

14

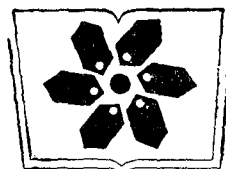
中国

^{14}C 年代学研究

主编 仇士华

副主编 陈铁梅
蔡莲珍

科学出版社



中国科学院科学出版基金资助项目

中国 ^{14}C 年代学研究

主 编 仇士华

副主编 陈铁梅 蔡莲珍

科学出版社

1990

内 容 简 介

本书全面地总结了 ^{14}C 测定年代方法的最新研究成果与发展动态,以及在各学科研究、应用中取得的成就和存在的问题,探讨解决的方法,提出今后发展的方向等。全书分为两大篇共二十一章。第一篇是关于 ^{14}C 测定年代方法的基本原理和实验技术,共六章,分别阐述了 ^{14}C 测定年代方法的基本原理及发展概况, ^{14}C 样品的采集、制备、测量的实验技术, ^{14}C 测定年代方法的误差分析和我国的现代碳标准等。第二篇是关于 ^{14}C 测定年代方法在晚第四纪研究中的应用,牵涉到的方面有:晚第四纪地层 ^{14}C 年代学,冰川与冰缘,盐湖演化,黄土,河湖变迁,泥炭沼泽发育与演变,岩溶,地下水,河口三角洲的演化,海陆变迁与海面变化,地壳运动,工程地质,大气 ^{14}C 比度变化,古脊椎动物与古人类,考古等。

本书可供从事 ^{14}C 测定年代方法的工作者,地质、地理、海洋、水文、地震、工程地质、古人类、考古、博物馆等晚第四纪各有关学科的工作者,尤其是野外工作人员,以及有关高等院校师生参考。

中国 ^{14}C 年代学研究

主 编 仇士华

副主编 陈铁梅 蔡莲珍

责任编辑 谢洪源

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1990年12月第 一 版 开本:787×1092 1/16

1990年12月第一次印刷 印张:23 1/2 插页:2

印数:001—800 字数:542 000

ISBN 7-03-001821-4/P·355

定价:22.20 元

序

早在 50 年代,国外 ^{14}C 测定年代方法取得成功而震动了整个考古学界与地质学界。但当时原子能的和平利用在我国还是一片空白。1959 年中国社会科学院考古研究所在夏鼐教授的领导下,专调两人开始筹建 ^{14}C 实验室,我在中国科学院地质研究所也拟着手筹建。那时技术力量薄弱,条件非常困难,因此我同夏鼐教授商量决定两个所协作共同筹建。经过工作人员的共同努力,从研制探测器和利用无线电元件装配测量仪器开始,靠自己的力量建立全部测试设备,终于在 1965 年建成了 ^{14}C 测定年代实验室。经过用已知考古年代样品的测定考核,证明测试技术、设备完全合格,测出的年代数据准确可靠,接着还测定了一批考古年代数据,这使我们感到由衷的高兴。因为这是白手起家,完全依靠自己的力量建成的当时看来是国内相当现代化的实验室。但由于文化大革命而中断,直到 70 年代才得到推广。

近十多年来, ^{14}C 测定年代技术在我国已经相当普及,做出的年代数据已有近万个,这些数据有力地推动了晚第四纪各学科研究工作的发展进程,但也存在不少问题有待解决。中国第四纪研究委员会于 1981 年专门成立了“ ^{14}C 年代学组”来加强联系,协调和促进各实验室之间的学术交流,促进 ^{14}C 年代学与晚第四纪各学科之间的互相渗透,以求更有效地发挥 ^{14}C 测定年代方法的作用,为我国社会主义建设作出更大的贡献。到目前为止,已经召开过四次全国性的 ^{14}C 学术讨论会,并制定了 ^{14}C 年代学研究发展规划, ^{14}C 工作水平在不断提高,应用方面也愈加广阔。高灵敏度加速器质谱技术的成熟,把 ^{14}C 测定年代方法的技术又推进到一个新阶段。由于使用的样品碳量能减少到千分之一,因此必然使取样范围更加扩展,在应用研究方面将会出现新的面貌。目前国内正在筹划开展这方面的工作,我们应当努力尽快赶上国际先进水平。我们地学工作者都应通晓 ^{14}C 测定年代方法的基本原理,这对于野外考察、采集合适的样品和正确应用 ^{14}C 年代数据都是非常重要的。《中国 ^{14}C 年代学研究》是反映我国 ^{14}C 年代学最新发展水平的一本专著,能在近期出版应当说是很及时的。它不但可供从事 ^{14}C 工作的人员参考,而且对于从事应用学科的研究人员和实际工作者,特别是野外工作人员来说,都有重要的参考价值。

刘东生

1989 年 1 月

前 言

我国许多著名科学家都非常重视 ^{14}C 测定年代方法的工作。中国科学院前院长郭沫若和副院长竺可桢都曾亲自过问，夏鼐教授和刘东生教授直接领导建成了我国最早的两个 ^{14}C 实验室，并于 60 年代开始提供年代数据。但由于文化大革命而中断，因此直到 70 年代才得到推广。近十多年来发展很快，已经建成或正在筹建的实验室有五十多个，做出了近万个 ^{14}C 年代数据，取得了许多成果，为晚第四纪各学科研究工作的开展作出了显著的贡献。但 ^{14}C 测定年代方法的工作的开展，相对于许多学科的研究工作和生产的需要来说，还是初步的，远远未能满足需要。因此 1984 年 8 月在承德召开的 ^{14}C 年代学组扩大会议上，中国第四纪研究委员会和科学出版社的同志建议我们及时总结经验，写出一本反映我国 ^{14}C 年代学最新发展水平的专著，以适应我国四化建设的形势发展需要。根据这些建议，我们组织全国从事 ^{14}C 研究工作的科研人员数十人参加编写了这本《中国 ^{14}C 年代学研究》专著。我们认为它比较全面地总结了 ^{14}C 测定年代方法在各学科研究领域中的应用所取得的成就和存在的问题，探讨了解决的方法，提出了今后发展的方向。本书的读者除了从事 ^{14}C 年代学工作的研究人员外，主要还是各有关应用学科的研究人员和实际工作者，特别是野外工作人员，也包括各大专院校有关专业的师生。因此本书的编写过程中，我们从我国的实际情况出发，在强调科学性、专业性的同时，力求写得深入浅出，做到既是总结科研成果，又对应用研究和培养人才起到应有的作用；促进学科间的互相渗透。

因为本书的内容牵涉到许多学科，所以我们尝试由从事 ^{14}C 工作的各实验室研究人员及各有关学科的合作者共同来编写。为了统一认识，1985 年 7 月在北京召开了编写工作会议，经充分讨论，决定将本书取名为《中国 ^{14}C 年代学研究》。全书分为两大篇，共 21 章。第一篇是关于 ^{14}C 测定年代方法的基本原理和实验技术的研究，共六章，分别阐述了 ^{14}C 测定年代方法的基本原理及发展概况、 ^{14}C 样品的采集、制备、测量的实验技术、 ^{14}C 测定年代方法的误差分析和我国的现代碳标准等。第二篇是关于 ^{14}C 测定年代方法在晚第四纪研究中的应用，共安排编写了十五章，牵涉到的方面有：晚第四纪地层 ^{14}C 年代表；冰川与冰缘；盐湖演化；黄土；河湖变迁；泥炭沼泽发育与演替；岩溶；地下水；河口三角洲的演化；海陆变迁与海面变化；地壳运动；工程地质；大气 ^{14}C 比度变化；古脊椎动物与古人类；考古等。当然，工作的开展是不平衡的，某些学科的工作开展较早， ^{14}C 年代数据较多，应用研究比较深入。例如：成千的考古年代数据与考古相结合为史前考古提供了较为完整的年代序列，使不同地区的各种新石器时代文化有了时间关系的框架，使我国的新石器时代考古进入了一个迅速发展的新时期。沿海地区数以千计的 ^{14}C 年代数据以及对它们的分析研究，为建立我国 2×10^4 年来海岸线变迁及海面升降的模式奠定了可靠的基础，在促使这门学科从比较落后的状态跃入国际水平的发展中起了不可忽视的作用。其它学科也都在不同程度上取得了重要成果。

应当声明一点，本书是许多从事 ^{14}C 研究工作的人员合作编写的，虽然事前作了统

一认识,力求促进 ^{14}C 测定年代方法同应用学科之间互相渗透。但毕竟牵涉的学科太多,对于各学科应用研究中的问题和估价等,有时可能仅是写作者自己的看法而已。我们希望各有关学科的研究者从自身的角度提出自己的看法和要求,同全国的 ^{14}C 工作者密切合作,把我国的 ^{14}C 年代学研究工作推向新的水平,在应用中更有效地发挥其作用。本书一定会有不少错误或欠妥的地方,恳切希望读者予以批评和指正。

此项研究获国家社会科学基金资助。

仇士华

1989年1月

目 录

序.....	刘东生(i)
前言.....	仇士华(ii)

第一篇 ^{14}C 测定年代方法的基本原理和实验技术

第一章 ^{14}C 测定年代方法的基本原理及发展概况.....	蔡莲珍(1)
第一节 ^{14}C 测定年代方法的基本原理和方法的建立.....	1
第二节 ^{14}C 测定年代方法及其应用的发展概况.....	8
第三节 ^{14}C 测定年代中各种问题的研究.....	12
第二章 样品的采集.....	蔡莲珍(25)
第一节 样品的采集要求.....	25
第二节 考古样品的采集.....	30
第三节 地质和其它样品的采集.....	32
第三章 样品的化学制备.....	原思训(37)
第一节 样品的前处理.....	37
第二节 测量样品的化学制备.....	44
第四章 样品的测量.....	仇士华(71)
第一节 气体正比计数法.....	71
第二节 液体闪烁计数法.....	76
第三节 ^{14}C 放射性实际测量中的问题.....	84
第四节 加速器质谱计数法.....	89
第五章 ^{14}C 测定年代方法的误差分析.....	陈铁梅(95)
第一节 ^{14}C 测定年代方法的统计误差.....	96
第二节 ^{14}C 测定年代方法的实验误差.....	101
第三节 ^{14}C 测定年代方法基本假设不严格成立所导致的系统误差.....	108
第六章 现代碳标准.....	仇士华(117)
第一节 制定现代碳标准的必要性.....	117
第二节 国际通用现代碳标准概况.....	118
第三节 中国糖碳标准.....	119

第二篇 ^{14}C 测定年代方法在晚第四纪研究中的应用

第七章 晚第四纪地层 ^{14}C 年代学.....	彭贵 孙建中(125)
第一节 前言.....	125
第二节 ^{14}C 年龄测定在新地层学研究中的意义和问题.....	125
第三节 地层划分的原则和依据.....	127
第四节 ^{14}C 年龄地层学的分区讨论.....	129

第五节	^{14}C 年龄地层对比表	144
第八章	^{14}C 测定年代方法在冰川冻土和冰缘现象研究中的应用··· 顾功树 黎兴国(146)	
第一节	冰川冻土样品 ^{14}C 测定年代方法的可行性	146
第二节	^{14}C 测定年代方法在冰川研究中的应用	147
第三节	^{14}C 测定年代方法在冻土研究中的应用	149
第四节	冰川冻土地区 ^{14}C 样品的代表性问题	150
第五节	冰缘现象	151
第九章	^{14}C 测定年代方法与青藏高原盐湖演化的研究	黄麒(159)
第一节	^{14}C 测定年代方法测定盐湖沉积物的年龄	159
第二节	晚更新世以来青藏高原盐湖演化	161
第十章	^{14}C 测定年代方法在黄土研究中的应用	乔玉楼 沈承德(172)
第一节	样品质量和 ^{14}C 年龄的可信度	172
第二节	若干黄土剖面 ^{14}C 年代测定结果	175
第三节	黄土地层年表	180
第十一章	^{14}C 测定年代方法与河湖演化研究	曹琼英 赵希涛(184)
第一节	引言	184
第二节	$1.8 \times 10^4 \text{a}$ 来长江下游河道的变迁	185
第三节	长江下游平原与湖泊的形成与演变	188
第十二章	^{14}C 测定年代方法与泥炭沼泽发育的研究	李汉鼎 冷雪天(195)
第一节	^{14}C 年代与泥炭沼泽发育	195
第二节	中国泥炭发育时间与空间分布规律	201
第三节	泥炭样品的 ^{14}C 年代测定	208
第十三章	洞穴堆积物的 ^{14}C 年代测定与研究	原思训(213)
第一节	洞穴堆积物组成与 ^{14}C 测定年代样品	213
第二节	洞穴堆积物的 ^{14}C 样品年代的可靠性	213
第三节	我国洞穴堆积物的 ^{14}C 样品年代测定与研究	217
第四节	洞外石灰华类沉积物	221
第十四章	地下水中 ^{14}C 同位素研究	黎兴国(223)
第一节	地下水中 ^{14}C 的来源	224
第二节	地下水样的采集与处理	225
第三节	地下水年龄计算与碳酸盐稀释效应校正	226
第四节	^{14}C 在地下水研究中的应用	229
第十五章	^{14}C 测定年代方法与河口三角洲演化	曹 敏 刘苍宇 黄卫凯(236)
第一节	建立三角洲地层层序	236
第二节	恢复三角洲变迁的历史过程	241
第三节	推定三角洲的沉积速率	246
第十六章	海陆变迁与海面变化	赵希涛 张景文(249)
第一节	引言	249
第二节	古岸线与古海面的若干主要标志	250
第三节	海陆变迁	256
第四节	海面变化	267
第五节	结语	272

第十七章	新构造运动中的 ^{14}C 时标研究	彭 贵(274)
第一节	活断层活动的时间尺度和水平位错速率的估算	274
第二节	地壳升降速率的估算	278
第三节	确定古地震的时代界限	280
第四节	问题讨论	283
第十八章	^{14}C 测定年代方法在工程地质中的应用	曹琼英(285)
第一节	^{14}C 年代学在地基勘测建设中的应用	285
第二节	^{14}C 年代学在选定港址中的应用	287
第三节	^{14}C 年代学在水利方面的应用	288
第十九章	大气 ^{14}C 比度(又称大气 ^{14}C 放射性比度)变化的研究	陈铁梅(291)
第一节	大气 ^{14}C 比度随时间变化的实验证据和研究意义	291
第二节	^{14}C 产生率和碳的全球地球化学循环	292
第三节	大气 ^{14}C 比度的自然变化及其原因	299
第四节	人类活动对全球 ^{14}C 比度的影响	303
第二十章	^{14}C 测定年代方法在古脊椎动物与古人类学中的应用	黎兴国(310)
第二十一章	^{14}C 年代学与中国考古学	仇士华 蔡莲珍(324)
第一节	晚期旧石器文化遗址的年代测定	324
第二节	新石器时代诸文化遗址的年代测定	326
第三节	配合夏文化的探索	341
第四节	历史时期的 ^{14}C 年代测定	341
第五节	应用中存在的问题和处理方法以及今后展望	342
参考文献		(345)

第一篇 ^{14}C 测定年代方法的基本原理和实验技术

第一章 ^{14}C 测定年代方法的基本原理及发展概况

第一节 ^{14}C 测定年代方法的基本原理和方法的建立

一、Libby 的研究和 ^{14}C 测定年代方法的建立

20 世纪 40 年代初期,随着 ^{14}C 的发现、宇宙射线、宇宙射线中子和中子核反应的研究,已推断出大气中具备形成自然 ^{14}C 原子的条件,并初步估算了它的自然产率 (Libby, 1946)。 ^{14}C 方法创始人 Libby 参加了上述的部分研究,从中形成了利用放射性碳测定年代的构思,但第二次世界大战期间研究中断。战后,Libby 受聘于芝加哥大学,即投入创建 ^{14}C 测定年代方法的理论探讨和实验测试的研究,开始他对研究目的守口如瓶,直到 1946 年圣诞节晚上才透露出来,不久就引起了有关方面的重视 (Marlowe, 1980)。

从 ^{14}C 的发现到自然 ^{14}C 的实际应用只有十多年时间,中间还因第二次世界大战中断了多年。 Libby 不但早期就参加了研究,而且不断吸收前人的研究成果,从理论推算、实验测定着手,最终创建了 ^{14}C 测定年代方法。

(一) 理论基础研究

在 ^{14}C 测定年代方法普遍应用的今天,人们关心的是精确度的问题,但在当时自然 ^{14}C 是否存在仍在探索的过程中,首先要解决的是建立 ^{14}C 测定年代方法的可能性问题。从理论上推算自然 ^{14}C 放射性值对能否实现 ^{14}C 测定年代是具有指导意义的。而今天重温过去的历史,对了解 ^{14}C 建立的基础很有必要。对于下面要谈到的各种影响 ^{14}C 测定年代方法精确度的问题,以及 ^{14}C 测定年代方法在各学科中的广泛应用都有相当关联。

碳的同位素有: ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C , ^{15}C 等;其中只有 ^{12}C 和 ^{13}C 是稳定同位素,各占 98.892%, 1.108%。 ^{10}C , ^{11}C , ^{15}C 都是人工核反应产物,半衰期很短,分别为 19.151s, 20.34s, 2.46s, 因此不可能在自然界久留。唯有 ^{14}C 的平均寿命有 $8 \times 10^3\text{a}$ 左右,虽与地球的地质年龄相比十分短暂,在古老的含碳岩石中也不可能保存上述形成的自然 ^{14}C ,但在大气中却不能迅速消失,而会存在一定量的 ^{14}C 。假定宇宙射线入射现象已延续几万年,那么大气中 ^{14}C 含量必将达到某种平衡值。

Libby (1946) 利用 Korff 等(1946)计算得到的 ^{14}C 产生率 $0.8 \text{ 个}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$,以及含碳物质的分布和 ^{14}C 半衰期远大于 $1 \times 10^3\text{a}$ 的估计,计算出自然 ^{14}C 放射性约为 $0.2-2 \text{ 次衰变}/(\text{s} \cdot \text{molC})$,认为实验上有可能探测到 ^{14}C 的存在。

1. ^{14}C 产生率和自然 ^{14}C 总量的估计

(1) q 值和 ^{14}C 产生率 根据宇宙射线中子最终被大气物质吸收而形成 ^{14}C 的原

则,若我们欲估计 ^{14}C 产生率,则显然首先要估计宇宙射线中子的产生率。每平方厘米地球表面每秒内产生的宇宙射线中子总数以 q 表示。每克大气每秒产生的中子数是高度的函数,从海平面到大气层顶端,按高度积分可得 q 值[个/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)].

Libby (1955) 估计了 q 值。因热中子数可以用具有镉吸收和无镉吸收的硼探测仪器比较测出,而中子总数和达到热中子范围的中子数比率,理论上可以计算得出, q 值就可以算出来。理论计算中子能量在 $0.4\text{eV}—0.5\text{MeV}$ 时的中子总数应为热中子数的 2.2 倍,但对 0.5MeV 以上中子吸收还应作 7% 校正,因此中子总数应为热中子数的 $2.2 \times 1.07 = 2.36$ 倍。根据 Simpson (1948) 测定的折合到地球单位面积上的热中子通量为 1.1 个/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)。结果 $\bar{q} = 1.1 \times 2.36 = 2.6$ 个/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)。同样 ^{14}C 产生率应大致为 2.6 个/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) (忽略 ^3H 的影响)。Libby (1955) 指出:“这样估计的误差可达 20%”(Libby, 1955; Anderson, 1951)。但 1952 年的另一个估计 q 值为 2.4 个/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) (Ladenburg 等, 1952; Kouts 等, 1952)。

以后, Lingenfelter 等 (1970) 根据最新测定的中子数计算了 1936—1967 年间三个太阳活动周期期间的 q 值。1953—1954 年是太阳活动最小时期, $q = 2.42 \pm 0.48$ 个/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$); 1957—1958 年是太阳活动最大时期, $q = 1.93 \pm 0.39$ 个/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$); 最后一次太阳活动周期是 1955—1964 年, $q = 2.1 \pm 0.4$ 。三值平均得 $\bar{q} = 2.2 \pm 0.4$ 个/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)。

从上述 ^{14}C 产生率的推算,可以看到有许多因素影响它的稳定性。

(2) ^{14}C 年产率和 ^{14}C 总量 有了 q 值就可以计算 ^{14}C 年产率。地球表面积以 $5.1 \times 10^{18} \text{cm}^2$ 计, $\bar{q} = 2.6$ 个/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)。则 ^{14}C 年产率为 $\sim 9.8 \text{kg/a}$ 。如根据 $\bar{q} = 2.4$ 个/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) 计,则 ^{14}C 年产率为 $\sim 9 \text{kg/a}$; $\bar{q} = 2.2$ 个/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)。则 ^{14}C 年产率为 $\sim 8.3 \text{kg/a}$ 。

^{14}C 是放射性同位素,假定几万年来 ^{14}C 形成的条件稳定不变,则 ^{14}C 产生率与衰变率最后必然达到平衡。

以 ^{14}C 衰变常数为 $3.9 \times 10^{-12}/\text{s}$ (按 $5568 \pm 30 \text{a}$ 半衰期)计,可以估计出全球 ^{14}C 总量为 81t , 相当于 365MCi [按 $q = 2.6$ 个/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) 计]。

自然 ^{14}C 只分布于大气和一切与大气处于交换状态的或不久前曾处于交换状态的含碳物质中,这部分碳只占全球含碳总量的千分之一。

(3) ^{14}C 交换储存库 ^{14}C 产生于 $8046.720—9656.064 \text{m}$ 或更高的高空中,初生的 ^{14}C 势必与大气 O_2 结合成 CO_2 而混入原有的大气 CO_2 成分中(占大气成分的 0.03%), 大气是第一个 ^{14}C 交换储存库,而且由此交换扩散到其它储存库中。

植物光合作用吸收大气 CO_2 形成组织,动物直接或间接地都依赖植物而生存,因此,生物界都处于与大气交换状态,都含有 ^{14}C 放射性,是又一个“交换储存库”。

沉积物中埋有动植物遗骸,腐烂发育形成的土壤、淤泥、泥炭等,也由此带有 ^{14}C 放射性。

最大的交换储存库是海洋,海洋不但与空气接触,交换面积大,而且容积也非常大。海水中所含 CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 以及海洋生物、海底沉积物等都带有 ^{14}C 放射性。江、河、湖泊等水域均亦然。

(4) ^{14}C 交换储存库中含碳总量的估计 以上估计了 ^{14}C 年产率, ^{14}C 总量和总放射性,要估计自然碳放射性比度还必须估计 ^{14}C 交换储存库中含碳总量。Libby (1955) 当时作了如下估计。

海水中含碳量占全球的80—90%，对海水中含碳量的估计将直接影响全球含碳总量估算的可靠性。碱度是超过强酸中阴离子的正离子量，需由游离弱酸加以补偿。碳酸是海洋中主要弱酸，以三种形式(H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-})存在，它们之间的比例由pH值决定，因此从海水碱度和pH值，以及碳酸的两个游离常数(K_1, K_2)可以大致估计出海水含无机碳量。

以碱度为2.43mg/L，pH值 ~ 8.0 ， $K_1 = 1.26 \times 10^{-6}$ ， $K_2 = 7.4 \times 10^{-6}$ ，即得总量为26.2mg/L，或7.25g/cm³ (相当全球总量 3.7×10^{19} g)。

海水中溶解少量非生命的有机碳，估计约2mg/L，相当于地球表面的0.59g/cm²。

有生命物质含碳量按光合作用固定碳量估计，陆生植物碳的年固定率为 1.63×10^{16} g或平均3.2mg/cm²，海洋生物碳的估计为30.5mg/cm²，总计33mg/cm²。生物界含碳总量应为年固定率乘以碳原子在生物界生存的平均寿命。取平均寿命为10a，则总量为0.33g/cm²。

大气中碳含量估计约为0.12g/cm²。

因此可得：

海洋碳酸盐	7.25
海洋有机物	0.59
生物界	0.33
大 气	0.12
总 量	8.3g/cm ²

另外，Rubey (1950) 的估计则为：

海洋碳酸盐	6.95
生物界	0.78
大 气	0.125
总 量	7.9g/cm ²

两者估计相差不远，但这些早期的估计由于缺乏可靠的实验测定而均比较粗略，因此误差可达15—20%。目前，通过¹⁴C测定年代方法和其它测试手段以及运用各种模式，各储存库中含碳总量的估算已有较为精确的数值，详见下节和第19章。但总的来说，各种估算大体上相差不大。

2. ¹⁴C混合率和¹⁴C放射性比度(又称¹⁴C比度)

中子强度随高度、纬度而变化(图1-1, 图1-2)，¹⁴C产生于大气高空，然后扩散到各交换储存库中，¹⁴C是否能分布均匀，使全球各不同经纬度、不同高度的各种不同含碳物质的¹⁴C放射性比度相同，则需要考虑¹⁴C混合率问题。

Libby (1955) 认为¹⁴C的平均寿命达 8×10^3 a多，在这期间能在全球循环几次，可以达到充分混合。因为大气气流的混合很快，几年时间可以混匀。生物碳的循环时间估计不超过几十年，深层海水周转时间估计最长不会超过 2×10^3 a。

50—60年代，大气核爆试验产生的中子同样与大气氮进行反应，而产生大量的人工

1) 为了易于比较各库之间的含碳量，我们都统一折合到每平方厘米地球表面上有多少克碳计，即g/cm²或mg/cm²。

^{14}C 原子,它们和自然 ^{12}C 一样参加了自然界碳的交换循环。以这些核爆产生的 ^{14}C 原子作示踪剂,通过各种模式的推算,可以较为精确地得出 ^{14}C 在各储存库中的滞留时间和它们之间的混合速率。结果以图 1-3 形式表示了自然界碳在各储存库中含量(以 g/cm^2 表示), ^{14}C 放射性比度(每克碳的 dpm 值)以及相互间交流量(以每年 10^{15}g 为单位)。图 1-3 中以大气 ^{14}C 放射性比度为 $R_A = 14.1\text{dpm}/\text{gC}$, 大气中含碳量为 $N_A = 670 \times 10^{15}\text{g}$ 。交流量以箭头($\swarrow$)表示方向,括号({})中数值表示年流量,以 10^{15}g/a 为单位, (Damon 等,1978)。相应值详见第 20 章。

根据 ^{14}C 产生率 $2.6\text{个}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$ 和储存库中含碳总量 $8.3\text{g}/\text{cm}^2$, 计算得 ^{14}C 放射性理论值为:

$$2.6 \times 60 / 8.3 = 18.8 \text{ 次衰变}/(\text{min} \cdot \text{gC}) \quad (1-1)$$

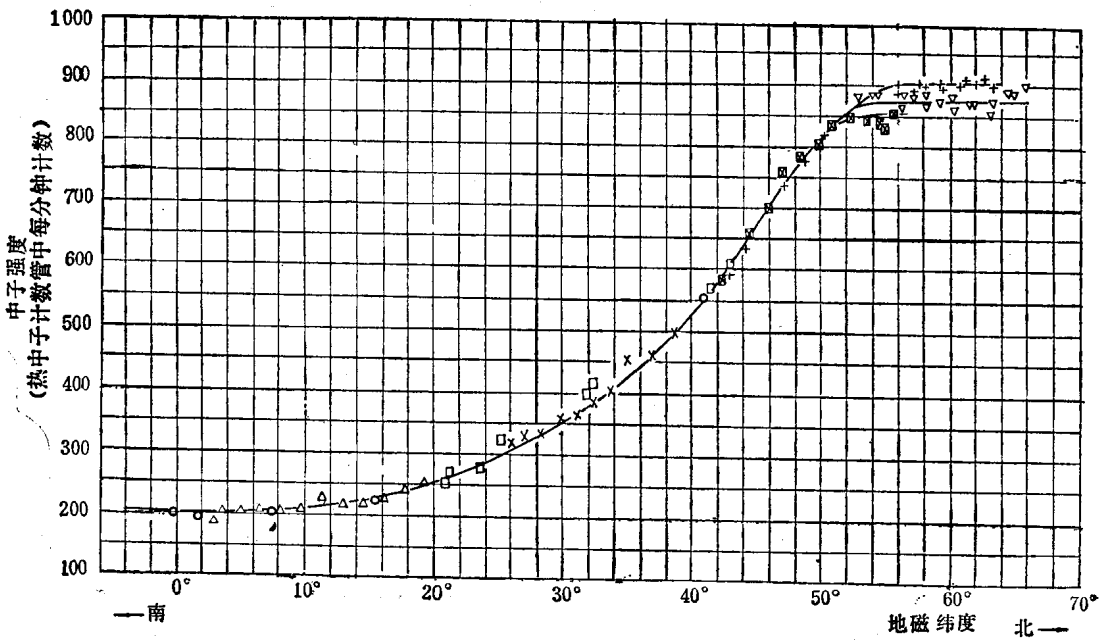


图 1-1 宇宙射线中子强度随纬度的变化曲线[高空 9 144m 处,由 Simpson (1948) 绘制]

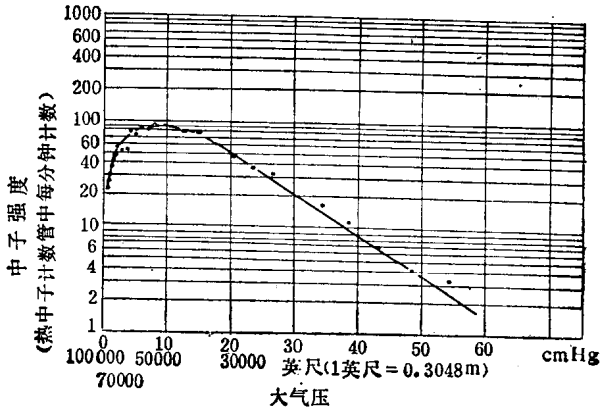


图 1-2 宇宙射线中子强度随高度的变化

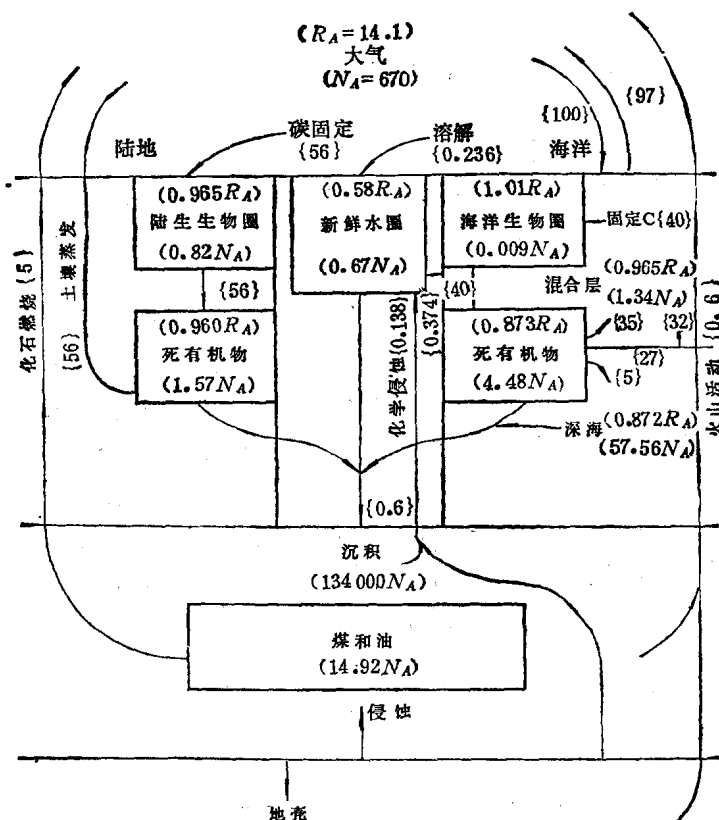


图 1-3 自然界碳的交换循环图 (A. D. 1950 年以前)

各库间交流量单位为 10^{13}g/a 。其估计值来源于: 陆生生物固碳率 (Keeling, 1973); 风化溶蚀速度 (Garrels 等, 1971); 由 ^{14}C 活度估算得到的深海与混合层间碳的交流速率 (Oeschger 等, 1975); 火山活动的喷发率和根据洋底扩展循环率估算出的碳沉积速率 (Damon 等, 1972); 其余库间交换量均根据 Bolin (1970)。质量单位为 10^{13}g , 比度 (R) 单位为 dpm/gC

3. ^{14}C 测定年代的可能性

根据上述处于交换状态的含碳物质, 一旦脱离交换状态, 它的 ^{14}C 放射性不再得到补偿, 只会按衰变规律逐渐降低, 而该物质碳又能一直处于封闭状态 (保持原来的碳原子), 并经过简单处理除去污染物质。那么测出该物质中 ^{14}C 减少的程度, 就可以按 ^{14}C 衰变公式计算年代, 从而推算出考古事件或地质事件的绝对年代。

计算 ^{14}C 年代 (T) 公式如下:

$$T = \tau \ln \frac{A_0}{A} \quad (1-2)$$

式中 A_0 为物质处于交换平衡状态的 ^{14}C 放射性; A 为物质残留的 ^{14}C 放射性; τ 为 ^{14}C 的平均寿命, $\tau = T_{1/2} / \ln 2$, $T_{1/2}$ 为 ^{14}C 半衰期。

^{14}C 半衰期值由实验精确测定, Libby 等 (1949) 建立 ^{14}C 测定年代方法时, ^{14}C 半衰期测定的实验水平不很高, Libby 虽进行了多次测定, 但仍然认为随着实验水平的提高, 可能会获得更为精确的 ^{14}C 半衰期值, 因此当时以假定 ^{14}C 半衰期值已经精确测定作为

^{14}C 年代计算的前提。

A_0 值由 ^{14}C 产生率、 ^{14}C 衰变率、 ^{14}C 交换循环速率和全球交换储存库中含碳量等因素决定，以测定目前处于交换状态物质的 ^{14}C 比度而得到。因此要求假定几万年内影响上述各因素的各种现象(宇宙射线中子强度，储存库容量等)变化都不大，而使处于交换状态物质的 ^{14}C 放射性比度始终保持一致，而且在全世界范围内不同纬度、不同高度地区的各种不同含碳物质的 ^{14}C 放射性的原始水平基本一致， ^{14}C 年代测定才有可能应用于几万年内不同地区的考古或地质样品的鉴定。为此，Libby 等(1949)测定了不同地区的树木和贝壳等样品的 ^{14}C 比度，结果在实验误差范围内符合一致；并且以已知考古年代样品作了最早的检验。但是，Libby 等(1949)根据当时的实际水平明确指出过：“由于根据的粗略，仍有 10% 的不确定性， ^{14}C 测定年代方法的实验误差也较大(5—10%)，随着测量精度提高，原始水平的差异会显示出来。”因而强调了进一步检验这一假定的必要性。

A 值为待测样品现在的 ^{14}C 放射性。因此要求假定样品碳原子能很好保存下来，而且能在清洗过程中分离出污染的碳原子，所测的 ^{14}C 年代才能代表样品的真实年代。Libby (1949) 分析指出，有生命物质的化学行为与死亡后的有巨大差别，原则上可以用简便的化学、物理方法分离样品碳和污染碳。对于处于未封闭状态已有碳原子交换的样品，年代将受到干扰。

因此上述关于 ^{14}C 产生率、 ^{14}C 混合率和碳原子未受污染的假定被称为 ^{14}C 年代测定的三个基本假定。

(二) 自然 ^{14}C 的探测和 ^{14}C 测定年代方法的建立

在 40 年代检出自然 ^{14}C 放射性并不是轻而易举的，Libby 为探测 ^{14}C 放射性的低能低强度 β 射线而走过了一段探索的路程 (Marlowe, 1980)。

1. 自然 ^{14}C 的检出

第二次世界大战期间，Libby 在哥伦比亚大学参加热扩散分离 ^{238}U 和 ^{235}U 的工作，战后从事 ^{14}C 测定研究，他尽管从理论上证实了自然 ^{14}C 的存在，并估算了 ^{14}C 比度，但实际测定仍有困难 (Marlowe, 1980; Berger 等, 1981)。因此想到了当时 Groose 从事的利用热扩散同位素浓缩甲烷 (CH_4) 的方法 (Anderson 等, 1947)。另外，一般甲烷是石油中提炼出来的，没有放射性，必须寻找具有与大气 CO_2 的 ^{14}C 水平相当的物质(称现代碳)。当时巴尔的摩(Baltimore)城的污水处理厂正是处理生活垃圾，生产甲烷的工厂，这种甲烷可以作为现代碳看待。

浓缩实验是在近宾夕法尼亚州费城的马尔库斯湾(Marcus Hook)霍德里(Houdry)实验室的两套热扩散仪器上进行的，一套用于浓缩石油中提炼的甲烷，另一套用于浓缩巴尔的摩城的污水处理厂生产的甲烷。使用 600L 的生物 CH_4 ，得 $^{13}\text{CH}_4$ 占 12% 的甲烷 20 L，然后在高真空系统中纯化后再浓缩到 $^{13}\text{CH}_4$ 占 65—70%。由质谱测定 ^{13}C 值来计算 ^{14}C 被浓缩倍数，同时注意排除过程中可能发生的污染，估计误差可达 20%。所得气体充入 1.9L 带玻璃头圆柱形的黄铜计数管中，在正比区测量。结果列入表 1-1 中 (Anderson 等, 1947)。

结果表明：石油中 CH_4 的总计数率并不随同位素富集而明显增加，生物中 CH_4 的

总计数率则按比例随富集倍数增加,这说明生物中 CH_4 具有 ^{14}C 放射性,而石油中 CH_4 则没有。

表 1-1 石油甲烷和生物甲烷的浓缩效果

样 品	样品编号	浓缩倍数	计数率(包括本底)
石油甲烷	I	1	340.6 ± 1.0
	II	1	342.6 ± 1.0
	III	25	345.8 ± 1.3
生物甲烷	III	1	342.9 ± 2.0
	I	10	348.7 ± 1.3
	VII	32	364 ± 1.5
	VIII	260	562.0 ± 2.9

为检验氚可能引入的干扰,又将富集 260 倍的生物 CH_4 燃烧,转化成 CaCO_3 , 涂在 Libby 设计的屏栅计数管壁上测量,证明是 ^{14}C 而不是 ^3H 放射性。另用铝箔吸收检验也证明是 ^{14}C 放射性。

实测放射性为 10.5 次/(min·gC), 若计入计数效率并考虑到理论值估计中的误差,则两者在数量级上一致。自然 ^{14}C 是检出来了,但这个方法不仅价格昂贵,而且浓缩一个样品需要几个月的时间,然而作为测定年代的日常操作并不现实。因此,1947 年得到的这个结果并不能认为是 ^{14}C 测定年代方法建立的标志,只有在经过一年多仪器改进以后,1949 年发表了年代测定结果才确立了 ^{14}C 测定年代方法。

2. ^{14}C 测定年代方法的建立

建立的 ^{14}C 测定年代方法,必须使 ^{14}C 放射性的日常测定实际可行,而且所得年代可以用其它方法加以证实,检验其可靠性。

就当时的探测水平来看,关键在于降低本底。Libby (1955) 分析了宇宙射线本底成分,认为重金属屏蔽只能消除宇宙射线中低能部分(软成分),本底计数可由 800 次/min 降为 600 次/min。其中宇宙射线中高能粒子(如 μ 介子)是本底的主要来源,必须对样品计数管的本底用反符合计数技术加以消除。采用反符合计数管圈屏蔽以后,本底由 600 次/min 降为 13 次/min,这样与 ^{14}C 放射性水平相当,测定年代才变得切实可行了。

为了检验测定结果的可靠性,第一次用了两个已知考古年代样品,测定合格,从此 ^{14}C 测定年代方法宣告建成 (Libby 等, 1949)。接着又测定了一批已知考古年代埃及样品,充分检验了 ^{14}C 测定年代方法的适用性(图1-4) (Arnold 等, 1949)。图中曲线为理论计算值。已知年代样品测定结果以 ϕ 表示,线条长短表示误差范围。当时使用了 $5720 \pm 47\text{a}$ ^{14}C 半衰期值 (Engerlkemeir 等, 1949)。

在这一阶段工作中, Libby 获得了两方面的支持 (Marlowe, 1980)。首先是测试科研经费的来源,因为 ^{14}C 测定年代方法的基础是核物理,而它的应用却在考古和地质等学科领域,作为探索性研究,开始不容易被人理解,经费只能取自其它研究项目之余。直到 1946 年底透露目标以后,消息逐渐传到了考古界,被卓有见识的维金基金会主持人 Fejos

知悉。他主动向 Libby 提供了科研基金，从而才使仪器得到了改进，测试等工作得以顺利进行。

另一个是检验测定的已知年代样品问题。 ^{14}C 测定年代方法最早是直接应用于考古样

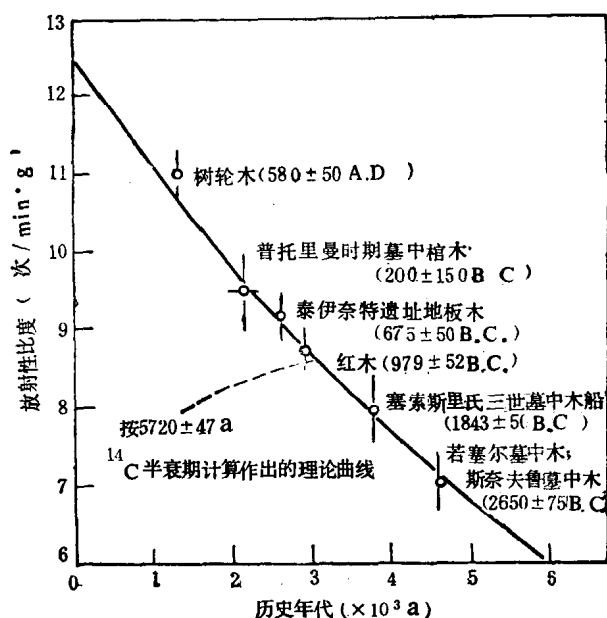


图 1-4 已知年代样品的 ^{14}C 测定

品的断代，但要被广大考古学家所理解也是需要过程的。1946 年底，同 Libby 一起工作了几个月的 Arnold 刚刚明白 Libby 的研究目标，在新年度假时告诉了他的父亲——既是一位律师又是业余考古爱好者。消息传到大都会博物馆，Arnold 尚未度假期满，11 个埃及出土的已知考古年代样品就由馆长 Lansing 寄到了。这使 Arnold 很为难，因为当时正在设法探测自然 ^{14}C ，还未经实验证实是否可行。但 Libby 胸有成竹地收下了样品。第一次测定的两个样品，其中一个就选自这批样品，它们的年代都在 $4.6 \times 10^3 \text{ a}$ 左右。之后，为了测一个 $2 \times 10^3 \text{ a}$ 左右的年代样品，从芝加哥大学一位考古学家那里索取了一个样品，结果反复测定表明是现代的，最后了解到该样品来源并不可靠。这使 Libby 警觉到必须认真挑选已知年代样品来检验测定技术。因此，第二批所测的考古样品都是经过由三位著名考古学家组成的委员会挑选的。

这里需要提到两位最初同 Libby 合作的科学家 Anderson 和 Arnold，他们在建立 ^{14}C 测定年代方法的过程中也完成了许多工作。Anderson 分工负责仪器的改进，而 Arnold 则集中力量测定年代。方法建成之后，他们仍进行了相当长时间的合作研究 (Berger 等, 1981)。

第二节 ^{14}C 测定年代方法及其应用的发展概况

^{14}C 测定年代方法一经宣布就得到应用者们的重视，1949 年发表了数据报告以后，各国竞相筹建 ^{14}C 实验室。新西兰早在 1950 年就开始筹建，美国哥伦比亚大学莱蒙脱地质观测研究所 ^{14}C 实验室、英国剑桥大学 ^{14}C 实验室等都在 1951 年发表了第一批 ^{14}C 数据。迫切的需求有力地推动了 ^{14}C 测定年代方法技术的进一步改善，技术的改进又促使应用范围的不断扩大。

我国 ^{14}C 测定年代方法建成于 60 年代中期，而实际发展则在 70 年代开始。由于起步较晚，因此目前正方兴未艾，应用发展迅速。

^{14}C 测定实验技术的发展、本身问题的研究和应用范围的扩展，大致可以分成四个阶