏钟	(125)
五	^{14}C 断代技术的新进展与“夏商周断代工程”	(129)
六	“夏商周断代工程”中的多学科合作	(137)
七	关于考古系列样品 ^{14}C 测年方法的可靠性问题	(145)
八	关于二里头文化的年代问题	(149)
九	“夏商周断代工程”中的 ^{14}C 年代框架	(154)
十	中国考古学中 ^{14}C 测年工作的新进展	(161)
后记		(169)

第一章 ^{14}C 测年方法研究

一 ^{14}C 测定年代原理

19 世纪到 20 世纪初是研究放射性现象最活跃的时期, 1936 年首先发现了 ^{14}C 放射性。之后, 关于中子核反应产生 ^{14}C 的许多核反应现象的研究也相继在实验室完成。同样, 自然界也存在放射性元素产生的相应条件。考夫 (S. A. Korff) 在研究宇宙射线中子时发现其浓度随高度而增加, 达到最高值后又逐渐减少, 这表明宇宙射线中子的次级性质。因为, 中子的平均寿命只有 12 分钟, 除了从太阳射来地球的以外, 其他的在漫长的宇宙旅行中已经衰变。地球大气中的宇宙射线中子只能是外来高能宇宙射线与大气物质作用的产物。而宇宙射线中子与大气中氮元素进行核反应产生自然 ^{14}C 放射性同位素的反应截面远大于与其他元素, 如氧元素。因此, 高空众多的宇宙射线中子在到达地面的过程中, 大多数因与 ^{14}N 反应而形成了 ^{14}C 原子 ($^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + \text{P}$)。据考夫 (S. A. Korff) 估计, 年 ^{14}C 产生率达 0.8 个/平方厘米地球表面 · 秒, 全球 ^{14}C 年产生率达几公斤。这一成果引发了美国化学家利比 (W. F. Libby) 创建 ^{14}C 测定年代方法的构思, 并于 1949 年发表了 ^{14}C 测定年代的实践成果。10 年后, 利比本人也因此而荣获 1960 年的诺贝尔化学奖。

大气中新形成的 ^{14}C 原子不可能单独存在很久, 必然与大气中数量众多的氧元素结合形成 CO_2 , 成为大气 CO_2 中的一部分而加入碳在全球的循环运动。 ^{14}C 产生于高空大气, 由于气流运动非常迅速, 很快就在整个大气中均匀扩散。因此, 大气是第一个 ^{14}C 储存库, 并通过大气 CO_2 在自然界的交换循环运动, 进入其他储存库。

碳元素是生命的基本元素之一，均来自植物通过光合作用吸收大气 CO_2 ，固定碳形成植物机体。动物则直接或间接依赖植物而生。所有生物界含的碳都来自大气 CO_2 ，因此， ^{14}C 也随之进入生物界，成为 ^{14}C 又一个储存库。

地球表面有三分之二为江河湖海水面，同样会从大气中吸收 CO_2 或与之交换 CO_2 ，使水域中所有含碳物质，如碳酸盐类、水生物等都会含有 ^{14}C 。海洋广而深，通过海流运动可使 ^{14}C 充实到各个深度，因此水域是 ^{14}C 最大的储存库。其他如陆生生物、海洋生物残骸形成的沉积物中同样会存有残留的 ^{14}C 。

^{14}C 是不稳定的放射性元素，会不断放射 β 粒子形成 ^{14}N 原子 ($^{14}\text{C} \rightarrow \beta + ^{14}\text{N}$)，每经 5730 ± 40 年衰减为原来的一半。自然界不断在大气高空产生新的 ^{14}C ， ^{14}C 又不断因衰变而减少，假定这一现象已存在上万年，大气 CO_2 中 ^{14}C 含量必然达到一定平衡值。同样，生物体内的 ^{14}C 因衰变和新陈代谢不断减少，同时通过光合作用或摄食而得到 ^{14}C 补充，生物体内生命碳中 ^{14}C 含量也会维持在一定的平衡值。海洋表面同样也通过交换和吸收不断从大气中得到 ^{14}C 的补充。因此，可以认为大气中 CO_2 的 ^{14}C 放射性和各种处于不断与大气进行交换状态物质的 ^{14}C 放射性，都维持在一定的平衡值。早期为验证这一事实，曾利用树轮木材进行 ^{14}C 放射性测定，因为树轮木质每年生长一轮，其 ^{14}C 放射性代表了当年大气的 ^{14}C 放射性水平。

但是，物质一旦与大气 CO_2 停止了交换，如生物死亡，体内的 ^{14}C 就得不到补充，只能按 ^{14}C 衰变规律而不断减少。因此，根据生物遗骸体内 ^{14}C 减少的程度，利用衰变公式，可以计算得出该生物死亡的年代。

$$T = \tau \ln(A_0/A_s)$$

式中 T 为生物死亡的年代； τ 为 ^{14}C 平均寿命； A_0 为生物处于同大气交换平衡状态时的原始 ^{14}C 放射性； A_s 为生物体内残留的 ^{14}C 放射性。

放射性衰变规律已经千百次得到证实，它不受外界任何化学、物理等条件影响，作为测年机理而言， ^{14}C 是最清楚、最可靠的方法。因此， ^{14}C 测定方法一直被认为是最可靠的测年方法，常作为与其他测年方法比较的基础，其年代的可信度和精确度决定于所取参数 τ 、实验值 A_0 和 A_s

的精确程度。

$\tau = 1/\lambda$, λ 为 ^{14}C 衰变常数, τ 决定于放射性半衰期测定值的准确性, ^{14}C 半衰期 $= \tau \cdot \ln 2$; 而 A_0 决定于 ^{14}C 测定原理中基本假设的可靠性和测量精确程度; A_s 则应准确代表了样品本身残留放射性并得到实验精确测定。

二 ^{14}C 年代应用中需要注意的问题和 ^{14}C 年代校正

尽管 ^{14}C 测定依赖的放射性衰变规律是固定不变的, 但 ^{14}C 测定原理中使用了三个基本假定: 第一, 自然界 ^{14}C 产生的现象自古以来 (若干万年以来) 没有变化, ^{14}C 产生率不变, 大气 ^{14}C 放射性水平不变; 第二, 大气 CO_2 与各储存库中含碳物质有充分交换、循环而达到平衡, 其 ^{14}C 放射性水平平均保持一致, 即 ^{14}C 混合率不变; 第三, 被测的含碳物质未受任何污染。而 ^{14}C 测定目的是确定历史事件或地质事件的日历年代, 几十年来, ^{14}C 工作者为了提高 ^{14}C 测定的可靠性和精确度, 分析并解决了一系列 ^{14}C 测定中有关方面的各种问题。有些问题已经基本解决, 有些可以采取相应措施加以校正, 有些尚需要继续研究。因此, 在使用中必须了解许多有关问题, 以便认识 ^{14}C 测定所得结果的确实信息。

1. ^{14}C 放射性半衰期

出于历史原因, ^{14}C 年代计算时使用的半衰期值有两种: 5568 ± 30 年和 5730 ± 40 年。前者在 1949 年 ^{14}C 方法创建时开始使用, 通称惯用值; 后者是 20 世纪 60 年代初期经精确测定的 ^{14}C 半衰期值, 称物理值。由于后半衰期值公布时已经积累了成千上万个 ^{14}C 年代数据, 需要统一进行更改, 当时国际会议决定仍然沿用原有值计算年代。但有的新建实验室却开始运用了新值, 使 ^{14}C 年代更接近真值。中国很多实验室就使用了 5730 ± 40 年计算年代。后来, 有了树轮年代校正曲线, 明确指出 ^{14}C 年代必须通过树轮校正才符合日历真实年代。在使用树轮年代校正曲线校正时国际规定统一使用 5568 ± 30 年的半衰期惯用值计算所得的 ^{14}C 年代, 因此, 在使用 ^{14}C 年代时需要了解实验室计算所用的半衰期值, 并统一到惯用值后进行树轮校正。

2. 现代碳标准

在 ^{14}C 测定年代原理中,利用大气中 ^{14}C 放射性水平几万年来基本不变的假定,可以使用目前处于与大气交换循环状态的树轮木质的 ^{14}C 放射性水平来代表被测物质的原始 ^{14}C 放射性水平。事实上,大气 ^{14}C 放射性会有百分之几变化,这一假定只在这样范围内是准确的,自然界中有许多因素会对 ^{14}C 放射性水平产生影响;而更有甚者,近百年来人类活动的影响,已经大大地改变了大气中 ^{14}C 放射性水平。首先是工业革命以来,大气中化石燃料产生的 CO_2 增多,使大气 ^{14}C 放射性水平减低;更加严重的影响是大气核试验已使大气 ^{14}C 放射性水平成倍增加, ^{14}C 测定年代的原始水平再也不能以目前生长的树轮木质为标准了。因此,目前 ^{14}C 年代计算都采用了统一的标准物质,其 ^{14}C 放射性水平相当于古代大气的 ^{14}C 放射性平均水平,称现代碳标准。现代碳标准物质的 ^{14}C 放射性水平要经过严格的比较测定得出,现在通用的有国际草酸标准、国际新草酸标准和中国糖碳标准等。唯有按统一标准计算得出的 ^{14}C 年代才可以互相进行比较,否则会因此而存在系统误差。

3. 同位素分馏效应校正—— $\delta^{13}\text{C}$ 校正

碳的三种同位素 ^{12}C 、 ^{13}C 、 ^{14}C 的化学性质相同,但质量不同,在进行化学反应时活泼程度不同,因此在化学变化前后,物质的同位素组成有所不同,这种现象称为同位素分馏效应。 ^{14}C 测定在制样过程中有可能因化学变化产生同位素分馏效应,自然界物质本身也存在同位素组成差异。然而, ^{14}C 年代计算中现代碳标准的同位素组成是一定的统一量,测定物质的同位素差异就可能引起年代误差。但是, ^{14}C 含量极微,不可能直接测定这种差异来进行校正。 ^{13}C 含量在一般物质中达百分之一左右, $\delta^{13}\text{C}$ 值则可以用质谱仪测定获得。 $\delta^{14}\text{C}$ 变化值为 $\delta^{13}\text{C}$ 变化值的两倍,因此可以由 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化得出 $\delta^{14}\text{C}$ 值的变化,从而得以校正因同位素分馏效应产生的 ^{14}C 年代误差。对于 ^{14}C 测定中大量使用的木头或木炭样品相应需要校正的年代一般只有几年或十几年,影响不会很大;但对于骨质、贝壳等样品校正年代可能达到两百年以上,要求精确测定年代的样品,必须进行同位素分馏效应校正。

4. 储存库效应

尽管假定各储存库内部或之间由于交换、循环活动频繁而使其 ^{14}C 放射性水平自古以来保持一致,但事实上不同地区、不同环境仍然难以做到短期内混合均匀而存在个别特殊情况。例如,火山活动频繁地区大量释放的化石 CO_2 ,使该地区大气中 ^{14}C 放射性水平相应低于全球性总体水平,生长在这一环境中生物的 ^{14}C 放射性水平,也会因此偏低。又如石灰岩地区水域中溶有较多的无 ^{14}C 放射性重碳酸盐,依此而生的水生物的放射性同样会因此偏低。海洋是 ^{14}C 最大的储存库,海水循环周期长,特别是深层海水,容量大,水流慢,影响到各海岸海水及生活在其中的水生物的 ^{14}C 放射性水平,使其会有不同程度的偏低。因此,在采集上述各种不同条件下形成的样品进行年代测定时,获得的 ^{14}C 年代需要按其原始 ^{14}C 放射性水平与标准的差异进行年代校正,大致的校正范围经过多年来仔细测定,有的已经有据可查。

5. 树轮年代校正

即使充分考虑了上述各种因素,测定获得的年代,仍然不能代表测定物质的日历年代。因为上述假定几万年来大气 CO_2 的 ^{14}C 放射性水平保持不变,事实上并不完全。由于受宇宙射线、太阳黑子活动、地球磁场等变化的影响,大气中 ^{14}C 放射性产生率并非恒定不变,因此,按统一标准计算获得的 ^{14}C 年代,需要经过校正才能与日历年代相符。树木每年生长一轮木质,可以通过清数年轮来确定年轮生长的确切年代,与日历年代相应,而树轮木质又可以通过 ^{14}C 测定来确定它的 ^{14}C 年代;以树轮年代为横坐标,以 ^{14}C 年代为纵坐标作一曲线,通过这一曲线即可将 ^{14}C 年代校正到它相应的日历年代。这一曲线被称为 ^{14}C 年代—树轮年代校正曲线,从20世纪60年代开始,人们积累了大量数据、资料。1986年公布了一组国际通用的高精度树轮校正曲线,以后继续不断发展研究,1998年又重新发表了新的、唯一的国际通用高精度树轮校正曲线。目前,校正年代已延伸至万年以上,应用其他方法,还可以延长校正年代至两万年前,而高精度树轮校正曲线的建立为 ^{14}C 测年进一步提高年代精度提供了基础。

三 实验技术的发展和完善

^{14}C 测定有两种实验技术，一种是利用探测 ^{14}C 原子衰变时放射的 β 粒子，通称常规 ^{14}C 方法，已沿用了 50 余年；另一种是 20 世纪 70 年代末到 80 年代初发展起来的、以清数残留 ^{14}C 原子数目为基础的加速器质谱测定技术，简称 AMS ^{14}C 法。

^{14}C 在碳元素中所占分量极微， ^{12}C 、 ^{13}C 、 ^{14}C 三种同位素含量之比约为 98.892:1.108:1.2 $\times 10^{-10}$ 。 ^{14}C 放射的 β 粒子，能量极低，在 20 世纪 40 年代末要完成如此低水平、低能量的放射性测定是相当困难的，更无法谈及清数 ^{14}C 原子的实验技术。为此，首先需要将被测样品碳制备成 β 探测器的一部分；同时要求将干扰因素降至最少，即测量本底最小；还要经过长时间的稳定测量，减少放射性衰变本身涨落造成的统计性的年代误差。

最早，利比（Libby）在 1949 年采用的是将样品碳制备成固体碳的盖革计数管方法，测定精度达到 3%—5% 范围，使年代误差相应有几百年。1953 年以后改进为将样品碳制备成气体 CO_2 或 C_2H_2 、 CH_4 等的正比计数管方法，测定精度改进到 1% 以内，最好可以达到 0.5%。20 世纪 50 年代末还发展了将样品碳制备成液体苯（ C_6H_6 ）的液体闪烁计数方法，20 世纪 60 年代以后测定精度同样达到了 1% 以内的水平，并得到了广泛应用。精度的提高使许多有关 ^{14}C 基本原理中存在的问题逐步发现并得到解决， ^{14}C 测年技术的精确度和可靠性进一步增强。目前，常规法测定技术几乎发展到了极限，放射性测定精度世界最高水平已经可以达到 1.5‰—2.5‰，相应年代误差为 12—20 年，最高可测年限约为 4 万—5 万年。如果样品量不受限制，使用同位素富集技术将样品中 ^{14}C 同位素加以富集，最高年限可达 7 万多年。

加速器质谱测定技术是在核物理探测技术高度发展的基础上建立起来的。常规 ^{14}C 测定方法受样品量限制的情况是难以克服的困难。长期以来，人们考虑如果能够直接清数样品中 ^{14}C 原子数，这比等待记录 ^{14}C 原子衰变要灵敏得多。 ^{14}C 原子平均寿命是 8000 多年，假定样品碳中有 8000 个 ^{14}C 原子，人们大约要等一年才能记录到一次 ^{14}C 原子衰变。如果能把 ^{14}C 原子