

Радиоуглеродный метод.

Метод основан на выделении углерода из углеродсодержащих веществ и измерении одного из изотопов, масса ядра которого 14 а.е., – **14-С**.

Что такое изотопы?

Это элементы с одним и тем же зарядом ядра, но с разными атомными весами. Т.е. число протонов (заряд ядра +1, масса 1 а.е.) – одно и то же, но число нейтронов (заряд – отсутствует, масса – 1 а.е.) – разное.

Так, в природе встречаются три изотопа углерода:

12-С, 13-С, 14-С,

их относительная распространенность в природе соответственно составляет – ***98.9%, 1.1% и $1.18 \times 10^{-4}\%$.***

Изотоп 14-С является радиоактивным (поэтому его называют радиоуглерод), он – бета-излучатель (испускает электроны, бета-частицы) с ***периодом полураспада 5730 лет.***

Пределы датирования 14-С метода – ***от нескольких сотен лет до порядка 50 тыс. лет.***

Существует 3 разновидности β -превращения:

- с излучением **электрона** ${}_{-1}e^0$;
- с излучением **позитрона** ${}_{+1}e^0$;
- путем ***k*-захвата** (**электронного захвата**).

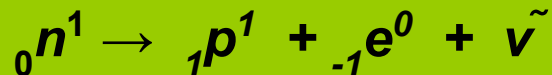
1) β^- -превращение схематически описывается следующим образом:



Этот распад сопровождается испусканием γ -лучей и **антинейтрино** $\bar{\nu}$.

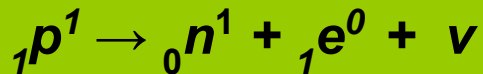
Например: ${}_6 C^{14} \rightarrow {}_7 N^{14} + {}_{-1} e^0 + \bar{\nu} + \gamma$

При этом электроны образуются в результате внутреннего превращения нейтрона в протон – в неустойчивых ядрах с избытком нейтронов.

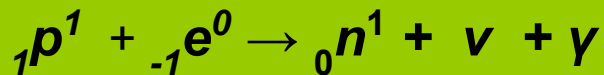


2) β^+ -частицы представляют собой позитроны и обозначаются как ${}_{+1}e^0$

Позитрон образуется в результате внутреннего превращения протона в нейтрон:



3) ***k*-захват** заключается в том, что ядро поглощает из ***k***-оболочки своего атома один электрон. В результате один из протонов превращается в нейтрон, испуская нейтрино:



Радиоуглерод является космогенным изотопом.

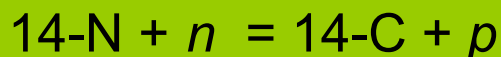
Что это значит?

Источником образования ^{14}C в атмосфере является космическое излучение, или космические лучи, которые бывают первичными и вторичными.

Первичное космическое излучение состоит из галактических и солнечных космических лучей и содержит протоны, альфа-частицы (заряд которых +2, масса – 4 а.е.) и более тяжелые атомы.

Первичное излучение, взаимодействуя с атомами атмосферных газов, приводит к образованию вторичного излучения, состоящего из протонов, нейтронов и других частиц (пи- и к-мезонов, например).

Американец Уиллард Либби еще в 1946 г. обнаружил, что основная часть радиоуглерода образуется по реакции:



- Радиоуглерод, образовавшийся в атмосфере, не может долгое время существовать в атомарном состоянии, он окисляется кислородом до радиоактивной двуокиси углерода ($^{14}\text{CO}_2$), которая смешивается в атмосфере с нерадиоактивной двуокисью углерода и поступает в общий круговорот углерода.

- Поглощение CO_2 из атмосферы растениями в процессе фотосинтеза приводит к тому, что ^{14}C попадает в растительные, а затем в животные ткани, распределяясь по всей биосфере. CO_2 растворяется также в водах океанов, образуя гидрокарбонаты и карбонаты (NaHCO_3 , Na_2CO_3), содержащие ^{14}C .
- Атмосфера, биосфера и гидросфера образуют обменный резервуар, в котором непрерывно происходит круговорот углерода.
- Основные составляющие этого круговорота можно представить следующим образом:
 - 1) поглощение CO_2 из атмосферы путем ассимиляции наземными растениями и выделение его в атмосферу в результате жизнедеятельности растений и животных;
 - 2) накопление органического углерода в почве в виде гумуса и остатков организмов и выделение CO_2 в атмосферу при разложении органического вещества почвы;
 - 3) обмен атмосферного CO_2 с растворенными карбонатами и гидрокарбонатами океана;
 - 4) миграция углерода в гидросфере за счет перемешивания водных масс океанов.
- Таким образом, круговорот радиоуглерода в атмосфере, гидросфере и биосфере приводит к однородному распределению в них ^{14}C . Следует заметить, что самое большое время равномерного распределения ^{14}C определено для глубоководных Антарктических бассейнов – порядка 500 лет. В остальных случаях оно не превышает 10-20 лет.

- **Объекты, пригодные для радиоуглеродного анализа.**

Для датирования по ^{14}C могут быть использованы образцы, содержащие углерод как органического, так и неорганического происхождения:

- 1) древесина;
- 2) торф (живой и погребенный);
- 3) древесный уголь;
- 4) раковины (включая планктонные – фораминиферы, кокколиты, слагающие океанические осадки) и кораллы;
- 5) кости (например, в нашей лаборатории определен возраст мамонта с о. Врангель, который составил порядка 3-3.5 тыс. лет, что существенно изменило существовавшие представления о времени их вымирания – около 10-11 тыс. лет назад).

Теоретические предпосылки метода.

Как и все методы радиохронологии радиоуглеродный анализ основан на ряде предпосылок:

- требование постоянства интенсивности космического излучения в течение датируемого по ^{14}C интервала времени (последние 50-60 тыс. лет);
- требование быстрой и постоянной скорости обмена ^{14}C между атмосферой, гидросферой и биосферой;
- требование отсутствия в датируемом материале более древнего («мертвого» - для океана, озерных осадков) или более молодого углеродсодержащего вещества.

Рассматривая эти предпосылки, мы одновременно поговорим о преимуществах и недостатках метода.

Долгое время первая предпосылка не подвергалась сомнению. Однако, в настоящее время установлено, что ***интенсивность космического излучения во времени все-таки меняется***, приводя к колебаниям уровня концентрации ^{14}C в атмосфере.

Для учета этих изменений были проведены исследования возраста древесных колец (секвойи) методами ^{14}C датирования и дендрохронологии, а полученные результаты были сопоставлены (сравнивались возрасты последовательно от современности до 8 тыс. лет – самые древние секвойи, до 11 т.л. – по калифорнийской сосне и ископаемым сосне и дубу). Аналогичные исследования проводились и по кораллам (использовались расчеты годовых коралловых слоев, неравновесные методы и ^{14}C , но уже до возраста ~ 24 тыс. лет).

Таким образом были получены калибровочные кривые, учитывающие изменения содержания ^{14}C в атмосфере и корректирующие радиоуглеродные возрасты вплоть до 24 тыс. лет. При этом новые скорректированные радиоуглеродные возрасты получили название

«калиброванный возраст» или ***«календарный возраст»***.

Калиброванный возраст в литературе приводится как “Calibrated age, BP”, а календарный возраст как “Calibrated age, AD/BC”. (anno Domini – год века Господня, before Christ – до Рожд. Христова)

- “Calibrated age, BP” означает, что указан скорректированный радиоуглеродный возраст, отсчитанный от современности (от 1950 года), например, 2000+/-100 лет (before presence).
- “Calibrated age, AD/BC” (подразумевается календарный возраст) означает скорректированный возраст, отнесенный к календарю, например, 1700-1820 год нашей эры (1700-1820 AD в иностранной печати) или 1700-1820 год до нашей эры (1700-1820 BC).

Обычно калиброванный (календарный) возраст довольно существенно удревняет радиоуглеродный возраст (но не всегда, иногда и омолаживает для сравнительно молодых образцов до ~2000 лет), и это различие растет с возрастом образцов. Например, радиоугл. возраст равен 930+/-60 лет (14-C age, уг BP – в иностр лит-ре) а калиброванный возраст – 855+/-64 лет (омоложение), календарный возраст - 1031-1159 AD (омоложение , AD – нашей эры).

Другие примеры:

1) 14-C возраст (уг BP) – 3730+/-50 лет, калиброванный возраст (Calibrated age, BP) - 4068+/-81 лет, календарный возраст (Calibrated age, AD/BC) – 2199-2037 BC (до н.э., ошибка в 1 сигму).

Калиброванный возраст (если только лишь он приведен в статье) рассчитывается обычно из календарного возраста следующим образом: $(2199 + 2037)/2 + 1950$ лет = 4068+/-81 лет.

2) 14-C возраст (уг BP) – 10000+/-100 лет, калиброванный возраст (Calibrated age, BP) - 11448+/-188 лет, календарный возраст (Calibrated age, AD/BC) – 9685-9310 BC (до н.э., ошибка в 1 сигму).

3) Калибровка по кораллам. 14-C возраст (уг BP) – 12000+/-100 лет, калиброванный возраст (Calibrated age, BP) - 13970+/-125 лет, календарный возраст (Calibrated age, AD/BC) – 12145-11895 BC (до н.э., ошибка в 1 сигму).

4) Калибровка по кораллам. 14-C возраст (уг BP) – 18000+/-150 лет, калиброванный возраст (Calibrated age, BP) - 21475+/-200 лет, календарный возраст (Calibrated age, AD/BC) – 19725-19325 BC (до н.э., ошибка в 1 сигму).

- Таким образом, имевшийся недостаток метода в значительной мере исправлен.

- О второй предпосылке мы уже говорили, она практически всегда выполняется, т.к. время перемешивания радиоактивного углерода в разных сферах достаточно невелико и укладывается в рамки статистической ошибки определения радиоуглеродного возраста.
- Что касается третьей предпосылки, то, например, для океана, снос «мертвого» (древнего, где уже нет активного углерода) карбоната в осадки приводит к удревнению их возраста. Поэтому необходимо отбирать осадочные колонки в местах, наименее подверженных влиянию континентального сноса и характеризующихся высокой биологической продуктивностью вод (например, в пелагиальных зонах океанов).
- При радиоуглеродном анализе континентальных отложений (торф, гиттия, погребенная почва, озерно-болотные осадки) чаще можно получить омоложенный возраст, чем удревненный. Это связано, например, **(1)** с проникновением в изучаемые слои корешков растений, гуминовых кислот и переотложенного углерода (в последнем случае может происходить и удревнение). В некоторых случаях загрязнение происходит в результате деятельности бактерий.

- Когда образец состоит из хорошо сохранившихся обломков древесины и угля, корешки легко обнаружить и удалить. Труднее их удалять из торфа, растительного детрита и гиттии. Решающее значение для предотвращения загрязнения образцов корнями растений, микроскопическими водорослями, бактериями, грибами имеет правильный отбор образца. При отборе проб из отложений необходим отбор образцов из слоев, находящихся вне зоны распространения корневой системы современной растительности. Минимальная глубина от склона обнажения до точки отбора должно быть не менее 1 метра.

Кроме того, существуют лабораторные методы обнаружения корней современных и вообще более молодых (чем изучаемый слой) растений. Он основан на разделении образца на различные гранулометрические фракции. Крупные корешки и корни или их фрагменты остаются в более крупной фракции. Раздельное датирование одного и того же образца, разделенного на несколько фракций, показывает расхождение или сходимость возрастных данных. Часто более крупная фракция бывает омоложенной.

- Например, исследованные в нашей лаборатории фракции торфа, отобранного с глубины 5 м из 15 м террасы в Республике Коми:
- больше 0.25 мм - 10920+/-200 лет,
меньше 0.25 мм - 12260+/-180 лет.
- Торф из озерных отложений (Литва) – больше 0.25 мм – 20670+/-270 лет,
меньше 0.25 мм – 23380+/-170 лет. Естественно, что больший возраст можно рассматривать как истинный.

- **(2) Вторым основным источником загрязнений органических образцов являются гуминовые кислоты,**

приносимые грунтовыми водами из современных почв.

Эти гуминовые кислоты удаляются из проб с помощью химических методов в лабораторных условиях на стадии предварительной обработки (с помощью разбавленной NaOH) органогенных образцов. При этом удаляются (растворяются) собственно гуминовые кислоты, находящиеся в пробе в свободном состоянии, и растворимые гуматы.

Для растворения и удаления труднорастворимых гуматов Mg, Ca, Fe, Al используется горячая разбавленная соляная кислота.

- Если при датировании образцов радиоуглеродным методом выполняются все три предпосылки, то возраст отложений определяется согласно основному закону радиоактивного распада:

$$A_{\text{образца}} = A_{\text{современного стандарта}} \times e^{-\lambda t}$$

- На результаты, получаемые ^{14}C методом, влияют поступление **радиоуглерода в атмосферу в результате ядерных взрывов**, с одной стороны, и **уменьшение удельной активности ^{14}C в атмосфере вследствие поступления в нее CO_2 , образующегося после сжигания ископаемого топлива (“Эффект Зюсса”)**. Все это учитывается, проводятся мониторинговые исследования, существует международная база данных. Ежегодно все лаборатории мира проходят тестирование для подтверждения своих методических наработок и получаемых возрастных данных.
- **Методика подготовки проб к измерениям.**
- **Методы измерения ^{14}C .** Широкое применение для регистрации ^{14}C находят **пропорциональные счетчики**, наполненные углеродсодержащим газом синтезированным из углерода образца. Карбонатные отложения могут быть обработаны кислотой, при этом выделяется CO_2 , которым и заполняется резервуар. При анализе древесины, торфа и т.д. из образца могут выделяться углекислый газ, метан, этан, ацетилен. Главным недостатком **пропорциональных счетчиков** является большой объем детектора и необходимость применения объемистых защитных систем для подавления фона от космического излучения и от внешней радиоактивности.
- В нашей стране широко используется **сцинтилляционный метод** определения активности ^{14}C . Основной частью сцинтиллятора является синтезированный из образца бензол. Детектором служит жидкостной сцинтиллятор (счетчик) и фотоумножитель.

