

C^{14} 年龄测定方法及其应用

中国科学院贵阳地球化学研究所 C^{14} 实验室

科学出版社

C^{14} 年龄测定方法及其应用

中国科学院贵阳地球化学研究所 C^{14} 实验室

科学出版社

1977

内 容 简 介

本书较系统地介绍了 C^{14} 年龄测定方法的原理、标本采集、样品制备、测量方法及其在有关学科中的应用。

样品 C^{14} 放射性测量需要特殊的低本底装置,书中介绍了低本底探测器、反符合屏蔽以及测量用的电子学线路。对实验数据处理方法及大气圈 C^{14} 浓度缓慢变化等问题也作了讨论。书末附本实验室部分 C^{14} 年龄数据。

本书可供从事地球化学、第四纪地质学、海洋学、考古学等方面专业人员参考。对从事低本底弱放射性测量的技术人员也有参考价值。

C^{14} 年龄测定方法及其应用

中国科学院贵阳地球化学研究所 C^{14} 实验室

地质出版社出版

北京朝阳门内大街137号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1977年6月第一版 开本: 787×1092 1/16

1977年8月第一次印刷 印张: 9 插页: 1

印数: 0001—3,340 字数: 200,000

统一书号: 13031·592

本社书号: 869·13—14

定价: 1.00 元

前 言

C^{14} 年龄测定方法是同位素年龄测定方法之一,它可用来精确测定五、六万年内的含碳标本的年龄。这段时期,正相当于人类旧石器时代一直到现在;另外,这一阶段也正是第四纪晚更新世和全新世。因此,它很自然地在地球化学、第四纪地质学、古地理学、古气候学、海洋学、古人类学和考古学等方面得到广泛的应用。随着实验技术的发展, C^{14} 测量的精度可以达到千分之几,从而可以对研究过去有关的地球物理参数,天体物理,宇宙射线及核爆炸效应等提供极重要的线索。这一方法与许多学科有着极为密切的联系,已成为各学科研究最近数万年内自然历史现象的一种有效工具。显然,随着我国工农业生产 and 科学研究事业的飞速发展,人们必将对 C^{14} 年龄测定方法在分析精度和分析速度等方面提出更高的要求。为此,我们根据近几年工作实践及积累的资料,编写本书向有关方面介绍和推广这门技术,以达到互相交流,共同提高的目的。

全书共分六章。

第一章介绍了 C^{14} 年龄测定方法的基本原理及方法的建立过程。 C^{14} 原子核与任何放射性原子核一样,遵从指数衰变规律: $N = N_0 e^{-\lambda t}$ 。据此,将初始原子核数目 (N_0) 与经历一段时间 (t) 后保留的原子核数目 (N) 相比较,就可得到存在时间 (t)。 C^{14} 年龄测定法就是建立在这一简单精确的物理规律基础上的。

显然,要获得一个标本的年龄数据,必须精确测定初始及最终的 C^{14} 原子核数目,精确知道衰变常数以及标本应保存在封闭的地质环境中,而且从采集标本到实验室分析整个过程都应不参与碳交换,不受外来碳物质的玷污。鉴于篇幅所限, C^{14} 衰变常数的精确测定不在本书内讨论。

第二、三、四章分别介绍有关的实验技术。第二章简述获得符合上述要求的标本采集和预处理。第三章介绍化学制样流程,第四章介绍低本底弱放射性探测器及电子学方法。

第五章对可能的误差来源及真实年龄问题作了较详细的讨论。

第六章系统地介绍了 C^{14} 年龄测定法在有关学科中的应用。

最后附有本实验室一部分 C^{14} 年龄数据。

《 C^{14} 年龄测定方法及其应用》一书是中国科学院贵阳地球化学研究所 C^{14} 实验室及本所兄弟室组,在毛主席革命路线指引下,自力更生,奋发图强,在无产阶级文化大革命期间集体工作的初步成果。第一章由沈承德同志执笔;第二章由周明富同志执笔;第三章由林瑞芬同志执笔;第四章由沈承德、黄宝林同志执笔;第五章由沈承德同志执笔;第六章由乔玉楼、卢演俦同志执笔。此外,王洪波、黄仁良同志也参加了实验工作。

刘东生、欧阳自远同志对本书的编写工作给予了热情的支持和指导,并审阅了全书。本所第四纪地质组及绘图组、照相组同志为本书编写和绘制图件、照片给予极大帮助,这里就不一一列举致谢。

由于我们思想水平及业务知识所限,缺点错误在所难免,希读者批评指正。

作者

一九七四年八月于贵阳

目 录

前言

第一章 C^{14} 年龄测定法的基本原理	(1)
第一节 C^{14} 年龄测定法的建立过程	(1)
第二节 自然界中的 C^{14}	(3)
第三节 C^{14} 年龄测定法原理	(5)
第四节 C^{14} 的世界分布及近代产生率	(7)
第五节 C^{14} 的半衰期	(11)
第二章 C^{14} 年龄测定标本的采集和预处理	(13)
第一节 标本采集的一般要求	(13)
第二节 各类标本的采集	(14)
第三节 标本的包装和保管	(25)
第四节 各种标本的预处理	(26)
第三章 C^{14} 年龄测定样品的制备方法	(31)
第一节 固体碳的制备	(31)
第二节 计数气体的制备	(31)
一、二氧化碳	(32)
二、甲烷及乙烷	(35)
三、乙炔	(37)
四、计数气体的纯化	(42)
第三节 闪烁液体的制备	(48)
一、甲苯	(49)
二、乙苯	(49)
三、苯	(49)
四、其他	(53)
第四章 样品的放射性测量	(55)
第一节 C^{14} 测量一般要求	(55)
第二节 本底计数来源	(57)
第三节 降低本底计数的方法	(58)
第四节 C^{14} 放射性测量实验室	(65)
第五节 C^{14} 测量的探测器	(66)
第六节 C^{14} 测量的电子学	(83)
第七节 样品放射性测量及数据处理	(88)
第五章 C^{14} 测量误差和样品真实年龄	(92)
第一节 放射性测量统计规律及误差表示法	(92)
第二节 C^{14} 测量中统计误差的计算	(94)
第三节 C^{14} 测量的某些误差来源及校正	(95)

第四节	工业效应和原子弹-氢弹效应	(99)
第五节	同位素分馏效应	(101)
第六节	C^{14} 浓度的缓慢变化	(104)
第七节	C^{14} 年龄与样品真实年龄	(108)
第六章	C^{14} 年龄测定法的应用	(111)
第一节	C^{14} 法与晚第四纪地质年代学	(111)
第二节	C^{14} 法在古气候-古地理研究中的应用	(119)
第三节	C^{14} 法在海洋研究中的应用	(123)
第四节	C^{14} 法在土壤学中的应用	(125)
第五节	C^{14} 法在古脊椎动物, 古人类学及考古学中的应用	(127)
第六节	C^{14} 法在其它方面的应用	(129)
附录		(132)
本实验室部分 C^{14} 年龄测定数据		

第一章 C^{14} 年龄测定法的基本原理

第一节 C^{14} 年龄测定法的建立过程

1933 年, F. N. D. 库莱^[1]等人在云雾室中观察到 N^{14} 在快中子轰击下, 形成一条长而深的反冲粒子径迹。当时, 他们认为形成径迹的粒子很象质子, 其反应过程是 $N^{14}(n, p)C^{14}$, 即中子与 N^{14} 核相互作用生成 C^{14} , 并放出一个质子。1936 年, W. E. 伯彻姆和 M. 戈德哈伯^[2]用慢中子试验时也观察到同样的粒子径迹。在 1936—1938 年这三年中, M. D. 卡门^[3]详细分析了 730 条粒子径迹, 根据径迹长度确定的它们能量是在 0.1—3 百万电子伏的范围内。这些结果进一步证实了上述研究者的推测。

为了获得 C^{14} , W. F. 利贝(Libby)首先注意到用中子照射含氮物质进行试验。1936 年他在加利福尼亚大学劳伦斯辐射实验室的一个刚建成的回旋加速器靶室的附近放置了 100 公斤硝酸铵, 让它受中子照射。产生的 C^{14} 应以一氧化碳或二氧化碳的形式捕集在硝酸铵的晶格中, 硝酸铵一旦溶解在水中它们就释放出来, 收集这些气体便可测定 C^{14} 的放射性。当时还不知道 C^{14} 的半衰期是多长, 只是根据放射性同位素 α 辐射能量与寿命之间的半经验关系, 以为 C^{14} 的 β 蜕变能量与 S^{35} 的 β 蜕变能量很接近, 那么 C^{14} 的寿命也应该与 S^{35} 的寿命相似, 约为四个月。按照这种估计进行的试验最终失败了。现在知道 C^{14} 平均寿命为 8033 年, 要在大的中子通量下照射很长时间才能得到少量的 C^{14} 。

1940 年, S. 鲁宾和 M. D. 卡门^[4]用回旋加速器出来的强的低能氘粒子束 (3—4 百万电子伏) 轰击富集 C^{13} 的石墨试样, 氘与石墨中的 C^{13} 核反应生成 C^{14} 。他们首次分离并鉴定了 C^{14} 的放射性, 而且根据轰击产物的产额估计 C^{14} 的寿命约为 25000 年。

同年, S. A. 柯夫^[5]发现宇宙射线在大气圈中产生中子, 并首先考究了宇宙射线在大气圈上层形成 C^{14} 的条件。当时 W. F. 利贝和 S. A. 柯夫发展了一种探测中子的计数器, 他们把这种新型计数器放置在飞行的气球上记录大气圈不同高度的中子强度。实验发现, 中子的计数率随高度增加而增加, 而且在 15 公里高度处中子强度达到最大值, 如图 1.1 所示。宇宙射线中子与大气中的氮相互作用同样也产生 C^{14} , 他们估计在地球表面每平方厘米上每秒将平均产生一个或二个 C^{14} 原子。

由于宇宙射线在大气圈上层产生了 C^{14} , 经大气循环, C^{14} 将会进入生物圈和海洋。基于这一设想, 可以预料在活的生物体中和处在与大气二氧化碳交换的其他形式的含碳物质中一定也会有 C^{14} 的放射性。W. F. 利贝把从阴沟臭水中收集到的现代沼气用热扩散法富集 C^{14} 后, 在他设计的屏壁 G-M 计数器内进行测定, 实验证实了在天然物质中 C^{14} 的浓度与他所预料的大体上吻合^[6]。

在生物有机质中既然发现有天然的 C^{14} , 那么, 生物死亡之后与大气二氧化碳的交换立即停止, 一旦失去交换关系, C^{14} 的补充随之终止, 原始含有的 C^{14} 将按放射性衰变规律逐渐减少, 生物死亡的年代愈久, 所含的 C^{14} 放射性愈少。因此, 根据死亡的生物有机质中 C^{14} 放射性的多少, 可以推算生物死亡的时间。基于上述前提, W. F. 利贝首先提出利

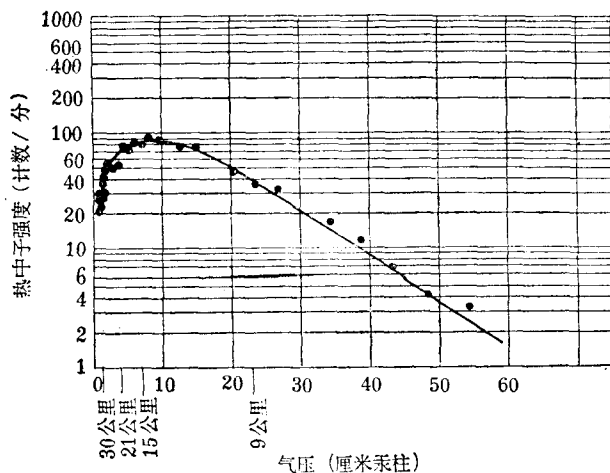


图 1.1 宇宙射线中子强度随高度*的变化

用 G^{14} 测定年龄的方法。用 G^{14} 年龄测定法来确定年龄需要知道精确的 G^{14} 半衰期。继 M. D. 卡门和 S. 鲁宾根据轰击产物的产额估计的 G^{14} 寿命 25000 年之后, W. F. 利贝用固体碳计数技术精确测出 G^{14} 半衰期为 5568 年^[7]。这个 G^{14} 半衰期值一直沿用到现在 (见本章第五节)。

显而易见, 要使 G^{14} 年龄测定法变为实际可行, 还需要解决微弱放射性测量的技术。如果每个样品测量前都必须富集的话, 那么就失去了它的实用意义。W. F. 利贝使用的屏壁 G-M 计数器, 在没有物质屏蔽时, 本底约为每分钟 500 次, 用铁或铅屏蔽后本底为每分钟 100 次, 而被分析的样品所含的天然 G^{14} 放射性每分钟只有几个计数。因此, 精确测出样品 G^{14} 放射性的关键在于降低装置的本底, 这个问题直到反符合屏蔽的设想出现后才得到解决。图 1.2 为 W. F. 利贝当时使用的反符合屏蔽装置。他用一组 G-M 计数管组成的反符合环把屏壁 G-M 计数器紧紧围住, 借助电子学方法把宇宙射线介子产生的本底除去。经反符合环屏蔽之后, 计数装置的本底降到每分钟 6 次。

W. F. 利贝等人用这种测量装置对许多已知年代样品进行了 G^{14} 测定。测定年龄与已知年代是相符的 (图 1.4)。自此, 这个方法在一些学科逐渐获得应用, 如帮助地质工作者验证了长期争论不休的更新世与全新世的界限问题, 确定了全新世的下限应划在 10000 ± 2000 年较为合适。 G^{14} 年龄测定法还为考古学和历史学确认了上古时代巴比伦皇帝汉谟拉比在公元前 1750 年即位以后颁发的法典。

1966 年, 中国科学院考古研究所开始用 G^{14} 法测定年代。1972 年, 他们对西安半坡遗址中三个木炭样品及一个果核样品的年代进行了测定, 结果分别为: (1) 距今 6080 ± 110 年; (2) 距今 5920 ± 105 年; (3) 距今 5855 ± 105 年; (4) 距今 5600 ± 105 年^[8]。无疑, 这些数据对确定半坡遗址年代, 进而研究仰韶文化的年代是有着重要意义的。

二十年来, 这一方法迅速得到了广泛的应用和推广。测量技术不断改进, 精度大大提高。到目前为止, 全世界已建立有将近一百余个 G^{14} 实验室。在我国, G^{14} 鉴定工作也获得迅速地发展。

* 原图中高度用呎表示, 现换算用公里。

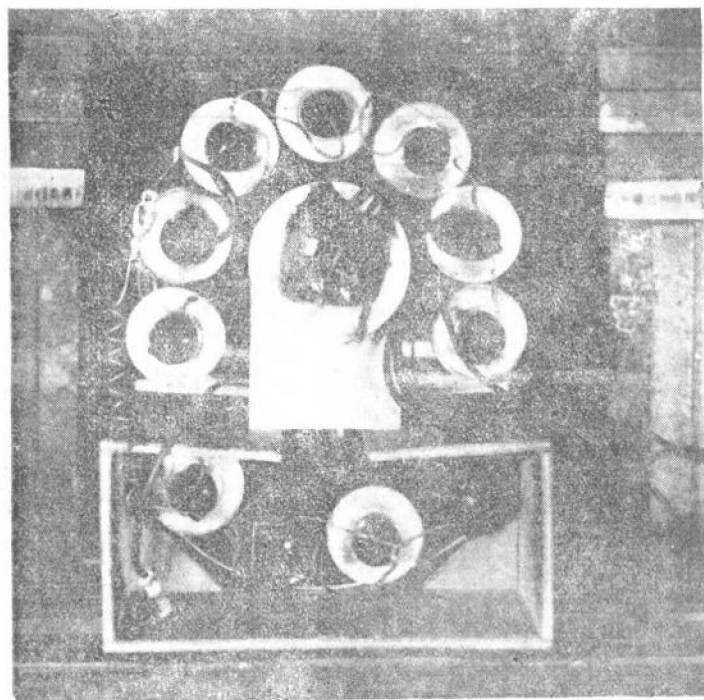


图 1.2 反符合屏蔽装置外貌

这种方法之所以能够得到如此之快的发展,其主要原因,在于它能够精确地测出最近5—6万年内所发生事件的年代。这些年代,正相当于人类旧石器时代一直到现在;尤其在没有任何文字记载的历史阶段,它对人类历史的发展进程提供了极为重要的论据。另外,这一阶段也正是第四纪晚更新世和全新世。利用 C^{14} 年龄测定法能够确定沉积物的年代以及这个时期以来的冰期、间冰期,雨期、间雨期,海平面的升降,植被发育和土壤发育等有关问题。这种方法与许多学科有着极为密切的联系,因而越来越多地受到有关学科的科学工作者的重视。

第二节 自然界中的 C^{14}

在自然界存在三种主要碳的同位素: C^{12} ——98.89%, C^{13} ——1.108%, C^{14} —— $1.2 \times 10^{-10}\%$ 。 C^{12} 和 C^{13} 是稳定同位素, C^{14} 是放射性同位素。表 1.1 列出了碳同位素的性质。

C^{14} 主要由以下三种核反应产生, $N^{14}(n, p)C^{14}$; $O^{16}(p, 3p)C^{14}$ 和 $O^{16}(n, 2pn)C^{14}$ 。第一种反应是宇宙射线中的热中子轰击大气中氮核而生成 C^{14} , 反应截面 1.7 巴恩 (1 巴恩 = 10^{-24} 厘米²)。能量大于 10 百万电子伏的质子和中子才能引起 O^{16} 的散裂反应, 反应截面约 2 毫巴恩。在地球大气圈之外, 宇宙射线的粒子能量很高, 陨石体暴露在宇宙射线之中, 其中的 C^{14} 由后两种核反应生成。宇宙射线通过地球表面 1 公斤/厘米² 空气厚度的大气层后, 本身的能量几乎耗尽, 因此在地球表面的岩石中宇宙射线成因的 C^{14} 是极少的, 可以忽略不计。另一方面, 由于 C^{14} 半衰期与地球地质历史相比是短暂的, 因此, 岩石中

表 1.1 碳同位素的性质

碳同位素	丰度 (%)	质量 $O^{16}=16.000000$	核自旋	放射性	最大能量 (百万电子伏)	半衰期	核反应
C^{12}		10.0210 ± 0.0003		β^+	3.4 ± 0.1	19.1秒	$B(p, n)$
C^{13}		11.01496 ± 0.00009		β^+	0.98 ± 0.01	20.5分	$B(d, n)$
C^{14}	98.89	12.00382 ± 0.00004	0				
C^{15}	1.108	13.00751 ± 0.00010	$\frac{1}{2}$				
C^{16}	1.2×10^{-10}	14.00767 ± 0.00005	0	β^-	0.154 ± 0.004	5568年	$N(n, p)$
C^{18}		(15.0165)		β^-	(11)	(短)	

不可能保存有原始的 C^{14} 。可以认为,地球上天然的 C^{14} 主要是在大气圈上层(12—16公里处)由宇宙射线中的热中子和大气氮相互作用形成的。

据测量陨石中宇宙射线产生的一些放射性同位素的相对含量(见图 1.3),大致可以认为一百万年以来宇宙射线的通量、能谱及组成没有较大的变化^[9]。因而,可以假定 C^{14} 的生成率也是基本恒定的。在 C^{14} 形成的同时,又进行着 C^{14} 的衰变,即,



在宇宙射线强度恒定时, C^{14} 形成和衰变两个过程处于动态平衡,由此,地球上放射性碳原子数可根据下式计算,

$$\bar{Q}S = m\lambda \quad (1.3)$$

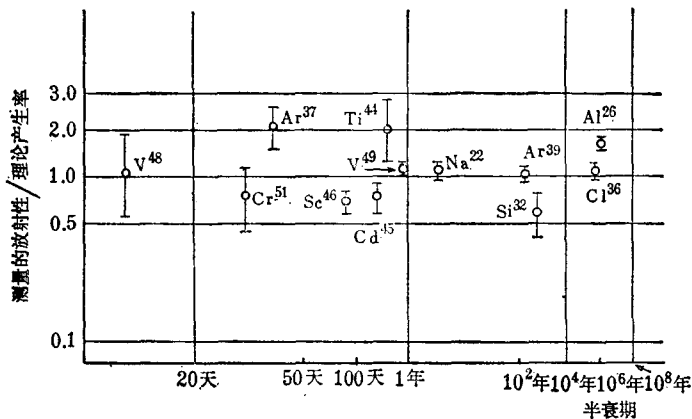


图 1.3 阿鲁斯铁陨石中散裂产物的理论产生率及测量的放射性之比与放射性同位素半衰期的关系

$\bar{Q}$ ——宇宙射线在地球表面上产生的中子平均数,约为 2.6 个中子/厘米²·秒;

S ——地球的表面积,等于 5.1×10^{18} 厘米²;

λ —— C^{14} 的衰变常数,等于 3.9×10^{-12} 秒⁻¹;

m ——地球上宇宙成因的 C^{14} 原子数。

计算表明,在地球上 C^{14} 总量约 80 吨,每年生成的 C^{14} 约 9.8 公斤。

全部的 C^{14} 只分布在与大气二氧化碳发生交换关系或者在不久前才失去这种关系的

各种形式的含碳物质中,这种有交换关系的碳称为“交换碳”。

碳在自然界中分布很广,总量巨大,地球上碳的总量约达 3.2×10^{16} 吨,但是交换碳只占其中的千分之一,其余的主要是作为各种碳酸盐和其他的含碳岩石保存的,这种碳不参加交换。 C^{14} 随着交换碳参加大气圈、生物圈和水圈(通称三个交换储存库)的交换循环,最终逐渐达到平衡。

这个过程是,首先 C^{14} 在大气圈上层形成,并很快地被氧化成 $C^{14}O_2$ 。然后,随着大气的对流和一般的 CO_2 混合,均匀地分布到整个大气圈中。

通过光合作用,植物吸收了大气圈含有 C^{14} 的二氧化碳。动物食了植物,也吸收了含 C^{14} 的二氧化碳。这样一来,整个生物圈也含有 C^{14} 。生物死亡以后,尸体遭受到分解;人类使用燃料(木炭、树枝等),又使 $C^{14}O_2$ 回到大气圈。这就形成了生物圈和大气圈的交换循环过程。

大气圈中大部分二氧化碳溶解在海水中,形成含 C^{14} 的碳酸盐和重碳酸盐。重碳酸盐分解,又释放出二氧化碳。海洋中的部分二氧化碳被海洋生物吸收,二者又发生交换循环。这样,碳就在大气圈—生物圈—水圈中交换循环。

可以认为“交换碳”在最近数万年内基本上是恒定的。但是,由于十九世纪后半叶人类的工业活动使自然界的碳循环起了相当大的变化。大量煤和石油(不含 C^{14})的燃烧使大气中 CO_2 含量增加,并导致碳同位素组成的改变,即大气二氧化碳中 C^{14} 同位素相对含量减少。这个效应称为“工业效应”。据估计,二十世纪前五十年内, C^{14} 含量相对稀释了 2—6%。

本世纪四十年代开始的原子弹、氢弹试验直接影响到大气中 C^{14} 浓度的增加,这是由于核爆炸时形成大量中子,这些中子和大气中氮相互作用生成人造 C^{14} 。这个效应称为“原子弹—氢弹效应”。在大气中的 CO_2 中 C^{14} 浓度自 1953 年以来普遍增加。上述两个效应扰乱了自然界中 C^{14} 的分布,它对 C^{14} 年龄测定的影响将在下面有关章节详细讨论。

第三节 C^{14} 年龄测定法原理

上面谈到自然界中 C^{14} 的产生及其在自然界的交换运动过程,所有参加交换的含碳物质中都含 C^{14} 。大气中有含 C^{14} 的二氧化碳,植物在光合作用时吸收大气二氧化碳,带有 C^{14} 的植物营养料又进入动物及人类组织中,所有的生物也都含有 C^{14} 。通过碳的交换循环, C^{14} 也在溶解于海水的碳酸盐类中保持平衡。

如果某一含碳物质一旦停止与外界发生交换,例如有机体(植物和动物)死亡,碳酸钙沉淀后与大气及水中的二氧化碳不再发生交换,那末,有机体和碳酸盐中的 C^{14} 得不到新的补充,原始的放射性 C^{14} 按指数规律减少:

$$I = I_0 e^{-\lambda t} \quad (1.4)$$

I_0 ——处于交换运动中碳的放射性比度,或称现代碳放射性比度;

I ——为停止交换 t 年后样品中碳的放射性比度;

t ——为生物死亡距今的年代,即被测样品的年龄。以下用符号 A 表示;

λ —— C^{14} 的衰变常数, λ 等于 $0.693/T_{1/2}$, $T_{1/2}$ 是 C^{14} 的半衰期, $T_{1/2}$ 等于 5568 年。

因此,根据含碳样品中 C^{14} 减少的程度,由(1.4)式,可推知样品“死亡”的年代;

$$A = \frac{1}{\tau} \ln \frac{I_0}{I} = \tau \ln \frac{I_0}{I} \quad (1.5)$$

τ 是 C^{14} 平均寿命 (8033 年)。为计算方便起见, 将 (1.5) 式简化为常用对数表示:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \times 18.5 \times 10^3 \text{ (年)} \quad (1.6)$$

显然, 只要测出样品中碳的放射性比度, 或现代碳与样品碳的放射性之比, 从公式 (1.6) 就可算出样品的年龄。这就是放射性碳年龄测定的基本原理。人们对大量已知年代的考古样品和地质样品进行了测定, 所得结果与已知年代吻合 (见图 1.4), 这就从实验上证明了这个方法用于年龄测定是可靠的。

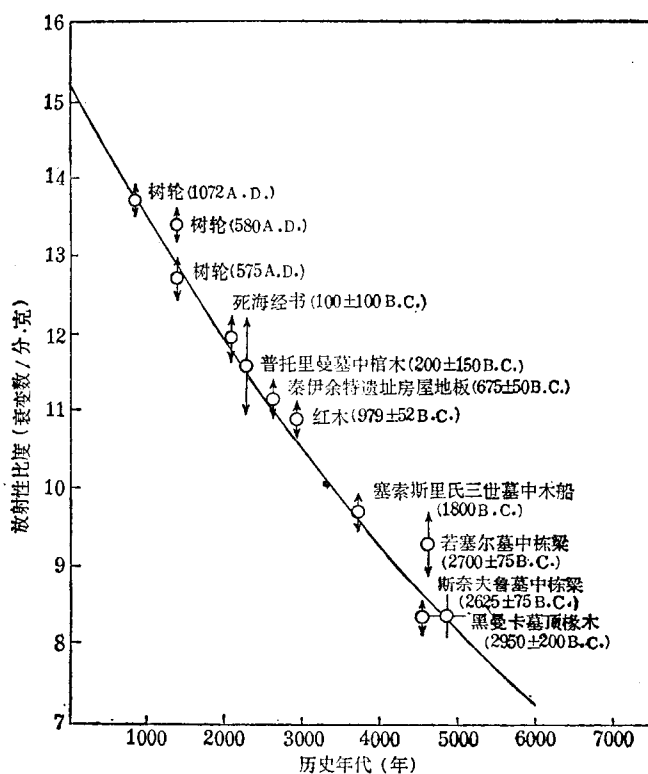


图 1.4 已知年代样品放射性的实验值与理论值
A. D. 表示公元, B. C. 表示公元前

综上所述, C^{14} 年龄测定的基本原理中有以下几个主要依据:

1. 在含碳样品脱离交换储存库后, 其 C^{14} 放射性按衰变规律自然减少。例如, 若每克现代碳每分钟有 13.6 次衰变, 那么 5568 年以前的样品每分钟有 6.8 次衰变, 11136 年以前的样品每分钟只有 3.4 次衰变了。这种放射性衰变现象不随外界环境改变而改变。它是放射性元素用于年龄测定的基础。

2. 碳在各交换储存库中分布均匀, 它们之间的交换循环达到动态平衡, 各交换储存库中含碳量一定。因此, C^{14} 也在各交换储存库中均匀分布, 且 C^{14} 放射性比度不随时间、地点和物质而改变。

3. 近数万年内宇宙射线强度不变, C^{14} 的产生率一定, C^{14} 的形成和衰变达到平衡, 从而“交换碳”中的 C^{14} 总量一定。由此得出结论: 碳的放射性比度在这段时间内不变, 现代碳样品的放射性比度可以代表被测定样品脱离交换储存库时候的放射性比度, 这就是公式(1.5)中 I_0 的实际含意。这个事实, 保证了该方法能用于测定年龄。

近几年来, 由于测量技术的改进, C^{14} 测定的精度大为提高, 可测出其浓度 1% 左右的变化。藉此, 人们发现了许多宇宙物理现象能给地球上 C^{14} 放射性比度带来周期性或非周期性的影响。例如: 太阳的活动, 超新星爆发, 地球磁场的变化等, 都能使得 C^{14} 浓度随时间有一定起伏。显然, 这些现象给 C^{14} 年龄测定方法带来误差。因此, 需要在上述基本原理的基础上, 进一步研究影响这些基本假设的各种因素的起伏原因, 以及估计对年龄测定结果精确性带来的影响。这些将在第五章讨论。

由 C^{14} 半衰期和现代碳放射性比度可略估计一下这个方法可测的最大年龄, 许多作者测得的现代碳放射性比度的数值是: 12.5 次衰变/分·克, 13.6 次衰变/分·克, 14.7 次衰变/分·克和 15.3 次衰变/分·克^[10], 相当 6×10^{-12} 居里的放射性强度。如果采用一克现代碳的放射性比度为 13.6 次衰变/分·克, 过了等于 10 个半衰期的时间之后, 也就是过了 5 万 6 千年之后, 原始的放射性减少了约 1000 倍, 将是 6×10^{-15} 居里, 如此低的放射性量用现代的探测器几乎测不出来。因此, 目前 C^{14} 年龄测定法可测的最大年龄是 5 万多年(见第五章)。

第四节 C^{14} 的世界分布及近代产生率

如前所述, 用 C^{14} 作精确的年龄测定, 首先要求 C^{14} 在各交换储存库中分布均匀, 碳的放射性比度恒定, 即交换储存库中碳达到动力学平衡。 C^{14} 主要在大气圈上层由宇宙射线产生, 这些宇宙射线成因的 C^{14} 怎样在世界范围分布, 又怎样达到平衡, 显然, 对此问题需加以阐明。

我们知道, 交换储存库中的碳有三个主要来源, 即溶解在海洋中的碳酸盐和有机物, 生物界, 以及大气圈中的二氧化碳。

溶解在海洋中的碳量可以从海水的碱度和 pH 值两个因子来估计。碳酸是海洋中主要弱酸, 它以三种形式在海洋中存在, 即 H_2CO_3 , HCO_3^- 和 CO_3^{--} 。用下列关系估计溶解在海水中的碳量,

$$\frac{(H^+)(HCO_3^-)}{(H_2CO_3)} = K_1 \quad (1.7)$$

$$\frac{(H^+)(CO_3^{--})}{(HCO_3^-)} = K_2 \quad (1.8)$$

$$A = (HCO_3^-) + 2(CO_3^{--}) \quad (1.9)$$

$$S = (H_2CO_3) + (HCO_3^-) + (CO_3^{--}) \quad (1.10)$$

A 是碳酸的碱度, S 为碳的总量, K_1 、 K_2 是碳酸的两个电离常数。

$$S = \frac{A}{1 + \frac{2K_2}{(H^+)}} \left[\frac{(H^+)}{K_1} + \frac{K_2}{(H^+)} + 1 \right] \quad (1.11)$$

测定海水的碱度, 氢离子浓度及碳酸的两个电离常数, 可求出碳的总量。海洋碱度的

平均值为每立升 2.37 毫当量,取碳酸的两个电离常数为 $K_1=1.26 \times 10^{-6}$, $K_2=7.41 \times 10^{-10}$,整个海洋的 pH 值变化是非常小的,其平均值为 8.0^[7]。由这些数据计算得到的 S 值为每立升海水中含 26.2 毫克碳,或每平方厘米地球表面上有 7.25 克碳,相当于海水中溶解的碳的总量是 3.7×10^9 克。此外,除溶解的无机盐以外尚发现有少量的有机碳。溶解在海洋中有机碳的量最佳的估计为每立升 2 毫克,相当于每平方厘米地球表面含 0.59 毫克碳。

有生命物质的含碳量可根据光合作用中碳的固定率来计算。据估计陆生植物平均每年碳的固定率是 1.63×10^{-6} 克碳,相当于每平方厘米地球表面含碳 33 毫克。在稳定状态,生物圈任何时候所含碳的总值可由固定率乘一个碳原子在生物圈的平均寿命给出。碳原子在生物圈中平均寿命大约 10 年,从而可得生物圈碳总值为 0.33 克/厘米²。

根据大气中二氧化碳的分压,可精确地估计大气圈中的含碳量。其结果是 0.12 克/厘米²。表 1.2 列出自然界交换储存库中碳的分布。

表 1.2 交换储存库中碳的分布

碳 的 来 源	碳 量 ^[7] (克/厘米 ²)	碳 量 ^[11] (克/厘米 ²)
海洋碳酸盐	7.25	6.95
海洋溶解的有机物	0.59	
生物圈	0.33	0.78
大气圈	0.12	0.125
碳的总量	8.3	7.9

地质历史各阶段的沉积作用使得交换储存库中的碳也在不断地被加入到沉积岩中, C^{14} 随之而往,从而离开交换储存库,造成损失。从海洋沉积岩形成的速率可估计 C^{14} 损失的数量。各种沉积岩的含碳量分别是:页岩 5.45×10^{21} 克、砂岩 0.2×10^{21} 克、石灰岩 3.67×10^{21} 克,沉积岩总的含碳量是 9.3×10^{21} 克。如果这些沉积岩是在 20 亿年中形成,则每年损失率为 5×10^{12} 克,相应损失掉的 C^{14} 只有 6 克。由此可见,沉积岩形成对 C^{14} 分布的影响是微不足道的。

现在讨论交换储存库中各部分碳是否均匀混合。如果每种混合过程一次完成的时间要比 C^{14} 的平均寿命短(C^{14} 平均寿命为 8033 年),那么 C^{14} 在整个储存库内可以达到充分的混合,从而在整个储存库的分布也就达到均匀。

根据上面给出的光合作用中碳的固定率和交换储存库碳的总量,不难估计只要 250 年时间生物圈可以把全部碳周转一次,因此 C^{14} 在地球表面和海洋表层之间可以达到充分混合。

对流层是大气圈的环流部分,气象现象都在那里发生,因此对流层的混合过程是很快的。研究大西洋海水周转,得出大西洋的混合速度约 750—1000 年左右。太平洋混合速度较慢些,大约需要 1500—2000 年。这些时间都比 C^{14} 平均寿命短,因此交换储存库中各部分的碳完全可以达到充分的混合,从而可认为 C^{14} 在整个储存库的分布是均匀的。

宇宙射线产生的中子通过 $N^{14}(n, p)C^{14}$ 反应定量地转变为 C^{14} ,测定大气中中子强度,可以获得 C^{14} 近代产生率。由图 1.1 可见,中子强度随高度而增加,从海平面到 12 公

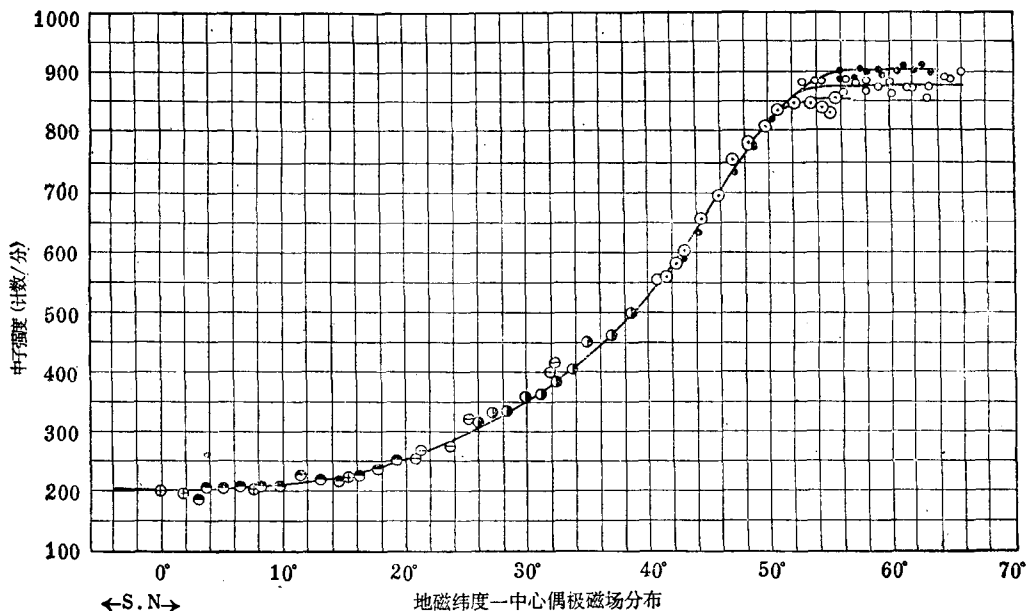


图 1.5 宇宙射线中子强度的纬度变化(高度为 9 公里处)

里处中子强度按指数上升,15 公里处中子强度最大。中子强度不但随高度变化,而且与地磁纬度也有一定的关系。图 1.5 指出高纬度地带中子强度大约为赤道处四倍。

为了计算每平方厘米中子数 Q 及世界范围的平均值 $\bar{Q}$, 先从理论上确定总中子强度与热中子强度的比率。能量在 0.4 电子伏—0.5 百万电子伏范围的中子与空气作用的总截面(σ_t)是:

$$\sigma_t = 8.56 + (0.266/E^{1/2}) \quad (1.12)$$

捕获截面(σ_c)为:

$$\sigma_c = 0.266/E^{1/2} \quad (1.13)$$

E ——是中子的能量,总中子数与达到热中子数的比率为 e^y , 其中,

$$y = \frac{1}{0.124} \int_{0.4}^{5 \times 10^6} \frac{\sigma_c dE}{\sigma_t E} \quad (1.14)$$

0.124 是中子与空气原子弹性碰撞损失的能量份数,积分(1.14)式得 $y=0.79$, 所以 e^y 约等于 2.2。

若考虑空气对 0.5 百万电子伏以上中子的吸收,对此需作校正。在整个高能区域,中子与空气作用的平均捕获截面是 0.035×10^{-24} 厘米²,对上述结果相应附加了 7% 贡献,因此总中子强度与达到热中子强度的比率为 2.36。

热中子数可用具有镅吸收的硼探测器测量,测定的结果是在地球表面每平方厘米每秒约有 1.1 个热中子。因而得出地球表面总的中子强度是每平方厘米每秒有 2.6 个。

如果中子强度在 C^{14} 的几个半衰期内稳定为一常数,这种稳态条件使得 C^{14} 的产生率与其衰变成 N^{14} 的速率相等,从表 1.2 中给出地球上每平方厘米的总碳量,不难算出现代碳的放射性比度约为 18 次衰变/分·克。

为了从实验上证实上述理论预期结果的正确性,可收集世界各地生长的树木,测定它的放射性比度。一组样品取自中子通量最小的地磁赤道附近,另一组样品取自中子强度最大的高纬度地区。实验结果列于表 1.3 和表 1.4^[7]。表 1.3 代表生物样品的结果,生物样品中平均 G^{14} 比度是 15.3 ± 0.5 次衰变/分·克。表 1.4 是贝壳样品的结果,其平均 G^{14} 比度是 16.4 次衰变/分·克。这些实验结果表明理论与实验结果在 10% 误差范围内是吻合的。

表 1.3 陆地生物圈样品的放射性

样 品 来 源	地 磁 纬 度	绝对放射性比度 (衰变数/分·克)
白枞, 育空(美国)	60°N	14.84 ± 0.30
挪威云杉(瑞典)	55°N	15.37 ± 0.54
榆树的木头(芝加哥)	53°N	14.72 ± 0.54
一种栎 (<i>Fraxinus excelsior</i>) (瑞士)	49°N	15.16 ± 0.30
忍冬的叶子, 橡树岭, 田纳西(美国)	47°N	14.60 ± 0.30
松枝和松针(海拔 1200 呎), 新墨西哥惠勒山(美国)	44°N	15.82 ± 0.47
石南(北非)	40°N	14.47 ± 0.44
橡树, 舍拉福特(巴勒斯坦)	34°N	15.19 ± 0.40
未鉴定的木头, 德黑兰(伊朗)	28°N	15.57 ± 0.34
水曲柳 (<i>Fraxinus mandshurica</i>) (日本)	26°N	14.84 ± 0.30
未鉴定的木头(巴拿马)	20°N	15.94 ± 0.51
一种绿藻 (<i>Chlorophora excelsa</i>) (利比里亚)	11°N	15.08 ± 0.34
一种梧桐(<i>Sterculia excelsa</i>), 科帕卡巴纳(海拔 2700 米) (玻利维亚)	1°N	15.47 ± 0.50
铁树, 马米罗岛(马绍尔群岛)	0°	14.53 ± 0.60
未鉴定的木头(斯里兰卡)	2°S	15.29 ± 0.67
山毛榉木头, 火地岛(南美)	45°S	15.37 ± 0.49
桉属 (<i>Eucalyptus</i>), 新南威尔士(澳大利亚)	45°S	16.31 ± 0.43
南极海豹肉提取的海豹油	65°S	15.69 ± 0.30
平均值		15.3 ± 0.1

表 1.4 现代贝壳样品的放射性

样 品 来 源	放 射 性 比 度 (衰变/分·克)
下加利福尼亚的四个海相贝壳(墨西哥)	15.3 ± 0.2
纽约的六个蛤壳(美国)	16.9 ± 0.3
比基尼珊瑚(马绍尔群岛)	16.9 ± 0.3
阿留申群岛蛤壳(阿拉斯加, 美国)	13.3 ± 0.5
分布于得克萨斯, 加利福尼亚, 佛罗里达(美国)	
和新英格兰的七个软体动物贝壳(两个高值 17.8 和 17.2 除外)	15.4 ± 0.2
佛罗里达的 <i>Munex</i> 贝壳(美国)	17.1 ± 0.5
百慕大群岛的新的海洋堆积物	17.4 ± 0.5
切萨皮克湾的牡蛎(美国)	15.1 ± 0.5

第五节 C^{14} 的半衰期

C^{14} 半衰期是年龄计算中重要的参数,半衰期值的精确程度直接影响到年龄结果的可靠性。

如果记被分析样品中 C^{14} 原子总数为 I_0 ,微分(1.4)式则有:

$$\frac{dI}{dt} = -\lambda I_0 \quad (1.15)$$

C^{14} 是长寿命放射性同位素, $\frac{dI}{dt}$ 和 I_0 在一般进行测量的时间间隔内可以认为是不变的。测定这两个数值便可计算出它的半衰期。 $\frac{dI}{dt}$ 即衰变速率,一般用粒子探测器来记录测定, I_0 的数值可用质谱分析同位素组成而得出。样品的放射性测量方法大致有以下几种: 1. 用薄窗计数管测固体碳酸钡计数; 2. 用 G-M 计数管测内固体碳样品计数; 3. 用 G-M 计数管充 $CS_2 + CO_2$ 混合物,测气体样品的计数; 4. 用 G-M 计数管充 $CO_2 +$ 氙 + 酒精混合物,测气体样品的计数; 5. 用正比计数管充 $CO_2 +$ 甲烷混合物,测气体样品的计数; 6. 用正比计数管充 CO_2 计数气体测样品计数率。在固体样品测量法中,存在严重的散射和吸收需要进行校正,所得结果的误差较大。用气体计数法测量,计数效率可达到 100%,测量精度较高。W. F. 利贝用气体计数法测得的 C^{14} 半衰期值是 5580 ± 45 年^[12], W. M. 琼斯测得的半衰期值是 5589 ± 75 年^[13], W. W. 米勒测得的半衰期值是 5513 ± 165 年^[14]。计算年龄现在所用的 C^{14} 半衰期值是 5568 ± 30 年,它是由上述三个半衰期值经权重平均得出的。

大量已知年代的古代样品及树轮样品的精确测定,使人们注意到测定结果与实际年代不甚符合,从图 1.4 的指数曲线上也可看到已知年代样品的测定值多数都偏在曲线的一边。1961—1962 年期间,有几位作者对 C^{14} 半衰期又作了重新测定,例如: 1961 年美国国家标准局(NBS) W. B. 曼^[15]等人测定的 C^{14} 半衰期值是 5760 ± 50 年,同年英国原子武器科学研究中心(AWRE) D. E. 瓦茨^[16]也测得 C^{14} 半衰期值是 5780 ± 65 年,1962 年瑞典乌普萨拉大学 I. U. 奥尔森^[17]测得 C^{14} 半衰期值是 5680 ± 40 年。1962 年 7 月在英国剑桥召开的第五次 C^{14} 年龄测定会议上充分地讨论了 C^{14} 半衰期值的确定,会议决定把这三个最近测定的结果的平均值作为目前最佳的 C^{14} 半衰期值,即 C^{14} 的半衰期值是 5730 ± 40 年。

需要指出,目前发表的 C^{14} 年龄数据多数仍是采用 5568 年这个半衰期值进行计算的,还没有统一改用新半衰期值,这样有利于各实验室过去和现在测定的有关 C^{14} 年龄数据进行相互对照。新的半衰期值比 5568 年值大 1.03 倍。若要换算,只要把原年龄数据乘上 1.03 倍的因子即可。

由上述可知, C^{14} 年龄测定方法是建立在放射性物质衰变的物理规律基础上的。它是放射性同位素测定年龄方法中最精确的一种,是确定最年轻的地质事件和考古事件年代的有效工具。显然,样品中天然 C^{14} 放射性的测量,是一项相当复杂的技术,需要有特殊的设备。原则上讲,交换储存库中的各种含碳样品都可进行测定,可是样品总不会与周围环境隔绝,外来碳玷污是一个潜在的危险,对于这种玷污,采样时必须仔细观察,同样在样品