

碳十四专集

第六集

第四纪冰川与
第四纪地质论文集

地质出版社

第四纪冰川与第四纪地质论文集

第 六 集

(碳十四专集)

中国第四纪研究委员会
碳十四年代学组 编

地 质 出 版 社

前言

1988年11月5—9日，在苏州举行了第四次全国 ^{14}C 学术讨论会。会议收到论文和数据报告50多篇。根据论文的内容和会议讨论的情况表明，我国 ^{14}C 测年工作比过去有了很大的发展。近年来有许多实验室装备了低本底和自动化的仪器，实验技术不断发展提高，测出的年代数据更为精确可靠。利用加速器质谱计作 ^{14}C 年代测定是本次会议学术讨论的重要课题之一，我国已把这方面的工作列为重点项目。另有相当多的论文是讨论 ^{14}C 测年在地学各课题中的应用。因此 ^{14}C 年代学组决定从提交给本次会议的文章中选出若干篇论文及数据报告编为本专集，内容有：1.有关加速器质谱计测年原理及其应用的5篇；2.地质年代数据报告7篇，共报告 ^{14}C 数据700多个；3.有关 ^{14}C 技术方法及数据库的3篇；4.有关地学及考古学应用方面的14篇，合计29篇。

今年是 ^{14}C 测年工作的创始人利比教授（1908—1980）在美国《科学》杂志公布第一批 ^{14}C 年代数据报告40周年。我们组织撰写了“利比和 ^{14}C 年代测定”这篇文章在本集发表，以纪念利比教授的创业贡献。当前我们要更广泛地开展 ^{14}C 测年的应用研究工作，争取为第四纪晚期各学科的基础研究作出更大的贡献。

本集的编辑工作是由原思训、仇士华、陈铁梅、蔡莲珍共同担任的，差错在所难免，敬希读者批评指正。

中国第四纪研究委员会
碳十四年代学组

目 录

利比和 ^{14}C 年代测定

——纪念首次 ^{14}C 年代测定报告发表40周年.....仇士华 蔡莲珍 (1)

加速器质谱计—— ^{14}C 测年的新手段

.....郭之虞 李 坤 陈铁梅 严声清 陈佳洱 (4)

加速器质谱计 ^{14}C 测年用石墨样品的制备

.....原思训 (9)

AMS ^{14}C 法在地学中应用的发展近况.....仇士华 蔡莲珍 (17)

AMS ^{14}C 测年方法应用于史前考古研究.....陈铁梅 (25)

深海沉积物 ^{10}Be 、地磁倒转及气候变化.....

.....沈承德 W. U. Henken-Mellies J. Beer F. Heller K. J. Hsu

G. Bonani H. J. Hofmann M. Suter W. Wölfli (32)

^{14}C 年代测定报告(CG) II

.....焦文强 张景文 李桂英 彭 贵 陈以健 李红春 张嘉麟 (43)

^{14}C 年代测定报告(HL) II

.....岳云章 沈祖伟 王洪法 (58)

^{14}C 年代测定报告(HS) I

.....王明亮 许志峰 洪阿实 郭凤飞 (66)

^{14}C 年代测定报告(LB) II

.....陈惠琴 张宏伟 (73)

^{14}C 年代测定报告(NU) II

.....冷雪天 李汉鼎 (81)

^{14}C 年代测定报告(TD) I

.....李秀文 赵福利 (86)

^{14}C 年代测定报告(ZK) II

.....仇士华 蔡莲珍 冼自强 薄官成 (103)

几种低水平液体闪烁计数瓶的比较.....焦文强 (114)

中国考古 ^{14}C 数据库

.....蔡莲珍 钟 建 (119)

泥炭的 ^{14}C 年代研究

.....李汉鼎 白 艳 冷雪天 (125)

1958—1988年期间北京地区小麦种子的 ^{14}C 浓度变化.....

.....沈承德 姜漫涛 黄仁良 钱曼懋 陶 琨 (133)

我国大气和食品中的 ^{14}C 水平及其剂量贡献的研究

.....章有余 (137)

树轮年代校正研究的新进展及其应用.....蔡莲珍 仇士华 (144)

五万年来中国沙漠演化的初步探讨.....胡春元 (152)

^{14}C 测年在内蒙古湖泊水面变化研究中的应用.....郑良美 刘敬中 李容全 (161)

^{14}C 年代频率曲线与黄土高原西部及其毗邻地区晚冰期以来的气候变化

.....曹继秀 徐齐治 张宇田 潘保田 (167)

^{14}C 年龄测定法在水文地质中的应用.....陈 先 崔玉龙 (173)

黑龙江省创业农场科研井(水)同位素分析.....

.....黎兴国 何娟华 初本君 王树棕 (180)

三江平原水文地质概况及环境同位素研究.....

.....王树棕 初本君 黎兴国 何娟华 (186)

磷酸法分析地下水中溶解无机碳的同位素组成.....

.....齐继祥 孙继朝 刘恩凯 张洪平(194)

^{14}C 断代在土壤研究中的 应用.....刘良梧(200)

西沙石岛风成灰岩形成年代雏议.....业渝光(206)

谈谈我国古史上的年代学问题.....郑 光(215)

附表 1 国内 ^{14}C 实验室一览表.....(230)

附表 2 国外 ^{14}C 实验室代号 (β 衰变法)(232)

附表 3 国外加速器质谱 (^{14}C) 实验室(236)

CONTENTS

W. F. Libby and ^{14}C Dating

—Written for the First ^{14}C Data Published 40 Years ago

..... *Qiu Shihua and Cai Lianzhen* (1)

New Development in ^{14}C Dating Technique—Accelerator Mass Spectrometer

..... *Guo Zhiyu, Li Kun, Chen Tiemei, Yan Shengqing and Chen Jiaer* (4)

A Review of Sample Preparation of Graphite for ^{14}C Dating by AMS

..... *Yuan Sixun* (9)

On the Applications of AMS ^{14}C Method in Geosciences

..... *Qiu Shihua and Cai Lianzhen* (17)

Application of AMS ^{14}C Dating to Prehistorical Archaeology

..... *Chen Tiemei* (25)

^{10}Be in Deep Sea Sediments, Geomagnetic Reversals and Climatic Change

..... *Shen Chengde, W. U. Henken-Mellies, J. Beer, F. Heller, K. J. Hsü, G. Bonani, H. J. Hofmann, M. Suter and W. Wölfli* (32)

DATE LISTS

CG *Jiao Wenqiang, Zhang Jingwen, Li Guiying, Peng Gui, Chen Yijian, Li Hongchun and Zhang Jialin*
Institute of Geology, State Seismological Bureau, Radiocarbon Dates II (43)

HL *Yue Yunzhang, Shen Zuwei and Wang Hongfa*
Second Institute of Oceanogra, SOA, Radiocarbon Dates II (58)

HS *Wang Mingliang, Xu Zhifeng, Hong Ashi and Guo Fengfei*
Third Institute of Oceanogra, SOA, Radiocarbon Dates I (66)

LB *Chen Huiqin and Zhang Hongwei*
Lanzhou Institute of Glaciology and Geocryology, Academia Sinica, Radiocarbon Dates II (73)

NU *Leng Xuetian and Li Handing*
Northeast Normal University, Radiocarbon Dates II (81)

TD *Li Xiuwen and Zhao Fuli*
Tianjin Institute of Geology and Mineral Resources, Radiocarbon Dates I (86)

ZK *Qiu Shihua, Cai Lianzhen, Xian Ziqiang and Bo Guancheng*
Institute of Archaeology, CASS, Radiocarbon Dates (Geologic Samples) II (103)

A Comparison of Several Low Lever Liquid Scintillation Vials

.....	<i>Jiao Wenqiang</i>	(114)
The ^{14}C Data-Base for Chinese Archaeology.....		
.....	<i>Cai Lianzhen and Zhong Jian</i>	(119)
Study on Radiocarbon Dating of Peat Samples.....		
.....	<i>Li handing, Bai Yan and Leng Xuétian</i>	(125)
Variation of ^{14}C in Wheat's Grain From 1958 to 1988 in the Rural Region of Beijing.....		
.....	<i>Shen Chengde, Jiang Mantao, Huang Renliang, Qian Manmao and Tao Kun</i>	(133)
A Investigation on ^{14}C Levels in the Atmosphere and Foods of China and its Contribution to Dose.....	<i>Zhang Youyu</i>	(137)
Progress in the Study of ^{14}C Age Calibration With Dendrochronology and its Application.....	<i>Cai Lianzhen and Qiu Shihua</i>	(144)
A Preliminary Exploration on the Evolution of Deserts of China in the Past 50,000 Years	<i>Hu Chunyuan</i>	(152)
The Application of ^{14}C Dating to the Studies of Lake-Level Fluc- tuations in Inner Mongolia		
.....	<i>Zheng Liangmei, Liu Jingzhong and Li Rongquan</i>	(161)
On the Relationship between Frequency Curve of ^{14}C Age Data and Climate Change in the Area of West Loess Plateau and its Neigh- bour Region in the Past Late Glacial Epoch		
.....	<i>Cao Jixiu, Xu Qizhi, Zhang Yutian and Pán Baotian</i>	(167)
The Application of ^{14}C Dating Method in Karst Hydrogeology	<i>Chen Xian and Cui Yulong</i>	(173)
Water Isotopes Analysis of the Test Well in the Chuang Ye Farm, Heilongjiang Province		
.....	<i>Li Xinguo, He Juanhua, Chu Benjun and Wang Shuzong</i>	(180)
Study of Hydrogeological Outline and Environmental Isotope of San- jiang Plain.....	<i>Wang Shuzong, Chu Benjun, Li Xinguo and He Juanhua</i>	(186)
The Phosphatizing Method for Analysing the Isotopic Composition of Dissolved Inorganic Carbon in Groundwater.....		
.....	<i>Qi Jixiang, Sun Jichao, Liu Enkai, and Zhang Hongping</i>	(194)
The Application of ^{14}C Dating to Soil Research.....	<i>Liu Liangwu</i>	(200)
Comment on the Age of Eolianite From Shidao Island (Xisha Isl- ands)	<i>Ye Yuguang</i>	(206)
The Problems on the Chronology of Ancient China.....	<i>Zheng Guang</i>	(215)
Appendix 1. List of ^{14}C Laboratories in China		(230)
Appendix 2. List of ^{14}C Laboratories Abroad (β Method)		(232)
Appendix 3. List of AMS ^{14}C Laboratories		(236)

利比和 ^{14}C 年代测定

——纪念首次 ^{14}C 年代测定报告发表40周年

仇士华 蔡莲珍

(中国社会科学院考古研究所)

1949年3月,《科学》杂志公布了第一次利用放射性碳素测定的年代^[1]。40年来 ^{14}C 测定方法有了长足的进步,对推动许多学科的发展作出了贡献,为此,不能不使我们再一次怀念它的创始人利比教授。

利比(1908—1980)早年在美国著名的贝克莱实验室从事开创性的放射性研究工作。他是美国最先设计制作G-M计数管和 BF_3 计数管的人,从而发现了许多放射性同位素。第二次世界大战期间,他在哥伦比亚大学参与并解决了热扩散浓缩铀同位素技术中的关键问题^[2]。战后利比就任芝加哥大学教授,创建了 ^{14}C 年代测定方法。

40年代研究放射性是当时最尖端的科学技术项目。利比把它同以研究古代人类社会发展为宗旨的考古学联系起来,不久便得到考古学家的支持。这两个专业基础完全不同的学科,竟然互相渗透了,奇迹般地开创了一个崭新的时代。这不能不归功于利比的独特创见和早年一些考古学家们的远见卓识。

1936年卡门利用加速器粒子轰击发现并分离鉴定了放射性同位素 ^{14}C ^[3],利比早已注意到了。1939年柯夫悉心研究宇宙射线和大气的相互作用,探测了次级宇宙射线中子。同时指出宇宙射线中子的最终产物是 ^{14}C ,并计算了自然 ^{14}C 的产生率为 $0.8\text{个}/\text{cm}^2/\text{s}$ ^[4]。利比注意了这项研究,并同柯夫进行了合作。不久利比便形成了可以利用自然 ^{14}C 来测定古物年代的构思。战后他开始付诸实施。他首先从理论上证明自然 ^{14}C 的普遍存在并达到平衡,同时从实验上检出自然 ^{14}C 。而用当时的技术检出自然 ^{14}C 还不是轻而易举的事。开始时他对这项研究守口如瓶,因此这一探索性研究的经费来源只能依靠十分有限的其它研究项目的开支之余。这对正式测试是不够的,必须找到经费支持。1946年底利比开始透露目标,消息传到考古界,立刻被卓有见识的维金基金会主持人^[5]赏识而主动提供了科研基金,才使这项研究得以最后完成。

^{14}C 方法需要已知考古年代样品作鉴定,让考古学家了解这一方法的可靠性是很重要的。但要从事古物为至宝的考古学家手中取得样品并付之一炬却不容易。当年许多考古学家的支持起了不可磨灭的作用,特别是成立了专门委员会负责寻找、检定合适样品,使 ^{14}C 年代测定方法很快为考古界接受了。

依靠这两方面的支持,利比顺利地解决了 ^{14}C 年代测定的理论和实验问题。经过不断的改进, ^{14}C 测年技术的最高年限可以达到6—7万年,一般也可以在4—5万年左右。因而成为确定旧石器晚期以来人类历史年代的有力工具。利比因此荣获1960年诺贝尔化学奖。

^{14}C 测年在考古界和地质界取得的成果是数不胜数的。它使全世界几万年来历史事件和地质事件有了统一的时间尺度。由几万个 ^{14}C 数据建立起来的各种年代序列已成为许多学科研究的可靠依据。例如，对欧洲史前年代序列的建立起了革命性的作用；中国新石器时代考古学也因有了确切年代序列而进入了一个新时代。各国地质地层年表的建立，以及近几万年来世界海平面升降、海岸线变迁等也大都以 ^{14}C 年代为依据。目前全世界有100—200个 ^{14}C 实验室在正常运转，每年提供给各学科研究的测定数据数以万计。不少实验室和许多 ^{14}C 工作者曾得到过利比的扶持和培养。他所写的已成为经典著作的《放射性碳素测定年代》^[6]一书给更多的 ^{14}C 工作者以鼓励和指导。

精确的 ^{14}C 测定发现了两种因人类活动而产生的干扰现象：18世纪以来大量使用化石燃料使大气 CO_2 含量增加了1.30倍，稀释了 ^{14}C 浓度2%左右；50年代以后大气核爆炸产生的大气 ^{14}C 又使大气 ^{14}C 浓度大幅度增长，1963年增加了100%，以后不断扩散而逐年降低。研究这种大气 ^{14}C 含量的逐年变化在大气、海洋和生命活动过程中的反应，可以了解人类生活环境的许多方面。南北半球大气流动周期、海水的垂直交换率、深层海水的周转率、人体各器官的新陈代谢率以及城市废气污染等等都因使用 ^{14}C 方法而有了明确的数据。另外，为纠正近万年来自然界大气 ^{14}C 浓度变化引起的 ^{14}C 年代偏差，20年来 ^{14}C 工作者和树轮工作者共同努力制定了树轮年代（即公历年代）对应 ^{14}C 年代的校正曲线。目前的校正曲线已能精确反映这种变化，而这一变化乃根源于大气 ^{14}C 的自然产生率和混合率。它们与太阳活动、宇宙射线、地磁场、气候变化、海流运动等许多因素有关。所以这一曲线一方面反映了这些因素的变化，一方面又确定了这种变化过程的时标。因此 ^{14}C 测定同其它研究手段相结合又开辟了过去难以涉足的上述研究领域。确实还没有任何一个放射性同位素象 ^{14}C 这样能对如此众多的科学领域作出有价值的贡献^[7]。

利比一直非常重视鼓励 ^{14}C 技术的发展和开辟新的 ^{14}C 应用研究领域。每2—3年一次的国际 ^{14}C 会议上，他经常提出并推动一些新的研究方面和新的应用领域。例如， ^{14}C 原子衰变对遗传因子的影响；利用现有的成千上万的 ^{14}C 数据来研究、估价古代气候变化的历史，从而为人类环境作出预测等等。晚年还对采用加速器测定 ^{14}C 方法给予了热切的期望。

利比同时还开创了 ^3H 水文年代学的研究。在美国原子能委员会任职期间促进并支持了许多新学科的发展，如创办陨石学会、建立研究监察环境问题的培训中心，同时积极向政府提出发展科学和教育的各种建议，参加教育青少年等各种社会活动。他象许多杰出的科学家一样，一生都处在勤奋努力之中，直到1980年9月猝死在工作台前，而留下了他开创的、仍在继续发展的事业和无数后继者对他的怀念。

今天，利比曾热切期望的利用加速器测定 ^{14}C 的方法已取得了成功，走上了正常运行的轨道，在考古学和地质学上取得了可喜的成果。由于取样仅需几毫克碳，可以鉴定单颗植物种子和少量骨头样品的年代。例如：辨别了多个过去误认为是农业起源证据的种子却是后期混入的，纠正了过去利用氨基酸外消旋法测定的美洲人骨年代，并肯定了许多重要遗址的确切年代等^[8]。地质学上在应用于采样极为困难的极地冰盖、海底沉积物岩心的研究中也取得了良好效果。

^{14}C 年代测定经历了40年，我国虽起步较晚，但也已有20多年的实践运用，为许多学科作出了贡献。目前国内利用加速器测定 ^{14}C 年代的方法也已经起步，还有许多工作需要

我们¹⁴C工作者去做。除了对曾经支持过我们的考古学家、地质学家们表示由衷的感谢外,我们还需要同各有关学科的科学学家们进一步合作,促进学科之间的互相渗透,以期共同发展。

参 考 文 献

- [1] Libby, W. F.; Anderson, E. C. and Arnold, J. R.; Age determination by radiocarbon content, World-Wide assay of natural radiocarbon, Science, Vol. 109, pp. 227—228, 1949.
- [2] Libby, L. M.; Willard Frank Libby(1908—1981), in《The Publications of Willard Frank Libby》, edited by R. Berger and L. M. Libby, 1980.
- [3] Ruben, S. and Kamen, M. D.; Phys. Rev., Vol. 57, p. 549; Vol. 58, p. 194, 1940.
- [4] Libby, W. F.; Atmospheric helium three and radiocarbon from cosmic radiation. Phys. Rev., Vol. 69, pp. 671—672, 1946.
- [5] Paul Fejos, 当时为资助人类学研究而设的Viking基金的主持人。参见: Marlowe, G., 1980, W. F. Libby and the archacologists, 1946—1948, Radiocarbon, Vol. 22, pp. 1005—1014.
- [6] Libby, W. F.; 《Radiocarbon Dating》, Uni. Chicago Press, 2nd edition, 1955.
- [7] Berger, R. and Suess, H. E. edited, 《Radiocarbon Dating》, XI—XII, 1979.
- [8] Hedges, R. E. M. and Gowlett, J. A. J.; 加速器质谱法测定¹⁴C年代, 科学 (Scientific American 中译本), 第5期 (总93期), 53—60页, 1986.

加速器质谱计—— ^{14}C 测年的新手段^①

郭之虞 李 坤 陈铁梅 严声清 陈佳洱

(北京大学重离子物理研究所、考古系)

一、加速器质谱计的原理

自从 1977 年美国和加拿大的三个小组先后报导用加速器质谱计(简称 AMS)测量 ^{14}C 和其他长寿命宇宙成因核素获得成功以来, AMS 技术在十余年间得到了很大的发展。目前世界上已投入运行的和正在建造的 AMS 装置已超过 30 台, 分布在北美洲、欧洲、亚洲和大洋洲的十几个国家中。其中日常运行的 AMS 装置有 21 台^[1]。

与传统的质谱计类似, 加速器质谱计也是由离子源、离子的加速与聚焦装置、分析器和探测器组成的。二者的主要区别在于传统质谱计只将离子加速到数千电子伏, 而 AMS 则用加速器将离子加速到数兆电子伏。能量的提高可以带来多方面的好处, 从而使检测丰度低于 10^{-12} 的放射性同位素成为可能。用质谱方法测量 ^{14}C 的主要困难在于排除分子干扰(例如 $^{12}\text{CH}_2$) 和同量异位素干扰(^{14}N)。它们与 ^{14}C 的质量差分别为 $1/1134$ 和 $1/8400$ 。采用负离子源可以消除 ^{14}N 干扰, 这是因为 ^{14}N 不能形成稳定的负离子。尽管如此, 消除 $^{12}\text{CH}_2$ 的干扰仍很困难。通常对于铯溅射离子源, $^{12}\text{CH}_2^-$ 的流强约为 $^{12}\text{C}^-$ 的 10^{-4} — 10^{-5} 。这意味着 $^{14}\text{C}^-$ 的流强可能仅为 $^{12}\text{CH}_2^-$ 的 10^{-8} 。因此, 将 $^{14}\text{C}^-$ 峰从 $^{12}\text{CH}_2^-$ 峰的拖尾中检测出来所需要的质量分辨本领 $M/\Delta M$ 不是 1134, 而是 15000! 虽然从原理上讲, 传统质谱计有可能达到这样高的分辨本领, 但是, 其效率将大为下降, 而且低能量下严重的散射现象引起峰的连续动量谱拖尾会使测量本底难于减低。

在加速器质谱计中, 离子能量的提高使得有可能采用剥离技术来消除分子干扰。故 AMS 中的分析器主要是用于消除散射等过程所引起的强峰拖尾干扰, 对于分辨率的要求较之传统质谱计可大幅度下降。在高能情况下, 散射的影响也要小得多, 这是由于散射截面随能量升高而减小, 且一部分负离子经碰撞变为中性原子或正离子。提高能量的另一个好处是可以使用 ΔE — E 探测器, 从而确定离子的 Z 值。而一般在低能区工作的探测器, 只能对进入的粒子进行计数, 不能区分散射本底、同量异位素与被分析的粒子。对于不能用负离子源技术消除同量异位素干扰的宇宙成因核素, 高的离子能量还提供了用其他多种手段消除同量异位素干扰的可能性。常用的方法有射程吸收、能损率测量、全剥离以及充气磁铁技术等^[2]。提高离子能量带来的上述好处, 使 AMS 的性能比传统质谱计大为提高, 基本上满足了 ^{14}C 和其他长寿命宇宙成因核素测量的需要。

典型的 AMS 装置如图 1 所示。这是瑞士苏黎世高工中能物理研究所的 AMS 示意图。

① 本课题为国家自然科学基金资助项目, 编号: 948808。

其离子源是为 AMS 特殊设计的，一次可装 25 个样品靶，有自动换靶和样品扫描机构。铯束以 30° 角入射，使样品溅射，产生的 $^{12}\text{C}^-$ 束流强在 $10\mu\text{A}$ 左右。为减小分馏效应的影响，采用了交替注入的方法，即让各同位素 (^{12}C 、 ^{13}C 、 ^{14}C) 依次循环通过加速器。重复频率约 10Hz， ^{12}C 脉冲 $20\mu\text{s}$ ， ^{13}C 脉冲 $200\mu\text{s}$ ，一个周期中的其余时间用来注入 ^{14}C 。为了有效地抑制相邻质量强峰拖尾的干扰，注入磁铁的分辨率要足够高。为此采用了曲率半径为 0.3m 的 90° 磁铁。苏黎世 AMS 所用的加速器是 EN 型串联静电加速器，通常运行在 4.5MV 。在加速器之后的高能端束线上相继排有静电分析器与磁分析器，用来消除剥离后所产生的分子碎片、电荷态不符合要求的 ^{14}C 离子以及散射粒子本底。最后，只有质荷比 M/q 为选定值的粒子可以通过级联分析器而进入探测器。因为散射离子具有连续的能谱与动量谱，所以，至少要用两种不同类型分析器的级联组合才能加以滤除。交替注入的各碳同位素在磁分析器之后被分开。 ^{12}C 和 ^{13}C 用法拉第杯加以检测，而 ^{14}C 则进入 $\Delta E-E$ 探测器。该探测器的输出通过两维数据获取，可将各种不同 Z 值与 A 值的核素加以区分，从而进一步减小干扰本底。由于在 AMS 中综合使用了多种分析手段，其丰度灵敏度得到极大的提高。苏黎世报导其 ^{14}C 的检测下限为 5×10^{-16} 。

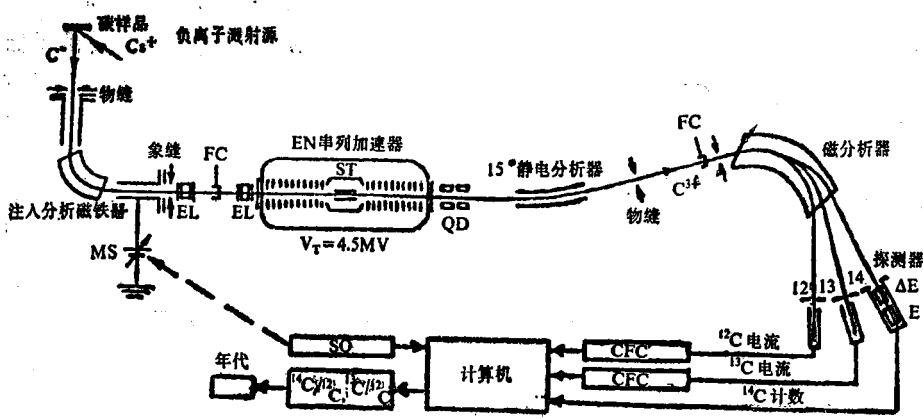


图 1 苏黎世 AMS 装置 (测 ^{14}C 的装置)

实际上各实验室 AMS 装置的组成很少雷同。大部分 AMS 是借用原来做核物理实验的加速器，如 EN、FN、MP、14UD 等型号的加速器，它们的端电压在 $6-14\text{MV}$ 。80 年代初，美国的 GIC 公司推出专门用于 AMS 的加速器 Tandetron，其设计端电压为 3MV ，实际只能运行在 2.2MV 左右。最近，美国 NEC 公司也以其 9SDH 加速器（端电压 3MV ）打入 AMS 领域。对于 ^{14}C 测量而言，使用端电压在 $2-3\text{MV}$ 的串联加速器就够了。除了串联加速器以外，也有少数实验室使用回旋加速器与直线加速器。近年来还出现了用于 ^{14}C 测量的 AMS 专用小回旋加速器。此外，高能端的分析器也有多种选择。除了静电分析器以外，交叉场速度选择器与飞行时间探测器也被广泛使用。

在 AMS 测量中，污染与分馏是两个必须加以考虑的因素。污染的来源有：（1）样品的野外污染；（2）制样中引入的污染；（3）离子源中引入的污染（包括记忆效应，即样品交叉污染以及残余气体产生的污染）；（4）系统引入的污染。污染在测量中引入固有本底，该本底无法用分析手段消除。故污染的防范是十分重要的。分馏效应从产生原因上可分为五种：（1）产生通量变动引起的分馏；（2）样品的自然分馏；（3）制样中引入的分

馏；(4) 离子源中的溅射分馏；(5) 传输中产生的分馏，包括剥离产生的分馏与杂散磁场引起的分馏。污染的大小影响 AMS 的丰度灵敏度，分馏的大小与稳定性则影响测量的精度。为了减小污染与分馏效应的影响，要选择适当的制样工艺，仔细设计离子源的结构，采用交替注入的方法。此外在束流光学设计中，还要力求实现“平顶传输”，即令各元件的调节曲线呈平顶状。通常这意味着各元件的孔径要足够大，各缝也要开足，以实现无阻挡无损失地传输。尽管如此，对于测量结果还必须进行本底校正与同位素分馏校正。为此，在测量未知样的同时，还要测量空白样与标准样。这也是 AMS 离子源一般采用多靶位结构的原因之一。为了克服时变效应，常常把对一个样品的测量划分为许多小区间进行，并对空白样品与标准样品进行周期性测量。例如在苏黎世，以 50 秒做为一个区间，每个样品连续测 500 秒这样就得到 10 组数据。然后换一个样品，根据对精度的要求，一组样品循环测 2—4 遍。

二、加速器质谱计的性能

1. 精度

与传统的衰变计数法相类似，AMS 也是通过与 NBS 标准样（或用其校准的二次标准样）相比较而测定 ^{14}C 的相对丰度。我们一般说的精度（精确度）其实包含着两个概念：精密度与准确度。前者指测量数据相对于均值的离散程度，后者则指均值相对于真值的偏离程度。精密度误差来源于两个方面：统计误差与外部误差。对于 AMS 而言， ^{14}C 测量的统计误差通常不成为问题，除非样品太小（ $<0.5\text{mg}$ ）或其年代太老（ >2 万年）。在苏黎世测量 NBS 标准样时， ^{14}C 的计数率一般可达 20 个/s，故两小时以内统计误差即可达 0.3% 的水平。

外部误差主要来自本底与分馏的不稳定性，反映了 AMS 系统的完善程度。此误差表现为测量结果的时变效应，可以用测量结果的可重复性来衡量。具体做法有两种。一种做法是在同样条件下制成标准样品对，则同一对中两个样品的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的比值应当为 1。对大量这样的样品对进行测量，并使其统计误差足够小。然后对结果进行回归分析，应产生期待值为 1 的高斯分布，比值的标准偏差即反应了外部误差的大小。另一种做法是观察 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值的可重复性。该比值的稳定性直接反映了整个装置的性能。AMS 对一组样品的测量，往往需要持续相当长的时间，在此期间保持高度的可重复性且同时实现各同位素通过系统的最大传输，是 AMS 的一个重要课题。采用快循环交替注入和适当的测量程序，可以使外部误差大大减少。在 0.5% 的精度水平上，限制可重复性的主要因素是发射度随时间的变化。采用样品扫描技术可以克服此效应，使可重复性得到进一步提高。据报道，苏黎世对于大量 ^{14}C 样品的测量表明， $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的可重复性误差相对于 PDB 标准可列行地保持在 1—2% 的水平上。

AMS 的准确度一般是以衰变计数法的测量结果为标准来衡量的。准确度取决于对污染与分馏的控制程度以及适当的校准方法。苏黎世曾对 70 个海水样品分别用 AMS 与传统质谱计测量其 $\delta^{13}\text{C}$ 值（用 PDB 标准确定 ^{13}C 值）。对两种方法所得测量值之差的回归分析表明，差的均值为零，标准偏差为 0.92‰。此结果反映了用 AMS 方法对 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值连续测量约 12 小时的可重复性与准确度。

由于本底的波动通常为本底值的 10—20%，故样品的年代越久远，相对误差也越大。

此时,片面追求小的统计误差是没有意义的。目前用 AMS 测量 ^{14}C , 对 1 万年以内的样品可以达到 1% 的精度, 而对 4 万年的样品只能达到 4—5% 的精度。

2. 样品大小与测年范围

AMS 所使用的样品大小通常为 1—5mg (指含碳量)。更小的样品也曾被使用, 例如 50—100 μg 的极冰样品。在某些情况下, 甚至 20 μg 的样品也能给出有用的精度^[3]。但一般说来, 样品小于 0.5mg 将导致低的精度和窄的测年范围。

AMS 的测年范围目前主要受污染所限。用光谱纯石墨或死样所测得的机器本底一般在 $(1-5) \times 10^{-4}$ 现代样, 即 6 万至 75000 年。但各种制样工艺所引入的污染可高达 0.1—1% 现代样, 约 4 万至 55000 年。目前大家倾向于采用 Vogel 提出的制样工艺, 即以铁粉为催化剂, 从 CO_2 与 H_2 直接制取石墨。该工艺可得出较低的本底值。污染的控制也与样品大小有关, 对于前述 50—100 μg 的小样品, 污染可达 10% 现代样, 故其测年范围被局限于 15000 年以内。

3. 效率

有两个方面的效率: 样品的利用效率与时间的利用效率。对于小样品与老样品, 我们更关心样品的利用效率, 而对于普通样品, 我们更关心时间的利用效率。这是因为对于小样品与老样品, 样品中所含的 ^{14}C 原子数较少, 测量所能达到的统计精度, 主要取决于 AMS 的总效率。该总效率定义为被探测器检测到的被测核素的离子数对于样品中被消耗的同种核素的原子数之比。AMS 的总效率等于离子源效率、剥离效率与传输效率三者的乘积。离子源效率一般很低, 视制样工艺而定, 对 ^{14}C 在 1—10% 的范围内。剥离效率取决于加速器的端电压与电荷态的选择, 理想的情况下, 对 ^{14}C 可达 50%, 但在低端电压下仅有 20% 左右。传输效率原则上可以达到 100% (若各段均能实现平顶传输), 但实际上一般在 50—70%。故 ^{14}C 测量的总效率大体上在千分之几到百分之一左右。考虑到装入离子源的样品材料通常只有 20—30% 可以被溅射形成稳定的束流, 显然样品的实际利用率还要低些。

对于普通样品, 其所含的 ^{14}C 原子足够多, 实际上只要达到所需的统计误差, 测量也就结束了, 尽管样品并未用尽。这时, 我们往往希望缩短测量时间, 即提高时间利用率。在这种情况下, 离子源输出的流强比离子源效率更为重要。流强不但取决于离子源的设计, 还在很大程度上与制样工艺有关。Vogel 的制样工艺也可以给出较强的束流。当然, 测量时间也视样品的年代而变。在苏黎世, AMS 已实现了自动化。除了换样品盒需要人工操作外, 一组 25 个样品的测量全部在计算机的控制下自动进行。一般情况下, 24 小时之内可以测量完 40 个未知样品。

三、与传统的衰变计数法比较

测量 ^{14}C 的衰变计数法已有 40 余年的历史, 而且近年来有了显著的进展。其统计误差可小于 0.5%, 对于 2 万年以内的样品其总精度可达到 0.5—2%。在最好的情况下, 不同实验室之间的可重复性达到了 0.2%。在这方面, 应当承认, AMS 并不比传统方法优越。

AMS 的最大优点在于样品量的戏剧性减少。传统方法一般需要数克重的碳, 而 AMS

可以将其减少 3 个、甚至 5 个数量级。样品量的减少带来了多方面的好处。首先是扩大了样品的选择范围,例如,一些考古精品只有使用 AMS 才有测年的可能性,这方面最显著的例子是最近对耶稣裹尸布的年代鉴别。其次是易于实验室化学处理。例如用常规衰变计数法测极冰的 ^{14}C 年龄,要处理上千吨的冰样以取得足够的碳,此时污染的控制是相当困难的。而 AMS 由于样品需要量少,还可以制多种样品。从这个意义上说,AMS 的精度与可靠性更高。此外,由于样品量少,还有可能对地质剖面进行更仔细的分层,提供更好的研究结果。

AMS 的另一个显著优点是效率高,可以是传统方法的几十倍。在最大可测年限上,目前 AMS 与传统方法大致相当,均为 4—5 万年。但 AMS 尚有延长的潜力,有些尝试正在进行。例如,英国牛津大学研制的 CO_2 溅射源可以简化制样工艺,有可能减少制样引入的污染。有人估计 AMS 的测年上限有可能达到 7 万年。而传统方法的测年上限目前已达最大极限,由于样品量、测量仪器噪声本底,以及宇宙线本底等诸方面的限制,已很难再提高。同时,由于信号与本底比的限制,传统方法精确测年,不易超过 25000 年。对于年代更久的样品,AMS 的测量精度要好于传统方法。

最后,传统的衰变计数法只能测定 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$,需另用质谱测量 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$,因此,不能同时研究样品的分馏效应。但 AMS 可以通过交替注入,在测量 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的同时测量 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$,从而自我校正分馏效应。

综上所述,加速器质谱计对于传统的衰变计数法进行了根本性的变革,从而给 ^{14}C 测年技术注入了新的活力,扩大了样品选择范围,拓展了可测年限,提高了测量效率,特别对于小样品与老样品的测量,具有显著的优势。目前世界上每年用 AMS 检测数千个 ^{14}C 样品,在应用上已取得了巨大的成果。我国的 AMS 研制工作也已经起步,这必将推动我国 ^{14}C 测年工作的进一步发展。

参 考 文 献

- [1] W. Wolfli; Advance in Accelerator Mass Spectrometry, Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, Vol. B29, 1987.
- [2] D. Elmore, and F. M. Phillips; Accelerator Mass Spectrometry for Measurement of Long-lived Radioisotopes, Science, Vol. 236, p. 543, 1987.
- [3] J. S. Vogel; D. E. Nelson and J. R. Southon; Contamination of Small Carbon Samples during Graphite Preparation by Catalytic Reduction, Proc. of Workshop on Techniques in Accelerator Mass Spectrometry, Oxford, UK, p. 8, 1986.
- [4] R. E. M. Hedges; Radiocarbon Dating by Accelerator Mass Spectrometry, Some Recent Results and Applications, Phil. Trans. R. Soc. Lond., Vol. A323, p. 57, 1987.

加速器质谱计 ^{14}C 测年用 石墨样品的制备^①

原 思 训

(北京大学考古系)

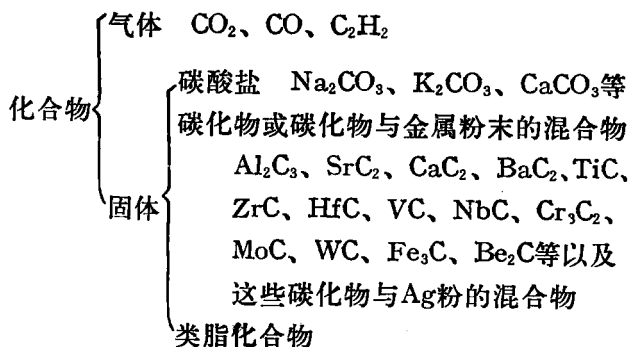
加速器质谱计 (AMS) ^{14}C 测年在国际上已逐渐成为常规的测年手段。国内亦已有可供使用的加速器, 并正在建立 AMS ^{14}C 测年实验室。

AMS ^{14}C 测年法较之 β 计数 ^{14}C 测年法的主要优点是灵敏度高, 因而所需要的样品量远较 β 计数法少, 目前仅需几十微克碳样即可准确地测定全新世样品的年代。预期的最大测年限也远较 β 计数法为长, 可望测定 7—8 万年, 甚至更老的样品年代。测试手段的改变, 相应地要求不同的测样形式, 用样量的微量化对制样技术及设备提出一系列新的要求。

AMS ^{14}C 测年法与 β 计数 ^{14}C 测年法不同, 它不是检测样品内 ^{14}C 衰变放出的 β 粒子, 而是计数不同碳同位素的离子。它要求将样品制备成为离子源中的靶, 在铯离子 (Cs^+) 流轰击下转变靶中碳成为负离子 (C^-)。Polach^[1] 将 AMS ^{14}C 测年研究者所企望的 ^{14}C 测年用靶物质性能概括如下:

- (1) C^- 束流高 ($>10\mu\text{A}$);
- (2) 转换系数 $n = (\text{C}^-/\text{C}_\text{A}) \cdot 100 \geq 5\%$;
- (3) C^- 束流强和形状稳定;
- (4) 同位素组成稳定;
- (5) C^- 束流持久;
- (6) 靶样品本底 = 机器本底;
- (7) 靶样品本底重复性好;
- (8) 制样技术简便、快速、经济。

10 年来为寻求优良的靶物质, 曾试用过多种材料, 计有碳的各种化合物及元素 (单质) 碳或元素碳与金属的混合物等, 它们是



① 本课题为国家自然科学基金资助项目, 编号: 9488008。

元素碳 { 木炭、骨炭、炭黑等无定形碳
 无定形碳与Fe、Ag、Cu、Pb等金属粉末混合物
 无定形碳与金属的熔融物
 石墨

在上述试用过的化合物中,相当一部分是将采集的初始 ^{14}C 样品稍加处理后成靶,如一部分碳酸盐及 CO_2 等。而另一些如碳化物、 CO 、 C_2H_2 等则要通过较为复杂的制样操作。它们的制备方法及性能简述如下。

1. 碳酸盐 不仅自然界中有许多样品本身就是碱金属及碱土金属的碳酸盐,而且在实验室里还可以简便地使用 CO_2 和碱作用得到。不过,试验表明,当用铯离子流轰击碳酸盐靶时转换系数很低^[2],碳酸盐靶不宜常规使用。

2. 碳化物或碳化物与金属粉末的混合物 制备碳化物的方法很多,一般要经过较多的化学操作。为了改善碳化物靶的导热性能,可将碳化物与Ag粉等金属粉末混合。Vogel等^[2]的实验表明,在试用过众多的碳化物中, SrC_2 和 Al_4C_3 的转换系数较高,而且 Al_4C_3 的 C^- 流还相当稳定,值得作更多的研究。

3. 类脂化合物 类脂化合物是存在于样品中的脂肪族化合物。可用有机溶剂从土壤、淤泥等样品中萃取出这些化合物,蒸干后作靶^[3]。类脂化合物容易得到,无须更多的化学操作,但是,转换效率低, C^- 束流性能也不能令人满意。

4. 气体 AMS ^{14}C 测年试用过 β 计数 ^{14}C 测年法使用的各种计数气体。其中 CO_2 具有很多作为优良靶材料的性能,它易于制备、制样的产率高,受污染的几率小,同位素组成均匀, C^- 束流强等。不过,因为对记忆效应的规模等问题尚待得出确切结论,因而仍在探索之中。最近Bronk和Hedges^[4]的研究表明, CO_2 极有希望作为常规AMS ^{14}C 靶使用。

AMS ^{14}C 测年靶用 CO_2 的制备方法十分简单,无机样品仍用 β 计数法使用的酸解法,各种有机物则是和CuO粉末混合后放在石英管中,于真空条件下 900°C 加热1小时即可释放出 CO_2 , CO_2 的纯化一般也较为简便。

元素碳有无定形和晶体之分。

5. 无定形碳 许多地质和考古样品,如木炭、骨炭和烟黑等本身就是无定形碳,不少样品只要经过简单的处理即可成为无定形的单质碳。无定形碳既可以单独制靶,亦可以与Fe粉或Ag粉等混合制靶^{[2][5]},还可以与Fe粉或Al粉掺合后加热制靶^[6]。这类靶样品的制备技术并不复杂,污染问题较小,但 C^- 束流和转换系数尚不理想。

6. 石墨 石墨是结晶态的单质碳,迄今在试用过的众多靶物质中以石墨的性能最佳,多数AMS ^{14}C 测年实验室已将石墨作为常规使用的靶材料。

很多AMS测年实验室研究过石墨样品的制备技术,并且发展了多种方法,如高温高压法^{[3][7]}、高压法^[1]、高温法^[8]、裂解法^{[9][10]}和催化法^[11]等。不同方法都得到了性能不错的石墨,但总的说来,多数方法使用的设备较为复杂、昂贵;有的方法产率较低。几种方法相比,催化法设备简单,操作方便,产率高, C^- 束流强,污染小,看来是较为理想的方法。

一、催化法制备石墨

用Fe粉催化还原 CO_2 制备石墨的反应早为化学家所熟知,Vogel等^[11]首先将其用于制