



加速器质谱¹⁴C 断代[■]

李 坤 郭之虞

(北京大学技术物理系, 北京大学重离子物理研究所 北京 100871)

摘 要 着重介绍加速器质谱计(AMS)¹⁴C 断代方法,北京大学近三年来 AMS ¹⁴C 断代工作,还介绍了夏商周断代工程及其 AMS ¹⁴C 断代工作.

关键词 加速器质谱计(AMS) ¹⁴C 断代 分馏校正 树轮校正 夏商周断代工程

分类号 K854.2

1 引 言

利用宇宙射线产生的放射性同位素¹⁴C 来测定含碳物质的年龄,叫做¹⁴C 断代.最早是 1949 年 3 月,美国 Libby W F 和他的合作者在《Science》上率先公布了他们首次¹⁴C 断代研究结果^[1].天然¹⁴C 是在大气层上部宇宙射线产生的次级中子与大气中¹⁴N 发生¹⁴N (n,p)¹⁴C 核反应的产物.¹⁴C 很快被氧化而成¹⁴CO₂ 并与原大气中的 CO₂ 充分混合后扩散到整个大气层中,再通过与海水中的 CO₂ 交换、植物光合作用和动物对植物中碳的吸收等使自然界水圈、生物圈中都存在¹⁴C.由于¹⁴N 在大气中很丰富,¹⁴C 的产率主要取决于宇宙射线强度.假定在¹⁴C 可测年的时段中宇宙射线强度不变,则¹⁴C 的产率不变,分布于大气圈、水圈、生物圈中的¹⁴C 可以不断地得到补充.另一方面,放射性¹⁴C 又不断地在衰变.这样,使¹⁴C 的浓度在三个储存库中达到动态平衡.一般¹⁴C/C 比值约为 10⁻¹².一旦生物体死亡,则碳交换循环作用停止,¹⁴C 只有衰变,不再增长,因此可根据残留的¹⁴C 来推算有机体死亡后所经历的时间.

最早 Libby 是靠探测¹⁴C 的衰变产物来计测¹⁴C 在样品中的含量.自 1950 年起,该方法的技术及其应用在全世界有了显著的进展.但是 β 计数方法的局限在于必须用大样

品和较长的测量时间.实际上,放射性比活度也可以通过测量样品中放射性同位素与稳定同位素的比值¹⁴C/¹²C 来推算.质谱是一有效的方法,但普通质谱计受其灵敏度的限制而未能成功.70 年代末期发展了超灵敏加速器质谱计(AMS).由于粒子被加速到 MeV 的能量,可利用核物理技术来减少本底,从而使样品用量减少 3~4 个数量级,而且所需测量时间也可减少近 100 倍.

在简要介绍¹⁴C 断代的基本方法之后,将讨论北京大学 AMS 近三年来¹⁴C 断代工作的进展.最后将介绍夏商周断代工程及其 AMS ¹⁴C 断代的工作.

2 AMS ¹⁴C 断代方法

如果一个物质体系中的¹⁴C 不再与外界进行交换,则放射性核素的衰变符合指数规律,即

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1)$$

其中, N_0 是 $t=0$ 时体系内初始¹⁴C 的数目, N 是经过 t 时间后残存的¹⁴C 数目, λ 是¹⁴C 的衰变常数,与其半衰期 $T_{1/2}$ 有关, $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$.同样(1)式中 N 也可用¹⁴C 的放射性比活度 A (常规¹⁴C 使用)或¹⁴C 的丰度 R (¹⁴C/¹²C 值, AMS 使用)来表示

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

$$R = R_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

如果 R_0 已知, 则只要测量样品的 R 值即可推算出样品的年龄

$$t = \tau \ln \frac{R}{R_0} \quad (4)$$

其中 $\tau = 1/\lambda$ 是 ^{14}C 的平均寿命.

图 1 表示北京大学加速器质谱计的装置. 系统采用铯溅射负离子源. 各种形式的待测含碳样品, 如木头、木炭、纺织品、碳化物、骨头和各种沉积物等, 经过清洗纯化后, 首先转化成 CO_2 , 再转化成石墨以提高离子源的流强. 注入系统的作用是对从离子源引出的束流进行质量分析; 对束流的传输加以匹配

以保证实现平顶传输特性; 实现 ^{14}C 、 ^{13}C 、 ^{12}C 各同位素的交替注入. 加速器采用 EN 型, 其高压通过旋转伏特计 (GVM) 来稳定, 头部电压运行在 3 MV, 经高压头部剥离后选择 C^{3+} 离子作为待分析粒子, 由于碳的氢化物分子离子 3+ 电荷态是不稳定的, 很快即被消除. 在 90° 主分析磁铁首先对碳的各种同位素进行动量分析, 同时碳的稳定同位素 ^{12}C 和 ^{13}C 分别被收集在磁铁后旁路法拉第杯中. ^{14}C 粒子经静电分析器进行能量分析后, 到达 ΔE - E 重离子探测器进行核素鉴别. 最后, 数据获取系统给出各待测样品、标准样品和本底样品的 ^{14}C 与 ^{13}C 的比值及相应的年代.

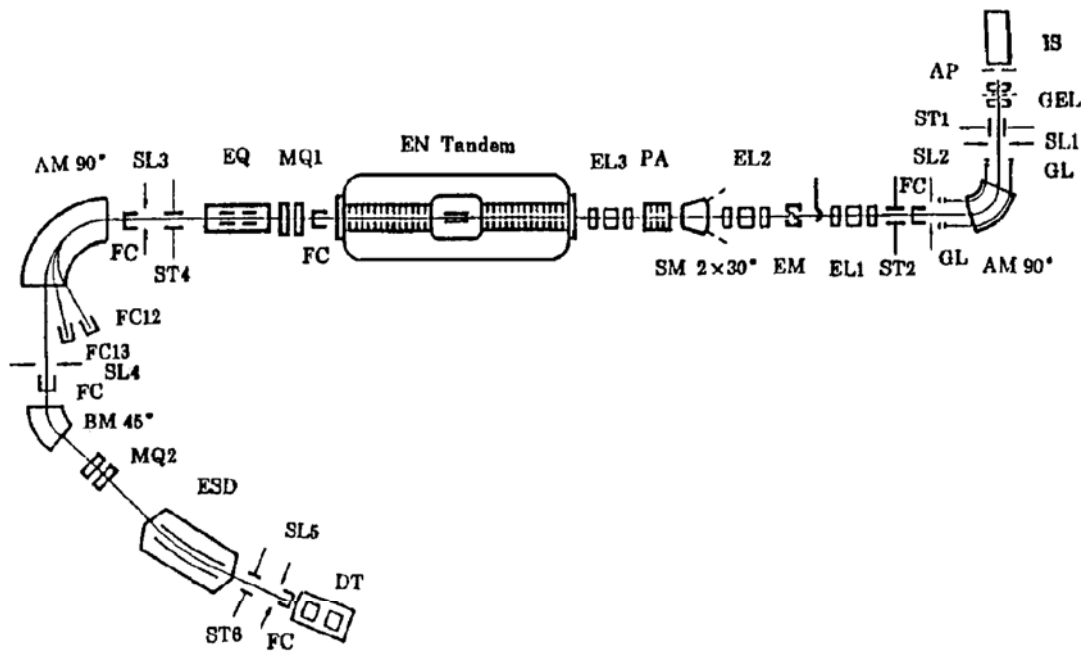


图 1 北京大学加速器质谱计装置示意图

AM 分析磁铁 AP 光阑 BM 偏转磁铁 DT 探测器 EL 单透镜 EM 发射度仪 EQ 电四极透镜 ESD 静电偏转器 FC 法拉第杯 GEL 栅透镜 GL 间隙透镜 IM 注入磁铁 IS 离子源 MQ 磁四极透镜 PA 预加速节 SL 狭缝仪 SM 双源磁铁 ST 导向器

采用中国糖碳作为标准样品, 无烟煤或大理石分别作为有机碳和无机碳本底. 按照国际统一计算规则, ^{14}C 年龄是从 1950 年向前推算的. 因此, 首先要将糖碳的 ^{14}C 的丰度换算成 1950 年的丰度

$$\begin{aligned} \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{1950} &= \frac{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{TC}}}{1.362} \quad \text{或} \\ \frac{(R)_{1950}}{(R)_{\text{TC}}} \times 1.362 &= 1 \end{aligned} \quad (5)$$

在本系统中, 实测的是 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$, 并计算了

$$F_{14/13} = 1.362 \times \frac{R_X - R_B}{R_{\text{TC}} - R_B} \quad (6)$$

式中, R_X 、 R_{TC} 、 R_B 分别是待测样品、标准样品和本底样品的 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 测量值. 实际上, 需要将 $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ 校正为 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, 再经过 $\delta^{13}\text{C}$ 分馏校正^[2], 得样品真正的现代碳值为

$$F = F_{14/13} \times \frac{1 + \delta^{13}\text{C}_X/1000}{1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}/1000}$$

$$\times \left(1 - \frac{2(25 + \delta^{13}\text{C}_X)}{1000}\right) \quad (7)$$

其中, $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}} = -19.32$ 是中国糖碳分馏值, $\delta^{13}\text{C}_X$ 是待测样品分馏值, 可用普通质谱计测量. 样品的年龄按半衰期 5 730 年计算为

$$\text{Age} = -8267 \ln F \quad (8)$$

以上是 ^{14}C 年龄, 因为该年龄是在 A_0 不随时间变化的条件下推算的. 为得到历法年龄, 还需进行树轮年代校正. 图 2 给出了一段树轮校正曲线.

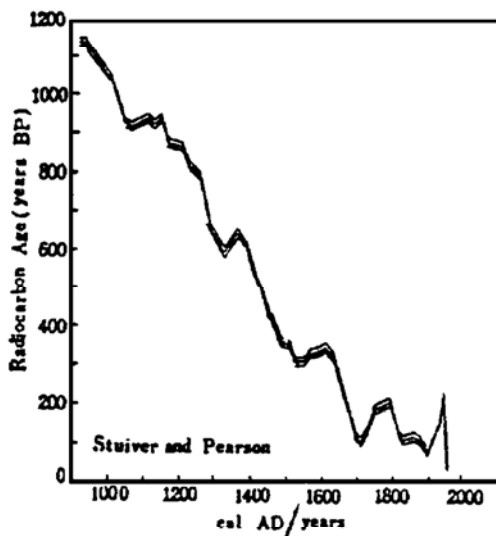


图 2 ^{14}C 年代的树轮校正曲线(片段)

3 北京大学 AMS ^{14}C 断代工作

^{14}C 断代方法, 特别是 AMS ^{14}C 断代方法, 自其问世以来一直为地质学家、考古学家、古人类学家所重视, 并得到广泛应用. 例如, 在地学方面, 尤其在更新世——全新世介面时标、晚更新世和全新世期间的冰期、古气候、古环境变化、海平面升降等研究方面, 能提供高分辨的时间标尺. 在考古学方面, 能为认识旧石器时代晚期人类的发展提供完整的时间标尺, 为新石器时代考古提供完整的年代序列, 为史前考古研究提供新的线索等. AMS ^{14}C 断代也用于一些重要文物或事件的鉴定. 例如, 在意大利都灵教堂长期珍藏的一块据称是基督耶苏蒙难时使用的裹尸布, 它究竟是否圣物, 长期争论得不到结论; 后经美

国亚里桑那大学、英国牛津大学和瑞士苏黎世工学院进行 AMS ^{14}C 测定, 于 1988 年底公布测量结果, 断定其最大可能是在公元 1260~1380 年间, 从而排除了它是耶苏裹尸布的可能性.

自 1993 年 5 月起, 北京大学 AMS 小组进行了大量的 ^{14}C 断代工作, 其中大部分样品是为了地球科学方面的研究, 而且集中在对古气候和古环境重建的研究. 例如, 曾对陕西渭南黄土地层剖面一系列样品进行了年龄测定, 结果与地层系列相符, 建立了该剖面的高分辨率的时间标尺. 对桂林石笋分层取样测年, 给出了精密的时标, 可结合氧同位素和微量元素方法, 研究过去三万年来的气候变化状况. 测量了一系列取自南极样品的年龄, 为研究南极长城站周边的沉积年代和形成环境给出了可靠的时标.

北京大学 AMS ^{14}C 小组也广泛致力于中国考古方面研究.

1) 为了研究中国南方晚旧石器向新石器过渡的问题, 曾用 β 计数的方法研究广西柳州白莲洞遗址地层年代. 后来又在广西桂林发现了庙岩遗址, 但是都由于样品量少而得不到完整的年代数据. 用 AMS 方法, 不仅将失去的层位给予完整的补充, 而且还结合出土文物的制造技术研究, 初步判定在中国南方, 旧石器文化向新石器文化过渡时期大约在一万到两万年前之间^[3].

2) 古人类化石对古人类的研究十分宝贵. 但是测量其真实年代, 特别对于那些与层位脱开的人骨就更困难. 曾测量了 20 余个古人骨. 这些人骨曾由其本身的颜色、所在地的地貌和出土地同时挖掘的动物骨头等, 被认定年龄至少在一万年以上. 测量结果表明, 除只有一个样品是在近四万年的年龄外, 其余都小于一万年, 属全新世^[4].

3) 陶器是人类的伟大发明, 它与人们的生产和生活密切相关. 许多考古学家认为, 它的出现标志着新石器时期的开始. 曾对从庙岩和玉蟾岩挖掘的陶器进行过认真的研究.

庙岩位于广西桂林, 洞穴具有 2.5 m 的文化层, 我们曾用 AMS ^{14}C 的方法测定了各层位的年龄, 玉蟾岩位于湖南, 在桂林东部约 180 km. 为了对这些陶片进行年龄鉴定, 曾对陶片的各种碳的组分进行分析、分离和年代测定, 再结合地层的年代可以认定其年龄分别是 1.56 万年和 1.44 万年. 这是目前全世界公开发表的最早的陶制品^[4].

4) 测定了河北省龙烟铁矿矿渣的年龄, 证实了该矿至少有 900 年的历史, 比所谓它是 20 世纪某外国人发现此矿的说法早得多.

此外, 还测定了中国最早的小麦, 也对许多文物进行过真伪鉴定.

4 夏商周断代工程及其 ^{14}C 年代测定

中国古代文明是人类历史上有数的几个独立起源的古代文明之一, 为世人所公认. 正是这些自古以来绵延传流, 没有中断的中国文明, 使中国人引以自豪. 夏商周三代是中国古代文明的重要时期. 可以相信, 夏是中国历史的第一个朝代, 它存在于公元前 21 到 18 世纪. 接着商是公元前 18 到 11 世纪, 以后周从公元前 11 世纪开始. 但是文献中可依据的绝对年代只能追溯到西周晚期的共和元年, 即公元前 841 年. 更以前的年代则是众说纷纭, 得不到公认, 国外有些人怀疑中国文明的古远, 甚至贬低中国古代文明. 在过去几十年中, 中国的考古学家做了大量的工作, 发现了许多商都, 或可能是夏都, 并且出土了许多文化遗存. 关于夏商周三代文明, 已经积累了大量的材料可以作为历史的见证. 但是, 要确定各个时期的绝对年代, 还需要做大量的精细的年代测定工作. 为此, 国务院于 1995 年 12 月 21 日决定将“夏商周断代工程”科研课题列为国家重大科研课题. 课题的目标是对西周共和元年(公元前 841 年)以前, 包括西周早、中和晚期前半各王, 以及商代后期, 从商王武丁到纣王, 确定比较准确的绝对年代; 对商代前期, 能提出比较详细的年代框架; 而

对夏代则能提出基本的年代框架.

对夏商周断代工程, 历史学的研究可给出夏商周三代的年代框架, 天文学的研究对古代天象记录进行推算, 可确定若干绝对年代, 考古学可提供夏商周三代的遗址和文物, 并对其进行科学的分期, 建立相对年代序列, ^{14}C 断代法在测定这些文物和遗址年代上, 起着很重要的作用. AMS ^{14}C 断代方法有其样品用量少的优点, 有些样品只可能用 AMS 方法, 如极其珍贵的甲骨、遗址中的骨片、墓中残存的少量有机物、铜鼎下的烟炆等.

^{14}C 测年所给出的直接结果是 ^{14}C 年龄, 还需用树轮曲线校正后才能得到样品的真正历法年龄. 目前, 北京大学 AMS ^{14}C 测量的精度是 $\pm 1\%$, 相当于 ± 80 年的年代误差. 通过系统的改造, 可望能达到目前国际上日常 ^{14}C 的测量精度 $\pm 0.3\%$ 至 $\pm 5\%$, 相当于 ± 40 至 ± 24 年的误差, 但通过树轮校正, 误差还会被放大. 如果能找到年代序列清楚的系列样品, 再结合树轮校正曲线, 有可能将绝对年代的误差控制在 ± 30 至 ± 20 年左右. 目前已知的最为理想的系列样品是殷墟甲骨, 其中许多甲骨上刻有帝王的年号, 因此其相对纪年系列可以较好地确定.

作者感谢北京大学原思训教授、陈铁梅教授, 中科院地质所刘嘉麒教授, 地矿部岩溶所袁道先教授以及社科院历史所李学勤教授的真诚合作与有益的讨论.

参 考 文 献

- 1 Libby W F. Age Determination by Radiocarbon Content: World wide Assay of Natural Radiocarbon. Science, 1949, 109: 227~228
- 2 Donahue D J. Measurements of Radiocarbon Ages at the University of Arizona Accelerator Mass Spectrometry Facility. Collected Oceanic Works, 1993, 16(1): 56~69
- 3 Yuan Sixun, Zhou Guoxing, Guo Zhiyu et al. ^{14}C AMS Dating the Transition from the Paleolithic to the Neoli-

(下转第 18 页)

Theoretical Studies on Properties of Exotic Nuclei far from Stability

REN Zhongzhou XU Gongou SHEN Yaosong

(*Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210008*)

ZHU Zhiyuan GAI Yanhuang

(*Shanghai Institute of Nuclear Research, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800*)

CHEN Baoqiu MA Zhongyu

(*China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413*)

Abstract The present situation of studies on exotic nuclei far from the β -stable line is simply reviewed and then the relativistic mean-field study on these nuclei has been carried out. This includes studies on neutron halos and proton halos in light nuclei, on nuclear shell effects of nuclei far from the stability, and on the properties of superheavy nuclei.

Key Words exotic nuclei far from stability neutron halo relativistic mean-field theory

(上接第 56 页)

olithic in South China, *Radiocarbon*, 1995, 37:245~249

Dating of Ancient Human Bones in Missing Layers.

4 Yuan Sixun, Guo Zhiyu, Wang Jianjun et al. *AMS ¹⁴C*

NIM, 1996, B113:477~478

Accelerator Mass Spectrometry (AMS) ¹⁴C Dating

LI Kun GUO Zhiyu

(*Department of Technical Physics, Institute of Heavy Ion Physics, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract The method of accelerator mass spectrometry (AMS) ¹⁴C dating, some AMS ¹⁴C dating work in Peking University during the recent three years and the project of Xia-Shang-Zhou chronology are introduced.

Key Words accelerator mass spectrometry (AMS) ¹⁴C dating tree ring correction fractionation correction project of Xia-Shang-Zhou chronology