

^{14}C 断代的误差分析

高明德

(中国科学院海洋研究所)

^{14}C 断代的误差,是一个十分重要的问题。就手段本身来说, ^{14}C 断代法已是一种成熟的方法。但是,由一些因素造成的误差却影响着 ^{14}C 断代成果的应用,甚至引起人们对方法本身的价值产生怀疑。因此,讨论有关 ^{14}C 断代的误差问题,自然就成为 ^{14}C 断代工作者与使用这些资料的人们最为关心的问题之一。

^{14}C 断代是本底测量。即测量样品中所含天然碳同位素 ^{14}C 的放射性,以判断样品的年代。 ^{14}C 是一种低能 β 辐射核素,通常把样品制成含碳气体用正比计数管计数,或者把样品制成液体苯,用液体闪烁仪测量。由于液闪法是将待测样品制成液体闪烁溶液进行测量的,溶液中能容纳的碳原子比气体法所用气体样品多容纳数倍,因而大大提高其精确度。且由于所用计数样品瓶体积小,遭受宇宙射线轰击的机会少,从而可大大减少屏蔽物质,致使其设备简单,液闪样品制备方法相对简便,又能迅速地得出准确的结果,因而得到了广泛地应用。

用于 ^{14}C 断代的样品多种多样,它们可以是沉积物、木材、木炭、泥炭、生物遗骸或天然水等多种含碳物质。这些样品在其生存期或沉积前,由于参与自然界碳的交换,因而能在体内保持与大气中交换碳相平衡的状态。生物一旦死亡或沉积物沉积以后,就将停止参与自然界的碳交换,放射性物质自然衰变,其放射性比度则按指数规律减少。因此,只要测出样品

碳的放射性比度就可算出样品的准确年代。

但是,往往由于下列因素的影响,致使得出的数据与其真实年代发生偏离。这些因素包括:由于基本假定的缺陷而造成的误差;放射性衰变和测量统计规律的统计误差;实验过程中引起的实验误差;由于样品本身因素引起的误差;半衰期的误差等。

上述误差中,统计误差是由于样品中不稳定放射性物质的不规则衰变而引起的偶然误差,其值已用数字给出。随着测量精度的提高,半衰期的准确性已有所提高,其误差值也有所校正,现在仅就其余三项误差,结合本实验室情况加以探讨。

一、由于基本假定的缺陷而造成的误差

^{14}C 断代法是基于下述的基本假定而建立的。

1. ^{14}C 在大气和海洋中的浓度数万年来是恒定的。参与交换的 ^{14}C 的总量不变,因而可用现代碳的放射性比度代表样品碳停止交换时交换库的放射性比度。

2. ^{14}C 在交换库中分布均匀,不存在地区间的不均一性,即交换循环已处于动态平衡状态。因而生物体的碳同位素的组成与该生物生存时大气或海洋中的碳同位素组成相同。

3. 含碳样品在停止参与交换后处于完全封闭状态,其 ^{14}C 的放射性比度按衰变规律减少,而这种衰变也不随外界环境的变化而改

变。

事实证明这种假定是有缺陷的。

首先, ^{14}C 的浓度就不是恒定的。因为 ^{14}C 的产生是由于大气上层的宇宙射线中的中子轰击大气中的 ^{14}N 而形成的, 因而大气层中的中子数就决定了 ^{14}C 的产率。而宇宙射线中的中子数是受太阳黑子活动和地磁场的变化而影响的。由于太阳黑子和地磁场存在周期性的变动, 致使 ^{14}C 在大气中的浓度也就相应地发生变动 (图 1) [1]。

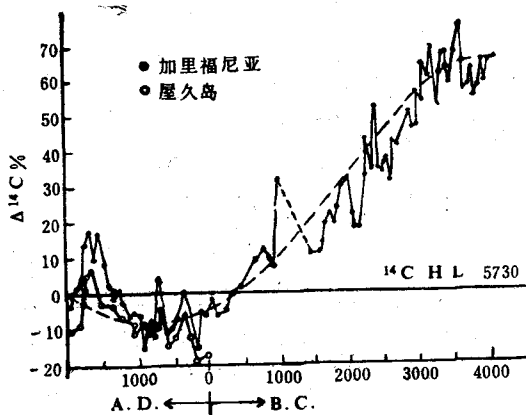


图 1 过去6000年间大气层中 ^{14}C 浓度的变化

Fig. 1 Changes of Carbon-14 density in the earth's atmosphere in the past 6000 years

人类在近百年来由于大量燃烧化石燃料, 致使大气的 CO_2 总量增加 1/4 以上, 而这些增加的 CO_2 是无放射性的 CO_2 , 因而 ^{14}C 浓度下降, 其稀释度可达 1—3.6%。相反, 由于大气层的核试验与核设施的事故, 又使大量放射性同位素进入大气层, 使 ^{14}C 浓度增加, 一般可达 1—5%。而 1954—1964 年间大气层的 ^{14}C 浓度曾上升了 100%。

其次, 碳在各交换库的分布也是不均匀的 (见表 1) [2]。表中示出各交换库中的碳以及 ^{14}C 的分布是不均衡的。由于 ^{14}C 在各交换库中的混合速度不一, 因而其差异就显然是难免的。

外界因素对 ^{14}C 浓度的影响, 通常对大气

表 1 地球上的碳以及 ^{14}C 的分布

Table 1 Distribution of Carbon and Carbon-14 in the earth

碳交换库	含碳量 10^{18}g	^{14}C 的 平衡值	^{14}C 的浓度		^{14}C 的 总量 10^{18} dpm	
			相对值	dpm/g		
大气层	平流层	0.09	1.037	1.037	16.6	1.49
	对流层	0.55	1.037	1.037	15.9	8.74
陆域	生物	0.08	1.000	1.000	15.3	0.12
	腐殖质	-1	1.000	-1.00	-15.3	-15
海洋无机物	混合层	0.7	1.048	1.01	15.5	10.9
	深海	34.7	1.048	0.95	14.5	530
	底质	-0.3	1.051	0.266	4.07	-1.2
海洋有机物	生物	0.008	1.024	0.98	15.0	0.12
	可溶物质	2.7	1.024	-0.8	-12	-32

层是敏感的, 而对海洋深层和洞穴中的地下水的影响则较滞后而不显著。显而易见这必然造成假定的不准确性。

再有, 由于同位素的分馏效应也会使样品 ^{14}C 的含量不同。亦即使生物体的碳同位素组成与其生存环境的组成不同。一般生物体易于吸收 ^{12}C 、 ^{13}C 较轻的碳同位素, 而沉积物中则往往 ^{14}C 含量偏高。致使碳酸盐沉积物中 ^{14}C 含量较大气层高出 1.6%, 而植物体中则较大气层低 3.5%, 进而影响到以腐殖质为主的泥炭层的年代。

二、实验过程中引起的实验误差

这是指实验中由于样品处理操作中和制成的待测样品本身的缺陷而形成的误差。

由于样品处理不合理而造成的误差可达到几千年的量值。产于山东常家庄的近江牡蛎贝壳样品, 分别由中国科学院海洋研究所 (下称本实验室) 和有关单位 ^{14}C 实验室测定, 其结果如表 2。

同一样品造成这样大的差别的原因, 就在于对样品处理与选择的不同。近江牡蛎贝壳呈

表2 近江牡蛎的年代数据

Table 2 Age dates of *Ostrea rivularis*

样品名称	产地	实验室编号	年代	测定单位
近江牡蛎贝壳	山东, 常家庄	XX 1272	10 675±120年	外单位
近江牡蛎贝壳	山东, 常家庄	KH 8609	5820±170年	本实验室

叠瓦状, 每层之间结合不紧密, 层间极易遭受次生污染和混杂泥沙。而这些陆源泥沙又往往混有大量死碳。如用全牡蛎测定极易造成年龄偏老。我们实验时是将样品层层剥开, 选其中心部处理, 进行测定, 结果数值是准确的。从这个例子可以看出, 由于死碳的混入, 使年龄误差偏老4855年。

实验误差有时是由于操作不慎, 造成漏气、真空度降低而造成的。由于真空性能不良, 造成漏气, 会产生副反应。不仅消耗昂贵的实验材料, 而且也极易产生氨气等对苯的合成极有害的气体, 使催化剂中毒, 反应不能进行。苯的产率低, 影响年代的准确性。而漏入的大气CO₂则将直接影响年代数据。此外, 当前后两个实验样品年代相差较大时, 由于真空度不良, 致使系统中残留气体造成污染而形成的误差有时也是很大的。显然, 由于操作不慎或意外事故, 不仅影响成果的准确性, 而且也往往将样品报废。实验中我们就曾遇到一例由于冷阱破坏而险些报废的事件。水解制气产生的乙炔气体被冷冻于冷阱中, 当开始加热转移时, 由于冷阱质量不佳, 底部突然破碎。在样品即将报废的情况下, 我们立即将冷冻的乙炔拿起, 置于另一系统的活冷阱中, 在冷冻的情况下马上抽气, 终于使样品得以保存, 完成了测定工作。

猝灭也是一种实验误差。液闪测定由于是将样品碳制成闪烁溶液而进行测量的。因此, 如果待测样品产生猝灭, 则将使发光或者光传递引起障碍。结果其计数率偏低, 年代偏老。猝灭是通过下述过程而引起最终计数效率减少的: 1. 能量传递时产生能量损失; 2. 从样

品中放出的光子数减少, 或者是光子的一部分在到达光电倍增管以前在溶液中被吸收;

3. 从光电倍增管输出的电子脉冲幅度降低。

由于猝灭物含量不同, 其计数效率变化情况如图2⁽³⁾。

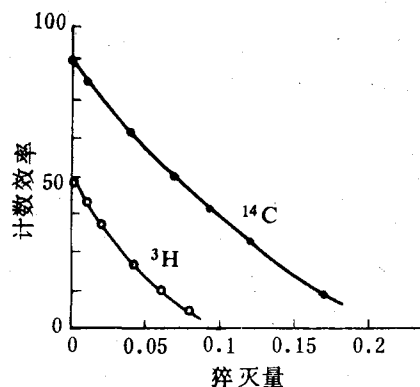
图2 由于猝灭导致¹⁴C计数效率的变化

Fig.2 Efficiency change of carbon-14 dating because of quenching

猝灭通常分以下几种。

一是化学猝灭。这是根据溶液中溶剂与溶质的物质化学特性而决定的, 在溶液发光前引起的现象。

二是色猝灭。溶液中只要存在溶质发光光谱范围内所具有和吸收光谱相重叠的物质, 那么就将产生荧光的一部分被吸收, 而引起色猝灭, 如图3。色猝灭的强度随着颜色的种类及其浓度而变化。色猝灭以黄色、红色为主(图4)。本实验室曾遇到色猝灭。由于锂合成管不锈钢壁部分被腐蚀, 使溶液呈黄色, 因而同一样品用不同二个锂合成管重复实验, 两次测得的数据如表3(其中管I呈黄色, 有色猝灭)。

由于色猝灭是产生于溶质发光以后, 所以造成低于本底的计数。

此外, 还有氧猝灭和浓度猝灭, 前者产生于发光以前, 后者决定于溶液的浓度。但它们对实验影响较小。

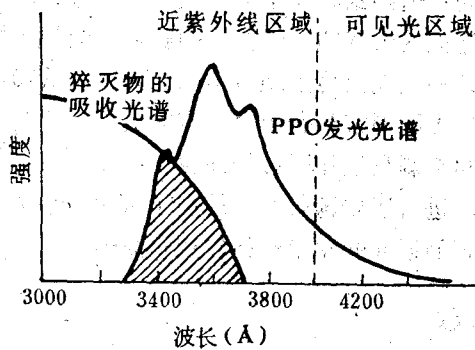


图3 色猝灭

Fig.3 Colour quenching

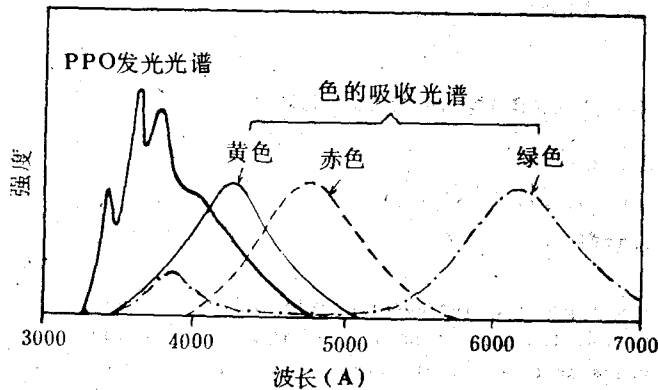


图4 不同着色的猝灭

Fig.4 Quenching of different colours

表3 用两个锂合成管测得的数据

Table 3 Dates of using two Li-reaction piles

实验号	用管 I 测数据	用管 II 测数据
8601	12 900 ± 800年	1440 ± 120年
8602	低于本底	3770 ± 100年
8603	低于本底	5820 ± 170年

三、由于样品本身因素引起的误差

由于样品的代表性差而引起的误差,是一项很重要的误差来源。一切测定工作始于样品的选择,如果样品本身的代表性差,那么在此基础上的测定肯定不能准确。样品的代表性差,可能是不同时的,也可能是由于封闭不

表4 渤海钻孔样品的年代数据

Table 4 Dates of Bohai drilling samples

海域	物质	深度 (m)	年代数据
渤海	淤泥	12.95—13.10	21 089 ± 150年
渤海	淤泥	22.70—22.80	12 022 ± 189年
渤海	淤泥	37.20—37.30	17 663 ± 167年
渤海	淤泥	41.80—41.90	22 970 ± 198年
渤海	淤泥	42.35—42.40	22 425 ± 191年

好,遭受后期污染的缘故。表4给出本实验室测定渤海钻孔样品的年代数据。

表中12.95—13.10m层的数据显然不准,系死碳混入稀释的结果,使年代偏老。当样品脱离碳交换后,由于封闭不好,而被大气 CO_2 或地下水含碳离子交换时其年代将偏年青。这种情况对于暴露的或者置于地下水水面以上的贝壳、姜结核等表现尤为明显。反之,混合死碳的沉积物(如来自黄土高原的黄河输沙,入海后形成的近岸沉积物),其含碳物质的放射性比度将被稀释,年龄将偏老,其影响程度可达到很大的数值,甚至达到5000年以上的数值。据北京大学 ^{14}C 实验室和考古所 ^{14}C 实验室测定桂林石灰岩地区样品结果表明,通过光合作用直接与大气参加碳交换的树木其放射性比度明显变化;而漓江水中的碳酸盐、水中生长的软体动物、水草、岩洞深处生长的石花等其 ^{14}C 比度都不同程度地偏低、最多可达24%,最少也达12%以上。致使年龄值偏老1000—2000年。

四、误差的校正与消除

上述误差中,样品误差可以选择符合实验条件及有代表性的样品来加以消除。如果样品量足够,若能选用几个样品重复测量,分别测定有机碳、无机碳,对于给出准确的样品年代无疑是有好处的。同时延长测量时间,增加测量次数对减少统计误差也是有好处的。而严格操作、改善实验条件将减少实验误差。特别是避免操作污染,保证真空度对减少记忆效应是

有利的。用化学、冷冻、抽空等方法除去杂气对实验结果的准确性有重要作用。高温灼烧则对于消除残留气体和消除由于渗碳作用产生的记忆效应是有效的。对于由于基本假定的不完善而造成的误差,可用树轮校正法进行 ^{14}C 总量变化的校正。

近十余年来曾有多种树轮校正方案,校正

时间可追溯到8580年前。这些校正方案都反映了近似的大气圈 ^{14}C 浓度的长周期变化,但在处理短周期涨落上却有不同。为此,从1979年起,美国国家基金会组织有关实验室,测定了1154个刺果松和巨杉的树轮样品的有关实验数据,进行了专题研究,给出了可用于单个样品校正的近8000年来的树轮校正数据。

参 考 文 献

- [1] 满田伯·木越邦产, 1974。サンゴにつソテの ^{14}C およびイオニウム年代測定。海洋科学6(11): 13-15。
- [2] 日本第四纪学会, 1984。日本第四纪研究。海洋出版社, 第33页。
- [3] 石河宽昭, 1977。液体シンチレーション測定法。南山堂, 45-48。

ERROR ANALYSIS OF THE CARBON-14 DATING

Gao Mingde

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

Abstract

The error of carbon-14 dating has long been a problem for some people who are engaged in this work. It may be statistical or supposed, testing or sample errors. Experiments show that the error may be as much as 4855 years as a result of inappropriate handling of samples, and even much more due to the forming error in colour quenching the contaminated sample.