

Podstawy metody radiowęglowej. Kalibracja radiowęglowej skali czasu.



Wprowadzenie

Chronometria radiowęglowa zajmuje szczególne miejsce wśród licznych odkryć dokonanych w dziedzinie badań jądrowych stosowanych.

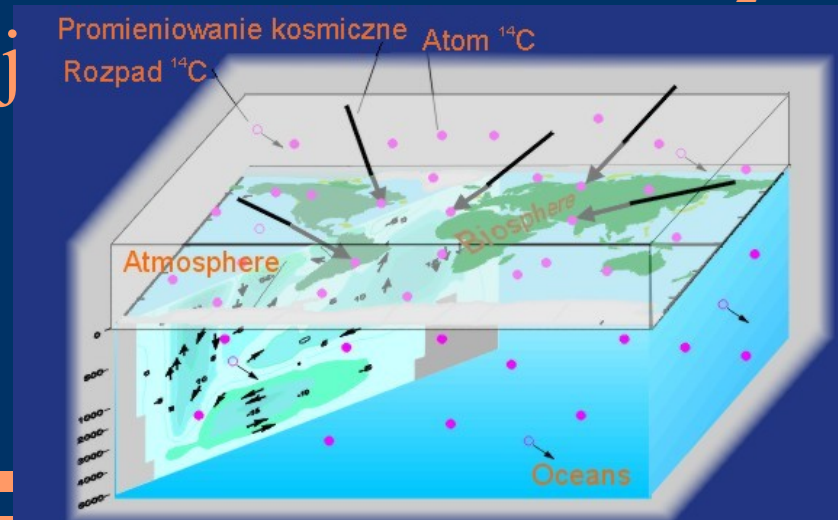
Obecność izotopu ^{14}C została stwierdzona po raz pierwszy w reakcji jądrowej neutronów termicznych z jądrami azotu [$^{14}\text{N} (n,p) ^{14}\text{C}$].

Jednym z kroków na drodze powstawania chronometrii radiowęglowej było udowodnienie równomiernego występowania izotopu ^{14}C w biosferze ziemskiej.



Wartość czasu połowicznego zaniku ^{14}C – $T_{1/2}$ wynosi 5720 ± 30 lat. Jednak przy wyliczaniu dat radiowęglowych stosuje się $T_{1/2} = 5568$ lat; ta wartość stanowi również podstawę definicji konwencjonalnej, radiowęglowej skali czasu.

Naturalną szybkość produkcji radiowęglu w górnych warstwach atmosfery ocenia się na ok $2 \text{ at}/(\text{cm}^2\text{s})$ w odniesieniu do powierzchni Ziemi. To oznacza, że ilość izotopu ^{14}C wchodzącego w skład CO_2 zawartego w atmosferze całej Ziemi wynosi około 60 kg.



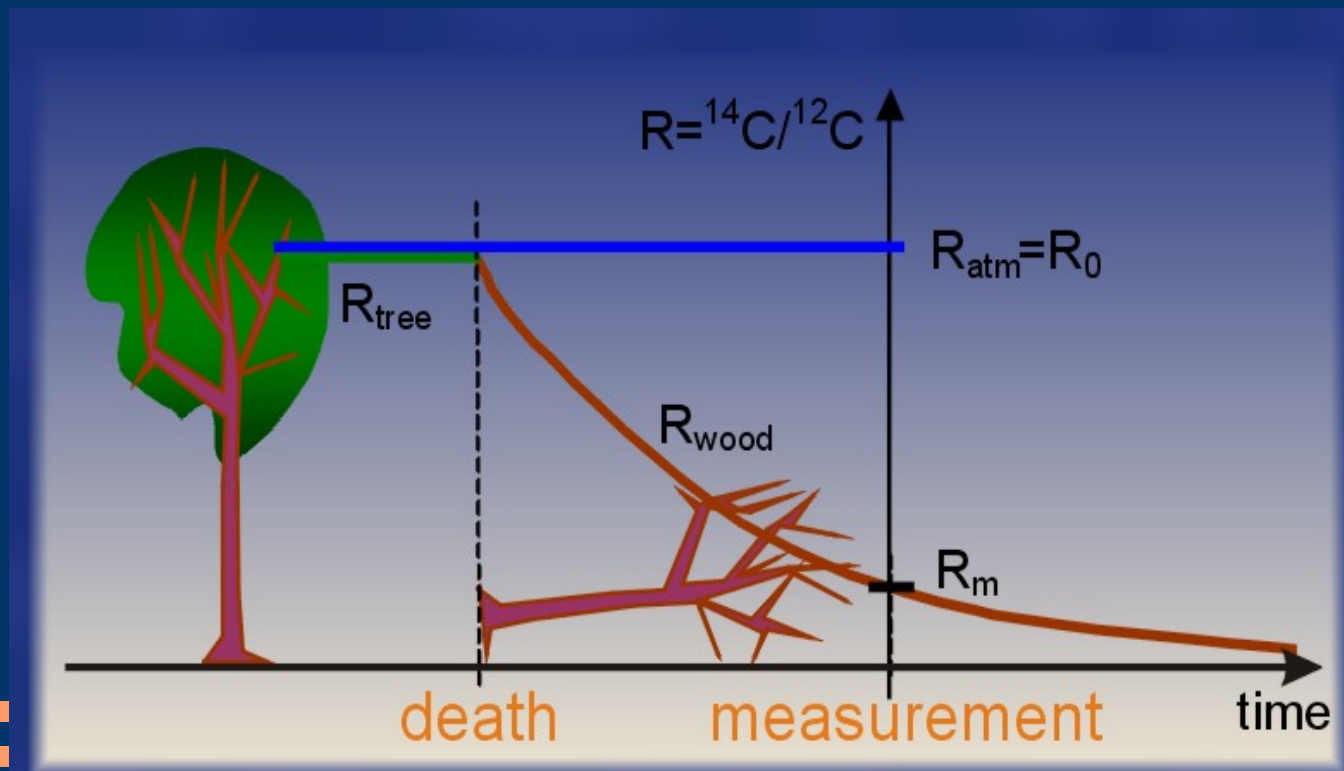
Podstawowe ograniczenia zasięgu i dokładności datowania radiowęglowego:

- niska, naturalna koncentracja izotopu ^{14}C w różnych geosferach, malejąca w czasie,
- mała wartość stałej rozpadu izotopu ^{14}C ($\lambda=2,368 \times 10^{-10} \text{ min}^{-1}$),
- niska wartość energii maksymalnej promieniowania β , wynosząca 156 keV.



Konwencjonalny wiek radiowęglowy datowanej próbki oznaczony jest zwykle skrótami: lat BP, ka BP, ^{14}C BP lub BP. Wiek ten oznacza czas, który upłynął od momentu zaprzestania wymiany węgla pomiędzy materia, z której została wzięta datowana próbka a otoczeniem, do arbitralnie określonej tzw. chwili obecnej, tzn. do roku 1950 AD.

Konwencjonalny wiek radiowęglowy jest określany dzięki porównaniu stosunku $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ w badanej próbce i w standardzie współczesnej biosfery.



Założona, stała wartość koncentracji ^{14}C we współczesnej biosferze (S_0), pozwala wyznaczyć konwencjonalny wiek radiowęglowy (T), gdy znana jest koncentracja radiowęglu w próbce, w chwili obecnej (S), wg wzoru:

$$T = 8033 \ln \frac{S_0}{S}$$

Fracjonowanie izotopów węgla w procesach przyswajania węgla przez organizmy żywe oraz w obiegu geochemicznym w różnych jego rezerwuarach, jak również podczas wymiany międzyrezerwuarowej powoduje, że do zmierzonej wartości koncentracji izotopu ^{14}C (w badanej próbce i we wzorcu) należy wprowadzić poprawkę o wartości $\delta^{13}\text{C}$. Koncentrację radiowęgla z uwzględnieniem tej poprawki wyznacza się wg wzoru:

$$S = S_m \left[1 - 2 \frac{(\delta^{13}\text{C} + 25)}{1000} \right]$$

S_m – zmierzona koncentracja radiowęgla w próbce

Metody pomiaru koncentracji radiowęglu

Do pomiaru koncentracji radiowęglu wykorzystuje się następujące techniki:

- gazowych liczników proporcjonalnych,
- ciekłoscyntylacyjnej spektrometrii promieniowania β ,
- akceleratorowa,



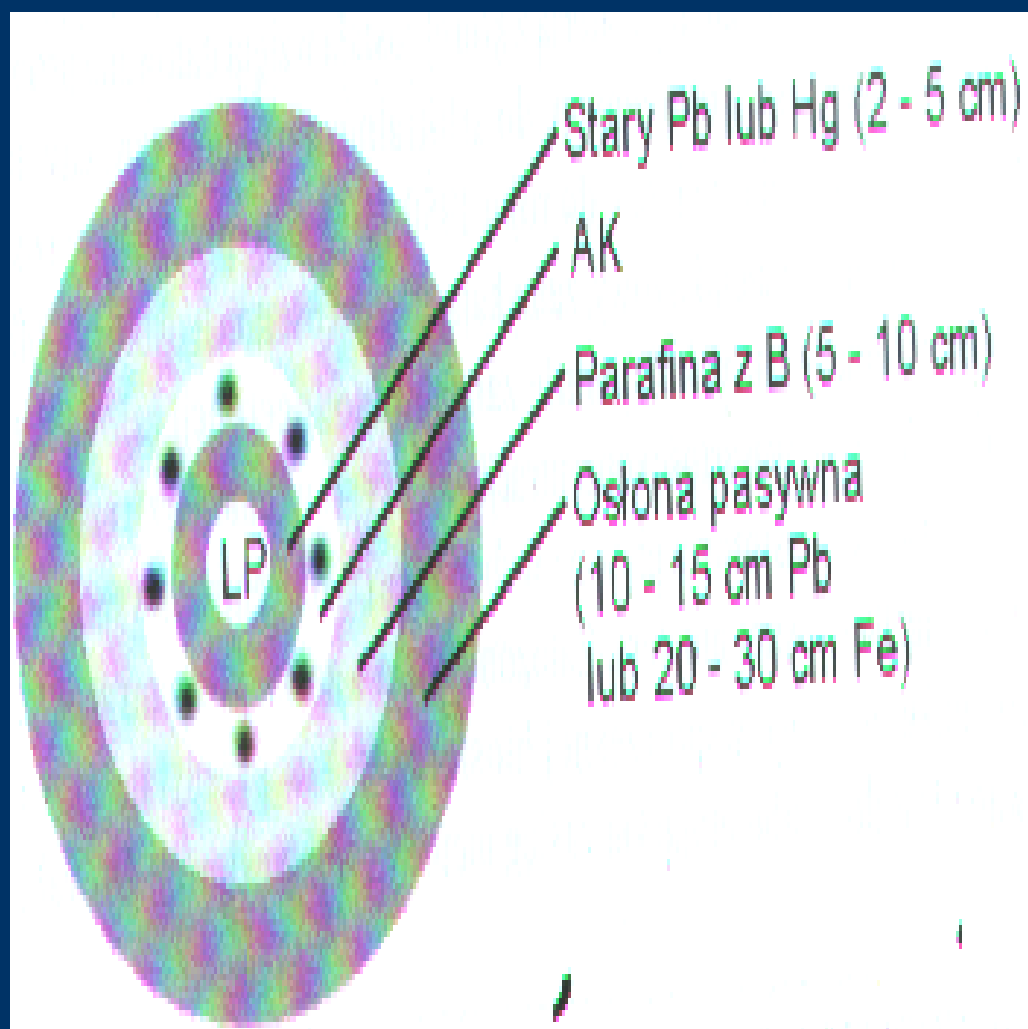
Technika gazowych liczników proporcjonalnych - GPC

Obecnie najczęściej stosuje się liczniki wypełnione dwutlenkiem węgla. Wymagają one gazu roboczego CO₂ o wysokiej czystości.

Nurtem rozwoju techniki liczników proporcjonalnych było dążenie do zwiększenia dokładności pomiarów (kalibracja radiowęglowej skali czasu, datowanie stanowisk archeologicznych) i wydłużenie przedziału czasu objętego datowaniem (nauki przyrodnicze).



Schemat stanowiska GPC



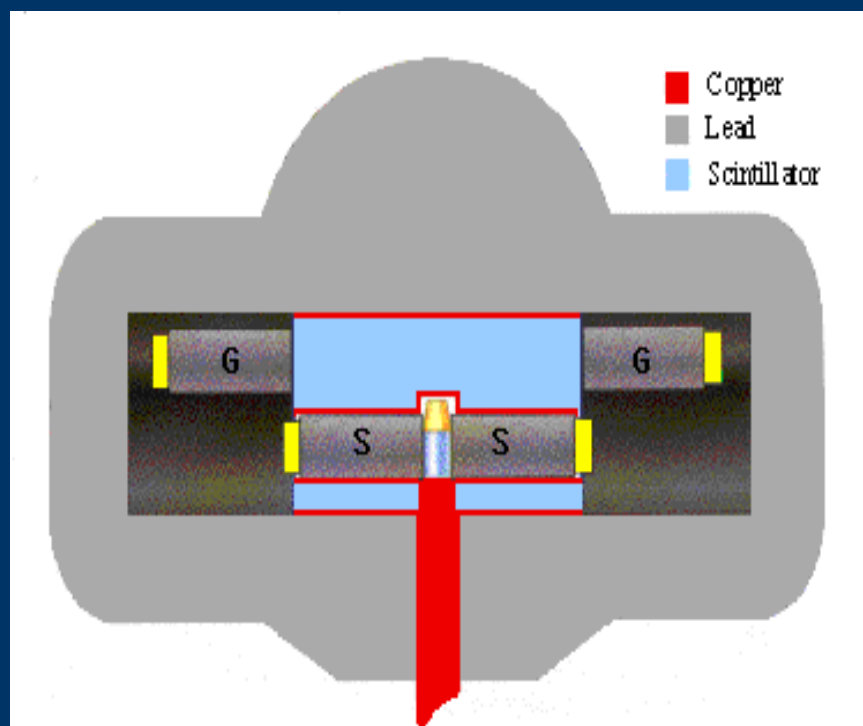
AK- osłona antykoincydencyjna (aktywna, np. liczniki G-M, liczniki proporcjonalne lub scyntylator),
LP- główny licznik proporcjonalny, wypełniony badanym CO_2

Technika ciekłoscyntylacyjnej spektrometrii promieniowania β - LSC

Komercyjne spektrometry scyntylacyjne (np. firmy PACKARD; QUANTULUS) pozwalają uzyskiwać w dziedzinie datowania radiowęglowego rezultaty porównywalne pod względem dokładności i możliwości pomiarowych ze stanowiskami wyposażonymi w liczniki proporcjonalne.



Uproszczony schemat stanowiska QUANTULUS



- Pojemnik z próbką znajduje się na końcu pionowego podnośnika w automatycznym zmieniaczu próbek,
- osłony materiałowe (pasywne) wykonane są ze specjalnie selekcjonowanych materiałów (kadm, miedź, ołów, parafina),
- aktywna osłona antykoincydencyjna - scyntylator,

Technika akceleratorowa - AMS

Technika AMS polega na bezpośrednim zliczaniu atomów ^{14}C .

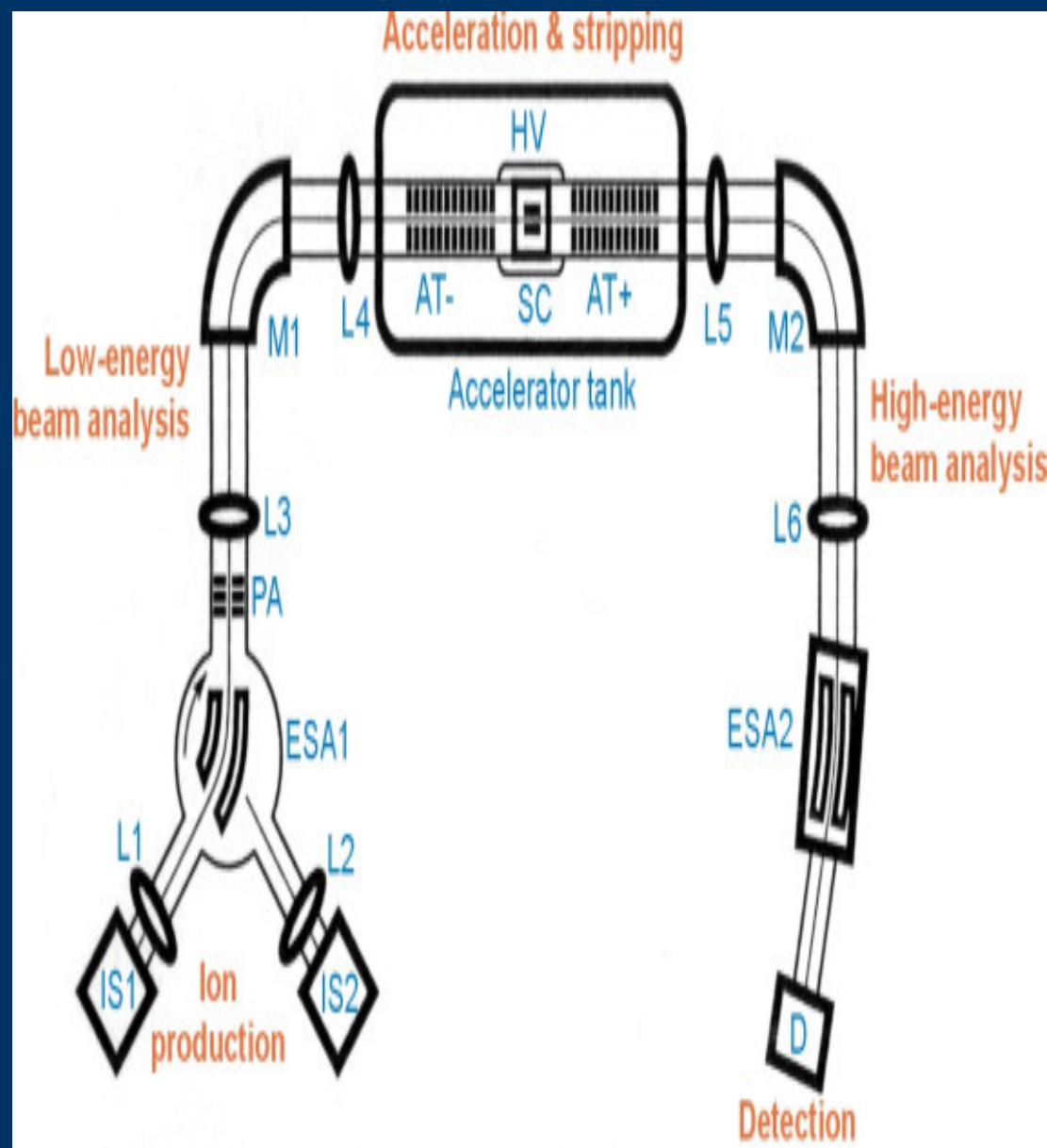
Wyniki stosowania techniki AMS i technik klasycznych są porównywalne. Jednak przewagą techniki AMS są niskie wymagania dotyczące masy próbki (poniżej 1 mg węgla). Kolejną zaletą tej techniki jest wysoka wydajność laboratorium akceleratorowego, określana liczbą analizowanych próbek (teoretycznie od 3 do 5 tys. analiz rocznie).

Jej ograniczeniem jest koszt urządzenia pomiarowego oraz koszt jego eksploatacji.



Urządzenie AMS składa się z kilku głównych części:

- źródło jonów,
- akcelerator liniowy typu tandem,
- spektrometr mas,
- detektor zjonizowanych atomów radiowęglu



Dokładności i zasięgi technik GPC i LSC.

W każdej z tych technik mierzy się tzw. tło (B)-liczba zarejestrowanych sygnałów w przypadku badania próbki, która z punktu widzenia metody radiowęglowej posiada wiek nieskończenie duży. Źródła tła są różne dla poszczególnych technik.

By wyznaczyć wiek należy zmierzyć liczbę sygnałów proporcjonalną do koncentracji radiowęglu w badanej próbce (S) i we wzorcu współczesnej biosfery (S_0).



Wyznaczane wartości koncentracji radiowęglu w próbce i wzorcu obarczone są standardowym błędem laboratoryjnym – ΔT konwencjonalnego wieku radiowęglowego:

$$\Delta T = 8033 \left[\left(\frac{\Delta S}{S} \right)^2 + \left(\frac{\Delta S_0}{S_0} \right)^2 \right]^{1/2}$$

ΔS , ΔS_0 - standardowe błędy pomiaru koncentracji ^{14}C w próbce i wzorcu,

Miarą dokładności pomiaru S_0 przy zadanym czasie pomiaru B (t_B) oraz $S+B$ (t_{S+B}) jest wielkość:

$$\varepsilon^2 = \frac{\frac{S_0 + B}{t_{S+B}} + \frac{B}{t_B}}{S_0^2}$$

Cechą charakterystyczną stanowiska do pomiarów radioaktywności ^{14}C jest wydajność:

$$FCC = \frac{S_0}{1 + \frac{S_0}{B}}$$

FOM – wartość określająca maksymalny mierzony wiek (zasięg datowania):

$$FOM = \frac{S_0}{\sqrt{B}}$$

Przy zadanym czasie pomiaru t i charakterystycznej dla danego stanowiska wartości FOM zasięg datowania wynosi:

$$T_{\max} = 8033 \ln (0,3546 FOM t^{1/2})$$

Zwiększenie wartości FCC oraz FOM (dla GPC lub LSC) można uzyskać wydłużając czas pomiaru t lub używając do badania tej samej próbki kilku (n) identycznych detektorów, o tych samych wartościach S_0/B .

$$FCC = \frac{nS_0}{1 + \frac{S_0}{B}}$$

$$FOM = \sqrt{\frac{n}{B}} S_0$$

Technika GPC

Wartość tła licznika proporcjonalnego można oszacować na podstawie równania:

$$B_{\text{est}} = 0,0081 \times M + 5A \times 10^{-4} \text{ [cpm]}$$

M- masa gazu [g]; A – powierzchnia wewnętrzna licznika [cm²],

Niska wartość B_{est} , przy zadanej geometrii licznika, wskazuje na brak zanieczyszczeń radioaktywnych materiałów konstrukcyjnych.



Błędy laboratoryjne w technikach datowania GPC, LSC i AMS

Wydłużenie czasu pomiaru, zmniejsza wielkość standardowego błędu laboratoryjnego wyznaczanego konwencjonalnego wieku radiowęglowego.

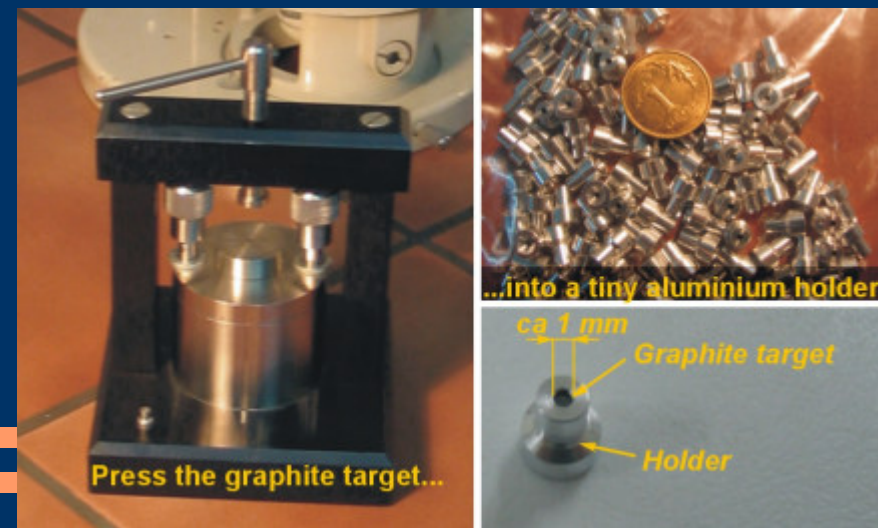
t [min]	L1a, ΔT [lata]	Q1220, ΔT [lata]
1000	50	65
2000	40	50
3000	35	40
4000	30	40
5000	30	35

Porównanie wielkości błędów (stanowisk z Gliwic).

Oszacowania wykonano dla maksymalnej mierzonej koncentracji ^{14}C , stwierdzonej w przypadku próbek współczesnych oraz objętości benzenu - 3 ml.

Wiek próbki także wpływa na wielkość błędu.

W przypadku metody AMS, na końcową wartość błędu laboratoryjnego wpływają poszczególne etapy preparatyki próbek (przetwarzanie próbek na grafit), parametry techniczne akceleratora (właściwości filtrów elektrycznych i magnetycznych spektrometru masowego, szумы elektroniczne oraz zanieczyszczenia w źródle jonów) oraz części spektrometrycznej separującej jony.



Kalibracja radiowęglowej skali czasu

W datowaniu metodą radiowęglową zakłada się, że stężenie izotopu ^{14}C w żyjących organizmach jest stałe, a po obumarciu organizmu maleje zgodnie z prawem rozpadu promieniotwórczego. Określenie czasu jaki upłynął od momentu obumarcia organizmu wymaga porównania stężenia izotopu ^{14}C w badanej próbce i w organizmie w momencie jego obumarcia. W datowaniu radiowęglowym jako wzorca stężenia ^{14}C w momencie obumarcia organizmu używa się próbki tzw. standardu współczesnej biosfery.



Wiek radiowęglowy różni się od wieku rzeczywistego (kalendarzowego), głównie dlatego, że koncentracja radiowęglu w atmosferycznym CO₂ ulegała w przeszłości zmianom i w momencie obumarcia organizmu mogła być inna niż w standardzie współczesnej biosfery.



Określenie zależności między wiekiem radiowęglowym a kalendarzowym jest przedmiotem tzw. kalibracji radiowęglowej skali czasu. Znajomość tej zależności (krzywej kalibracyjnej) pozwala na kalibrowanie wieku radiowęglowego dowolnej próbki. Otrzymany w efekcie tzw. wiek kalibrowany jest najlepszym przybliżeniem kalendarzowego wieku próbki. Krzywą kalibracyjną można odtworzyć datując metodą ^{14}C próbki o znanym wieku kalendarzowym.



Bezpośrednio kalibracja odnosi się do szczątków organizmów, które w przeszłości czerpały węgiel z atmosferycznego CO₂. Wykorzystanie w odtworzeniu krzywej kalibracyjnej lub kalibrowanie innych szczątków wymaga najpierw wzięcia poprawki na to, że czerpały one węgiel ze środowiska, w którym koncentracja radiowęglą była inna niż w atmosferze. Poprawka ta jest dość dobrze określona dla organizmów żyjących w powierzchniowych wodach oceanów na szerokościach geograficznych mniejszych od 50°, ale dla wielu typów próbek (organizmy i osady jeziorne, osady węglanowe, organizmy z głębin oceanów) jest ona często bardzo słabo znana.



W kalibracji radiowęglowej skali czasu wykorzystywane są: drewno datowane metoda dendrochronologiczną, korale datowane metodą uranowo-torową oraz określone szczątki organiczne znajdujące w osadach datowanych metoda warwową.

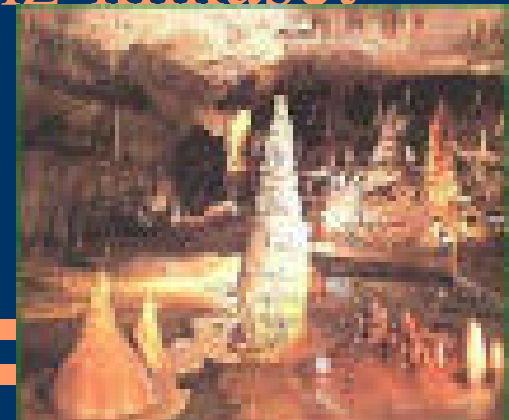


Najdokładniejsze dane kalibracyjne uzyskano przy wykorzystaniu drewna (dąb i sosna). Charakterystyczna zmienność grubości kolejnych słoii w pniu każdego drzewa pozwala na datowanie słoii metodą dendochronologiczną z dokładnością do jednego roku. Bezwzględne wydatowanie dendochronologiczne każdego pnia drzewa obumarłego w przeszłości wymaga posiadania skali dendochronologicznej otrzymanej w wyniku przeanalizowania bardzo wielu pni drzew, których okresy wzrostu pokrywają w sposób ciągły przedział czasu aż do współczesności.



Krzywa kalibracyjna jednoznacznie pokazuje wzrost różnicy między wiekiem radiowęglowym a kalendarzowym dla coraz starszych próbek. Różnica ta, dla próbek z początku holocenu, wynosi ponad 1000 lat.

Charakterystyczną cechą krzywej kalibracyjnej jest występowanie plateau- kilkusetletnich okresów, w których wiek radiowęglowy niemal się nie zmieniał. Datowanie radiowęglowe jednej próbki z okresu plateau nie pozwala na określenie wieku kalendarzowego z błędem mniejszym niż kilkaset lat.



Dane kalibracyjne dla okresów nie objętych chronologiami dębów i sosen uzyskano dzięki datowaniom koralu. Wiek kalendarzowy próbek koralu był wyznaczany metodą uranowo-torową, z dokładnością lepszą niż 100 lat, dzięki zastosowaniu spektrometrii masowej.

Dane uzyskane dla koralu wskazują na dalszy wzrost różnicy między wiekiem kalendarzowym a radiowęglowym dla coraz starszych próbek, aż do około 5 tys. lat.



Do wyznaczenia krzywej kalibracyjnej wykorzystuje się coraz większą liczbę danych, uzyskanych w różnych laboratoriach, dla próbek różnych typów, pochodzących z różnych obszarów i środowisk. Pozwala to krytycznie oceniać wiarygodność poszczególnych danych i wskazywać wyniki nieprawne.

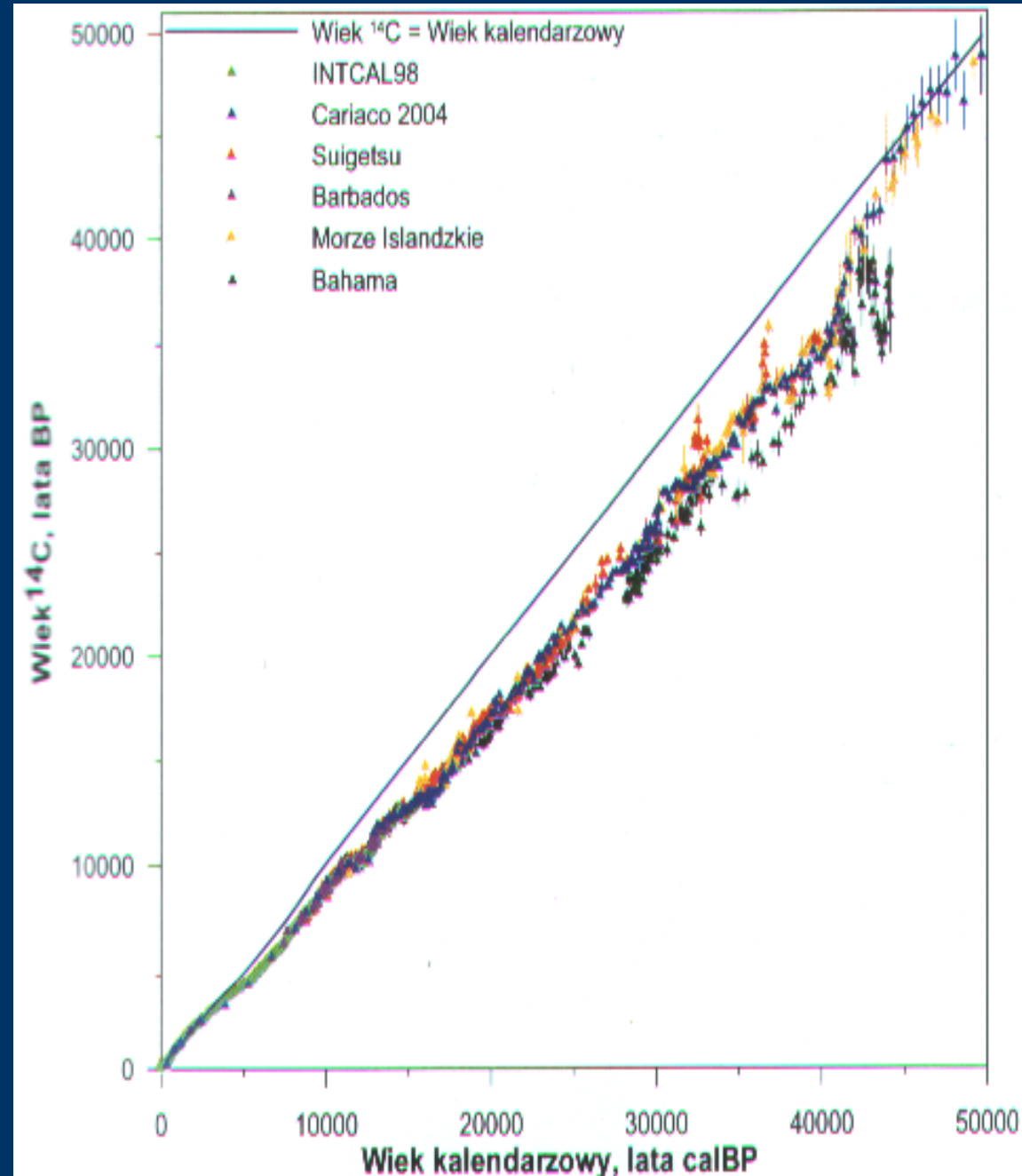
Tylko wyniki w pełni zgodne między sobą są wykorzystywane w oficjalnych zestawach danych, publikowanych w Zeszytach Kalibracyjnych Radiocarbonu.

Przebieg krzywej kalibracyjnej podlega ciągłym uściśleniom i modyfikacjom w miarę pojawiania się nowych wyników badań.

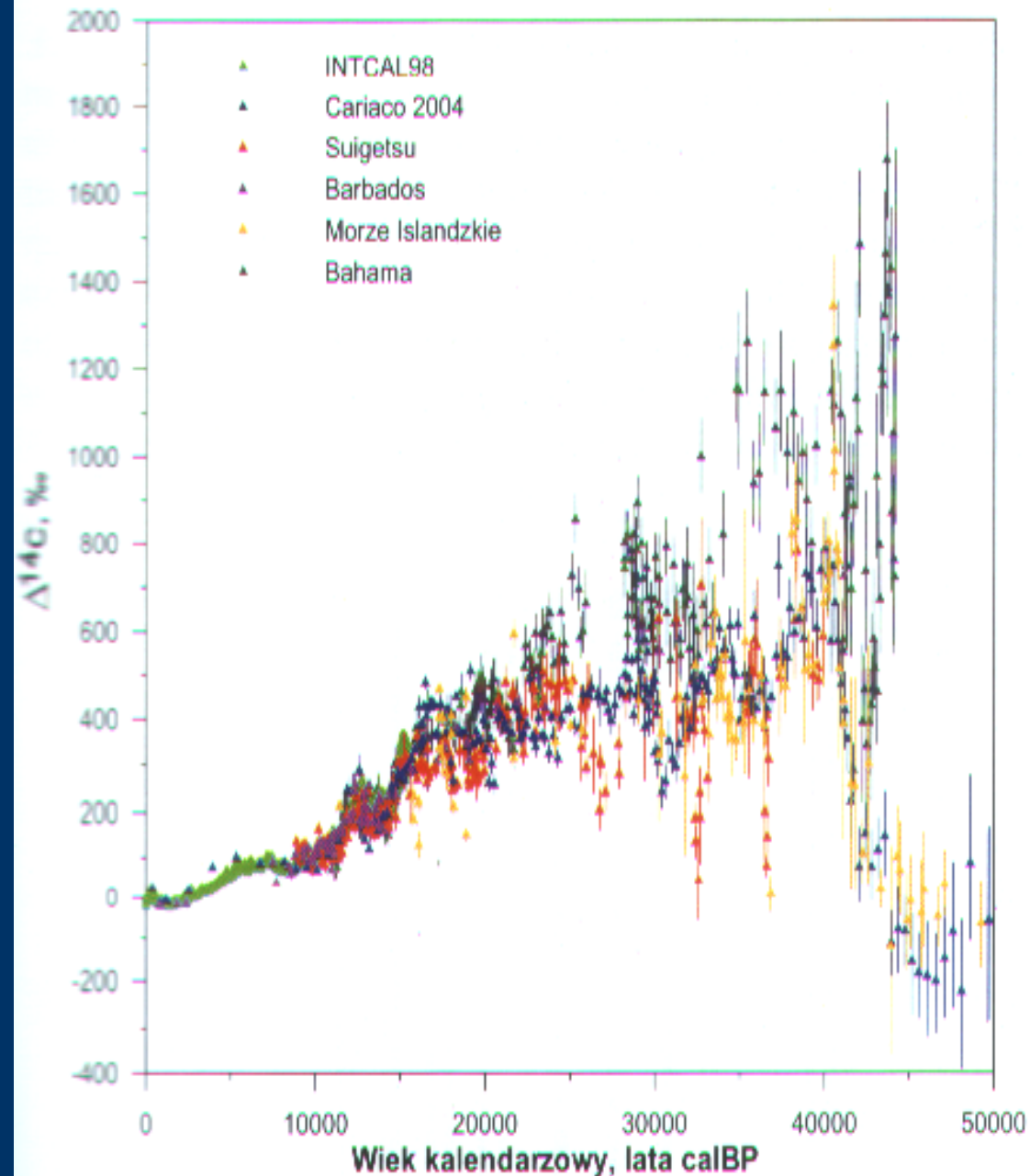


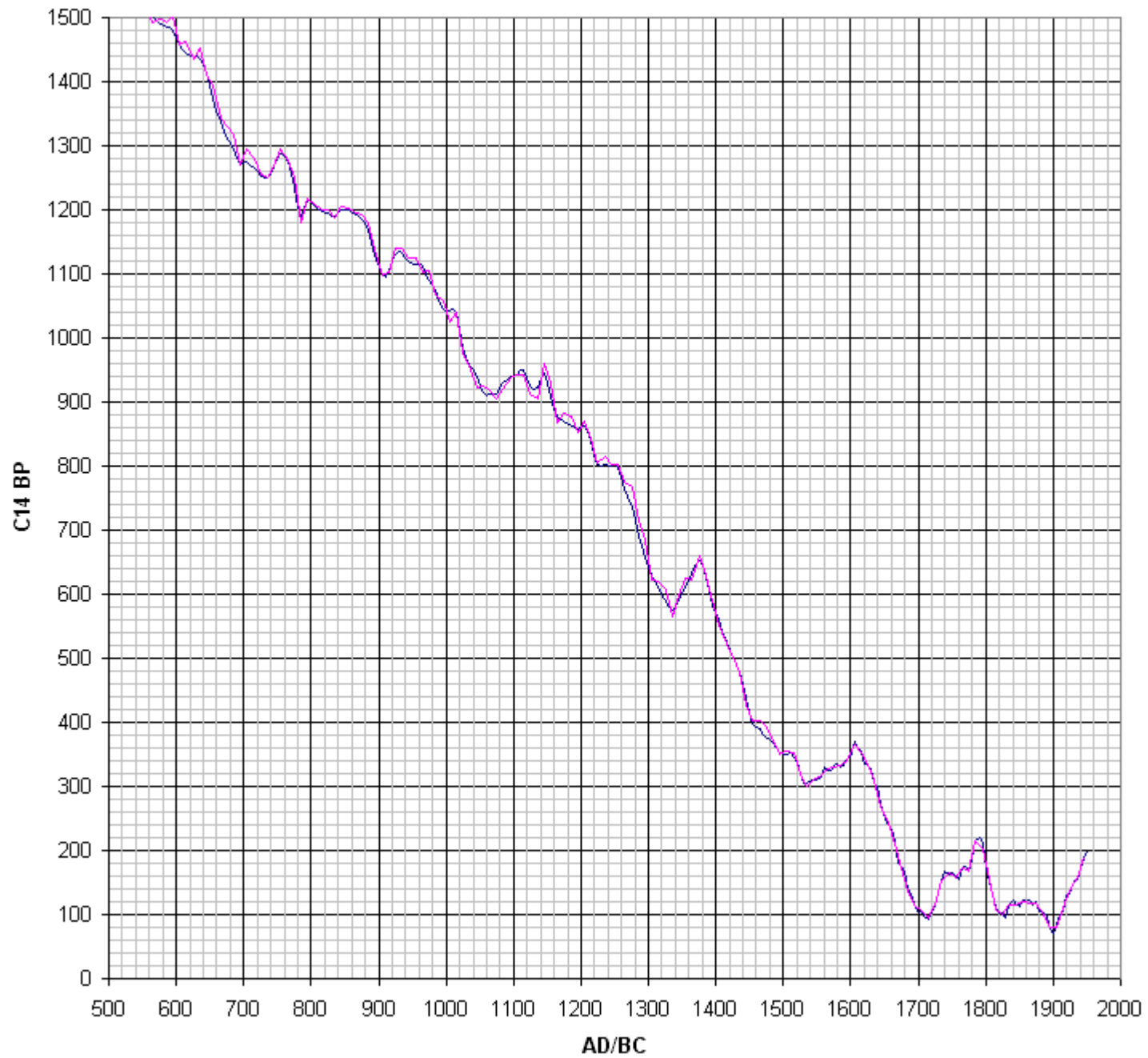
Zależność wieku radiowęglowego od wieku kalendarzowego na podstawie różnych źródeł.

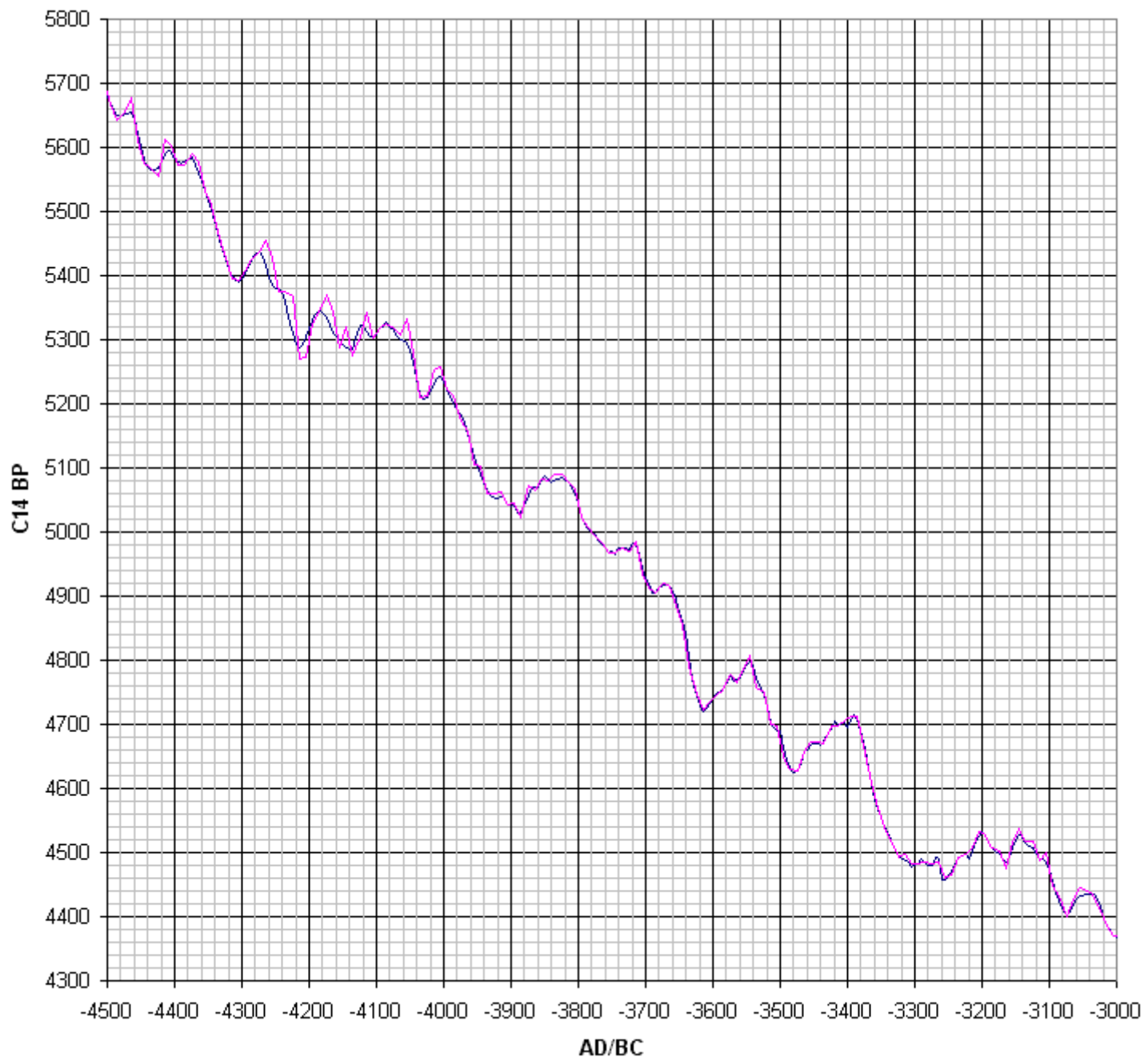
INTCAL98 – krzywa kalibracyjna z 1998 roku na podstawie datowania dendochronologicznego i pomiarów ^{14}C w przyrostach dębów i sosen, koralu datowanych metodą uranowo-torową oraz wcześniejszych pomiarów ^{14}C w rocznie laminowanych osadach morskich.

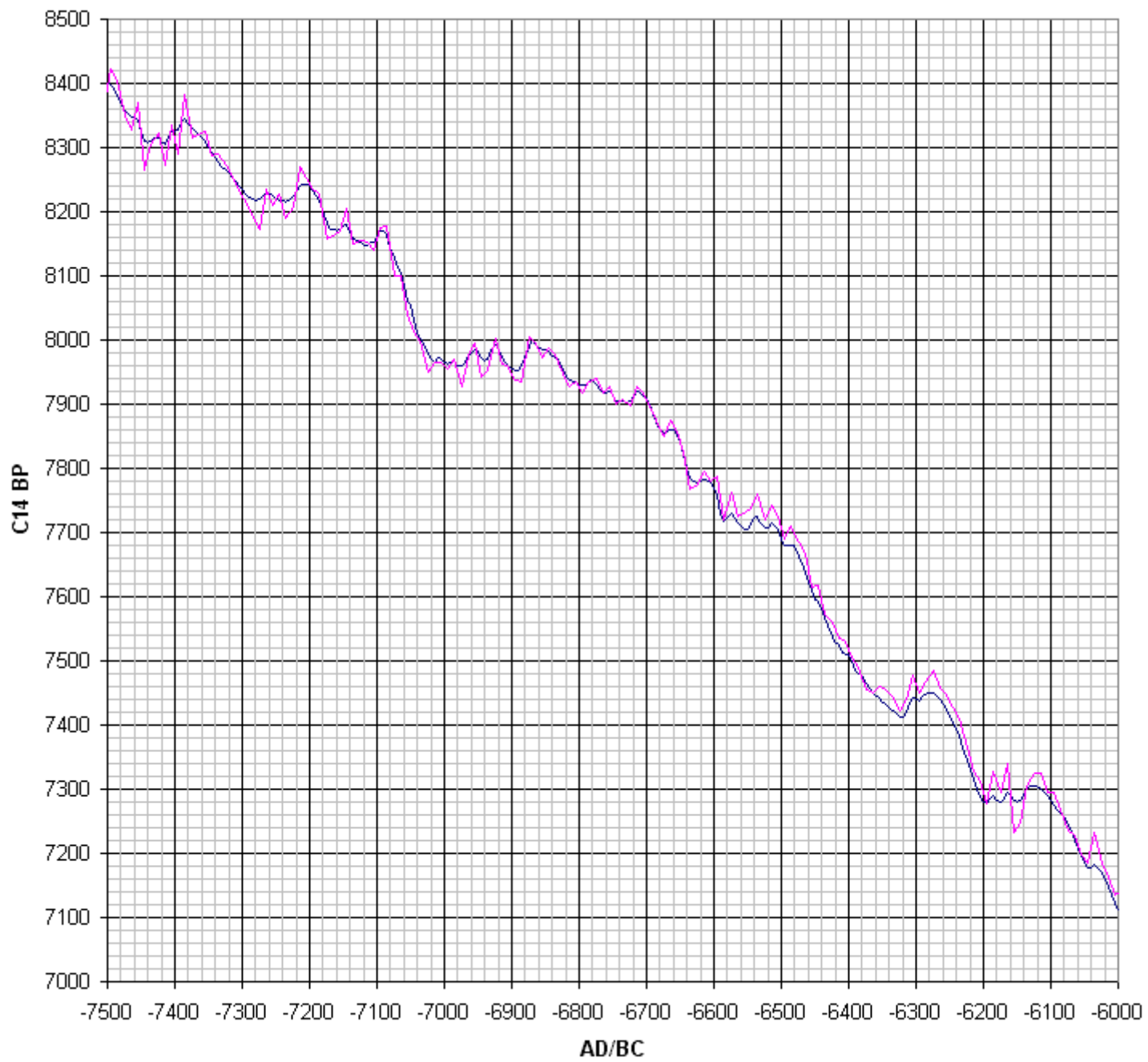


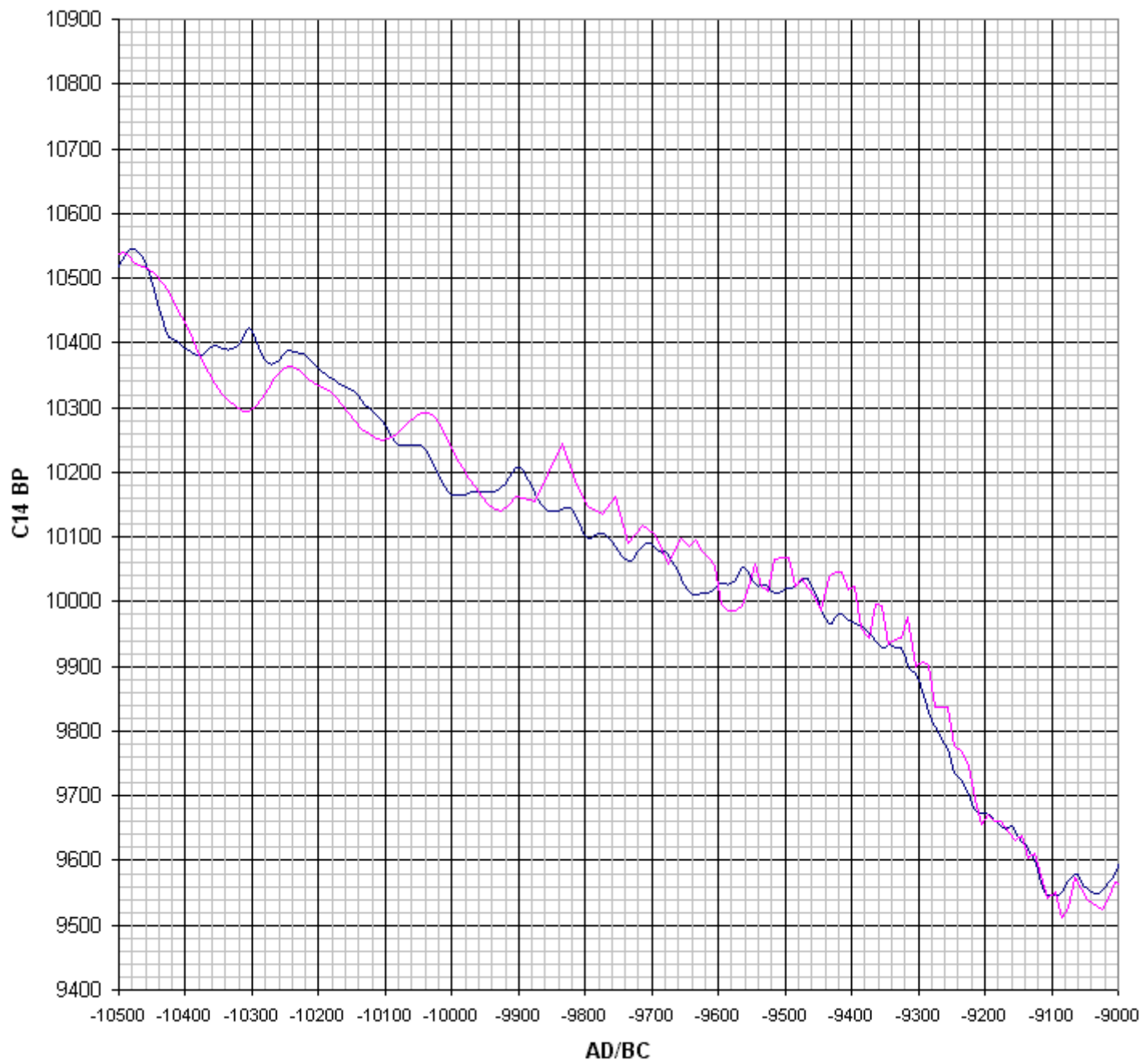
Względne naturalne zmiany koncentracji izotopu ^{14}C w atmosferze wynikające ze zmienności szybkości jego produkcji i zmian obiegu węgla w przyrodzie.

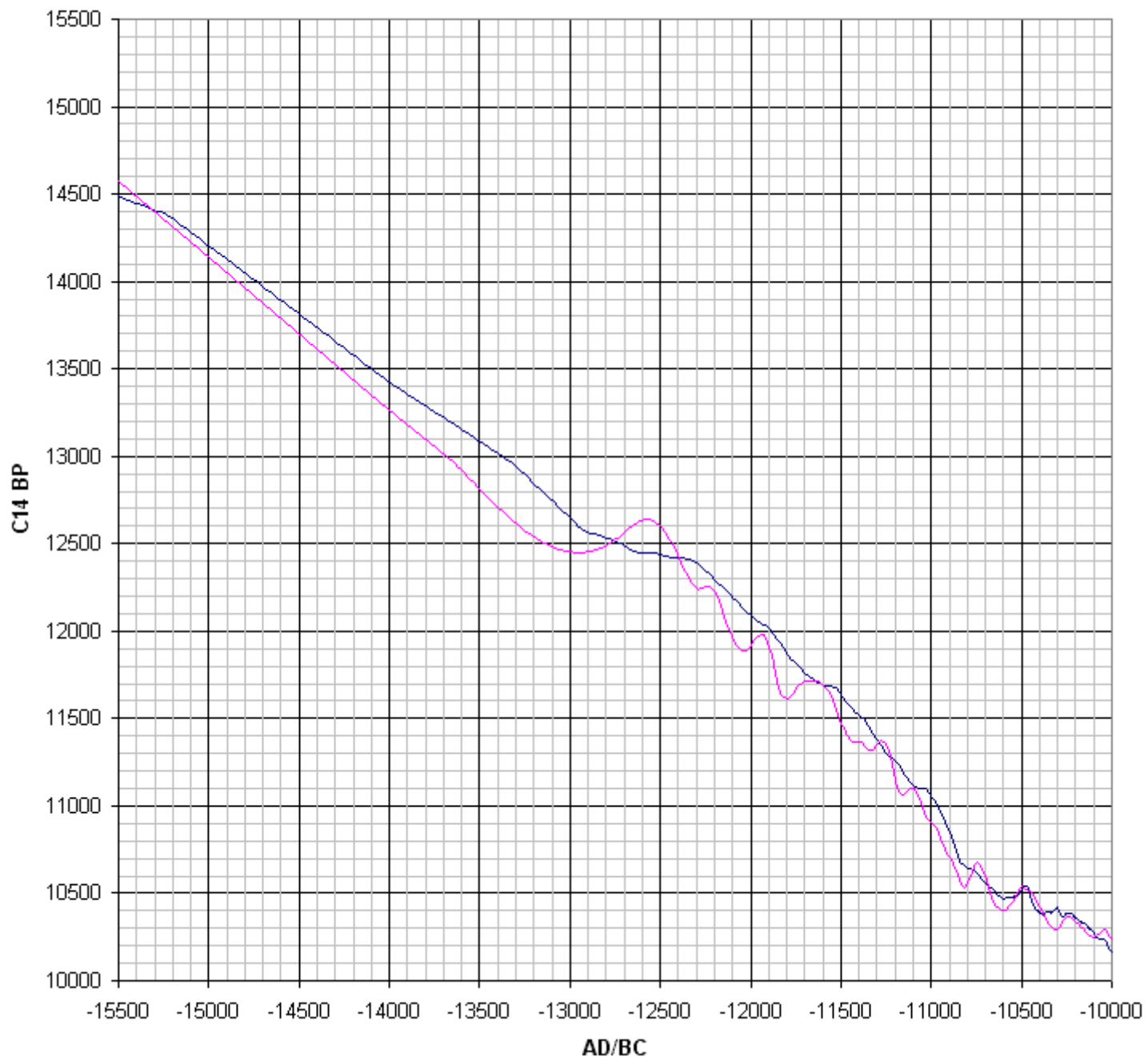


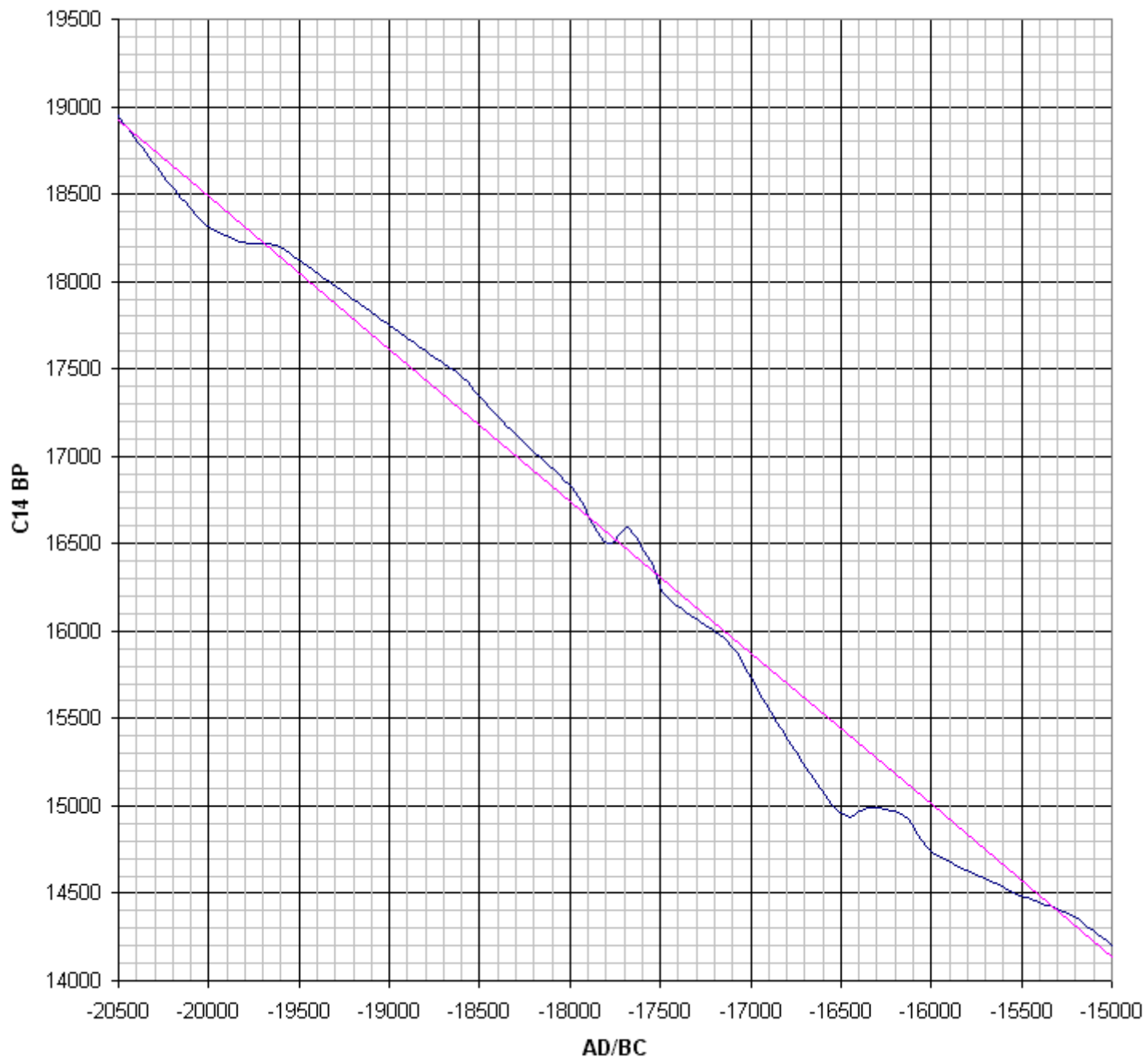


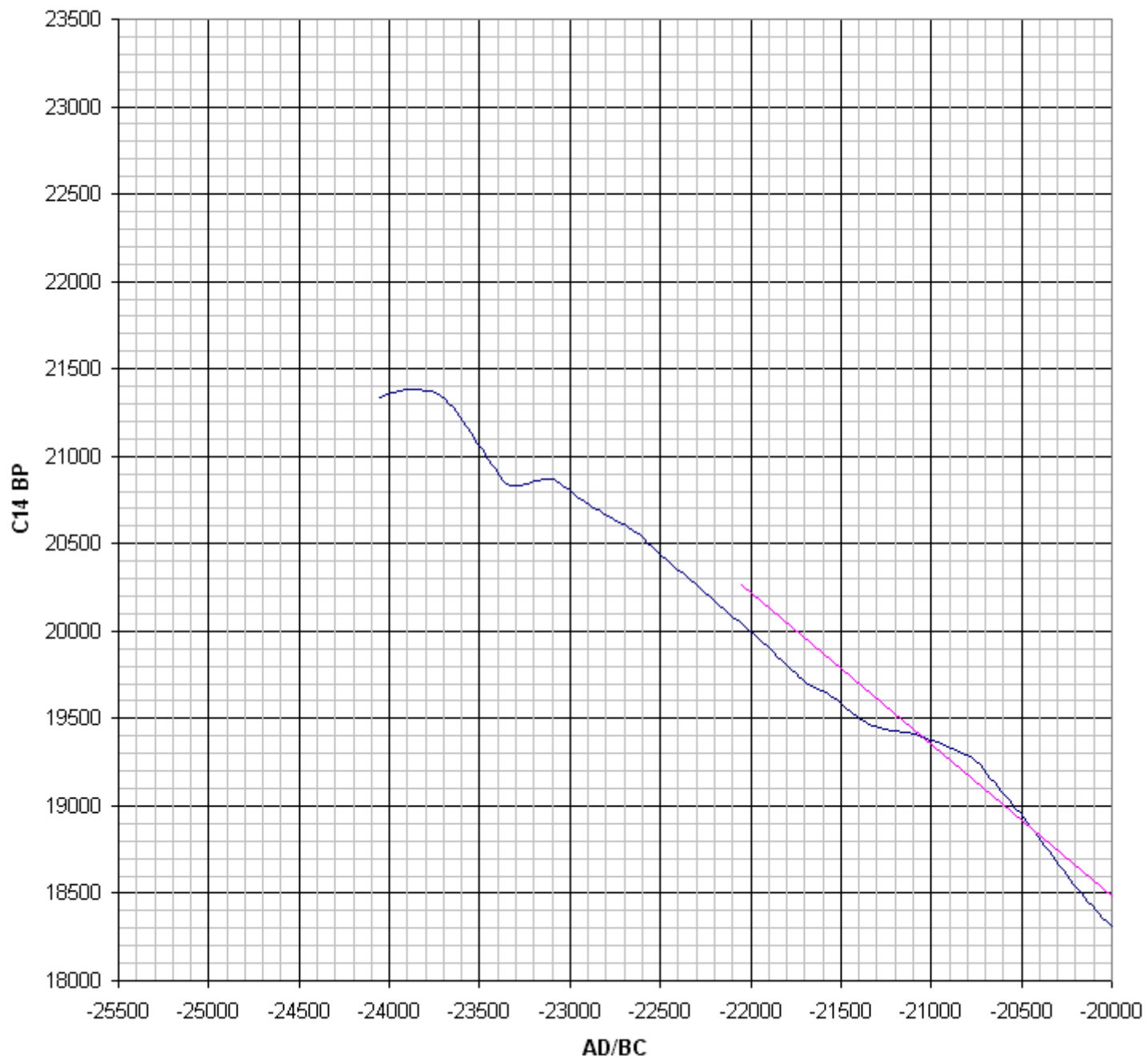












Koniec