ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1994

Seria: MATEMATYKA-FIZYKA z.71 GEOCHRONOMETRIA nr 10 Nr kol.1229

Tadeusz FLORKOWSKI

Instytut Fizyki i Techniki Jądrowej

Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

CZY ISTNIEJE OGRANICZENIE DATOWANIA RADIOWĘGLEM WYNIKŁE Z NATURALNEJ PRODUKCJI C-14?

Streszczenie. Autor omawia znane reakcje jądrowe, mogące prowadzić do produkcji izotopu C-14 oraz ocenia ich wkład w różnych sytuacjach geologicznych. Przeprowadzone rozważania prowadzą do wniosku, że naturalna produkcji izotopu C-14 w próbce lub otaczającej ją skale może stanowić istotne źródło błędów przy datowaniu próbek o wieku zbliżonym do granicy metody radiowęglowej, prowadząc do odmłodzenia wieku próbek.

IS THE RADIOCARBON DATING METHOD LIMITED BY NATURAL PRODUCTION OF RADIOCARBON?

Summary. The author presents all already known nuclear reactions which may contribute to production of radiocarbon and evaluates their contributions in selected geological conditions. It is concluded that the effect of natural production of radiocarbon may lead to significant systematical errors in dating of very old samples.

СУЩЕСТВУЮТ-ЛИ ПРЕДЕЛЫ РАДИОУГЛЕРОДНОГО ДАТИРОВАНИА ИЗ-ЗА НАТУРАЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ РАДИОУГЛЕРОДА?

Резюме. Автор обсуждает все возможные ядерные реакции которые могут вести к натуральной продукции радиоуглерода и делает оценку их значимости в различных геологических условиах. Из приведенных данных следует что натуральная продукциа радиоуглерода может быть считана источником значимых систематических ошибок при определини радиоуглеродного возраста очень древних образцов.

WSTĘP

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie możliwością ilościowego oszacowania naturalnej produkcji różnych, na ogół długożyciowych radionuklidów w atmosferze i formacjach geologicznych (np. Lal, 1988; Florkowski et al, 1988). Należy do tych radionuklidów także radiowęgiel, więc powstaje pytanie z jakimi koncentracjami ^{14}C mamy do czynienia w różnych utworach skalnych i czy nie ma jakiegoś ograniczenia w datowaniu różnych materiałów przebywających pod ziemią lub w wodzie. Fakt, że radiowęgiel jest produkowany nie tylko w atmosferze, ale i na powierzchni Ziemi, został potwierdzony np. przez Lala (1991), Lala et al (1990) czy Julla et al (1991).

REAKCJE JĄDROWE WIODĄCE DO PRODUKCJI RADIOWĘGLA

Reakcje podstawowe:

$^{14}N\ (n,p)\ ^{14}C\sigma = 183b$

$^{17}O\ (n,\alpha)\ ^{14}C\sigma = 0.235b$

$^{11}B\ (\alpha,p)\ ^{14}C\sigma = 0.02b?$

$^{13}C\ (n,\gamma)\ ^{14}C\sigma = 1.37b$

Spallacja C

$^{16}O\ (\mu^-,pn)^{14}C$

Egzotyczny rozpad Ra z emisją ^{14}C

Reakcje o mniejszym znaczeniu:

$^{19}F\ (\mu^-,\alpha n)\ ^{14}C$

$^{18}O\ (\mu^-,\alpha)\ ^{14}C$

$^{15}N\ (\mu^-,p)\ ^{14}C$

Jak widać, produkcja radionuklidu ^{14}C jest kontrolowana głównie przez strumień neutronów i mionów, a w ośrodkach o dużej koncentracji uranu i toru także przez zawartość boru oraz rozpad egzotyczny radu. Dla rozpadu

egzotycznego, badanego przez Rose i Jonesa (1984), Barker et al (1985) podali teoretyczną wartość stosunku prawdopodobieństwa rozpadu radu z emisją jądra ^{14}C do normalnego rozpadu α na $(5.9+/-0.6).10^{-10}$. Pomiary dla ^{224}Ra dały wartość tego stosunku równą $(4.3 \pm 1.2).10^{-11}$ (Price et al, 1985), a dla ^{226}Ra $6.3.10^{-12}$ (Poenaru et al, 1984). Oszacowanie szybkości produkcji ^{14}C w procesie egzotycznego rozpadu można przeprowadzić według wzoru:

$$P = 1.3.10^{-5}[U] + 5.5.10^{-6}[Th] \quad \text{atomów na gram i rok.}$$

Wielkości w nawiasach są koncentracjami odpowiednio uranu i toru wyrażonymi w ppm.

STRUMIEŃ NEUTRONÓW POD POWIERZCHNIĄ ZIEMI

Neutrony tzw. kosmiczne, produkowane w atmosferze w wyniku oddziaływania pierwotnego promieniowania kosmicznego, są absorbowane w warstwie kilkudziesięciu centymetrów ziemi lub wody i nie odgrywają większej roli w naszych rozważaniach.

Neutrony są także produkowane w następujących procesach:

a) Wychwyt mionów kosmicznych przez jądra pierwiastków, który prowadzi do emisji jednego lub więcej neutronów (Charalambus, 1971).

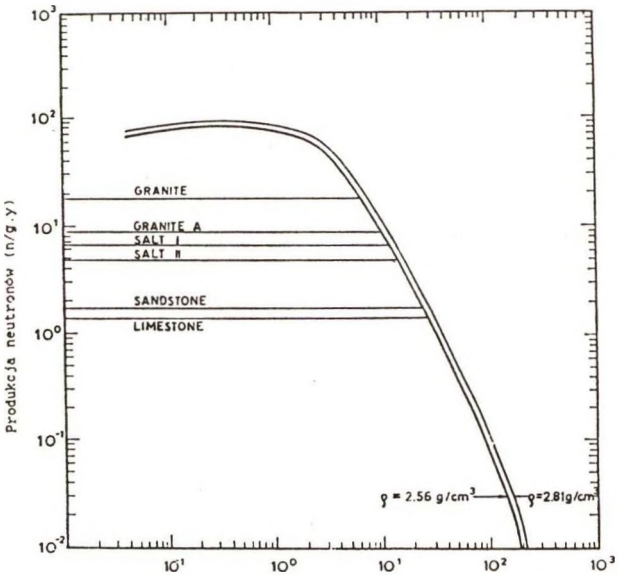
b) Odparowanie i spallacja jąder w wyniku bombardowania cząstkami o energiach rzędu kilkudziesięciu MeV.

c) Reakcje typu (γ,n) wywołane przez fotony hamowania pochodzące od szybkich mionów (Lal, 1987; Kubik et al, 1984).

d) Reakcje (α,n) w lekkich pierwiastkach (Feige et al, 1968; Heaton et al, 1990).

e) Samorzutne rozszczepienie jąder ^{238}U.

Rysunek 1 pokazuje zależność produkcji neutronów w reakcji wychwytu mionów od głębokości (Florkowski et al,1988). Rysunek 2 pokazuje całkowitą produkcję neutronów w granicie w zależności od głębokości (Fabryka-Martin, 1988). Jak



Rys. 1. Zależność produkcji neutronów w reakcji wychwytu mionów od głębokości wyrażonej w metrach równoważnych wody (Wg: Florkowski et al, 1988). Linie poziome reprezentują produkcję neutronów w reakcji (α,n) w różnych skałach

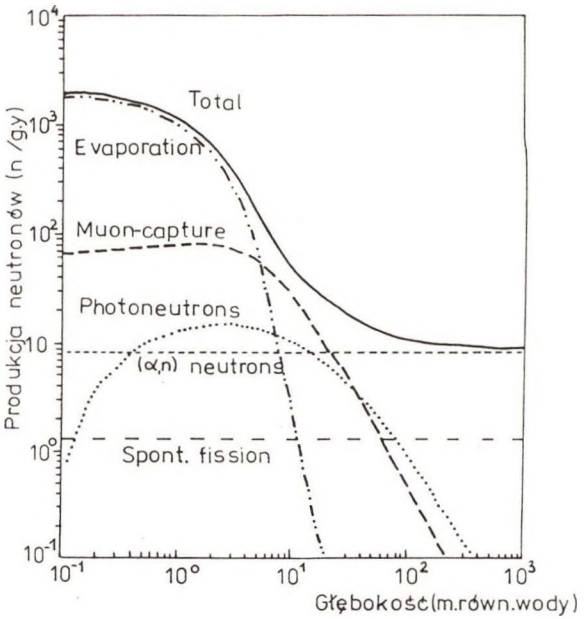
Fig. 1. Neutron production through muon capture as function of depth expressed as meters of water equivalent (After: Florkowski et al, 1988). Horizontal lines indicate neutron production through reaction (α,n) in various rocks

widać, natężenie produkowanych neutronów jest pokaźne na małych głębokościach i szybko maleje. Na głębokościach większych od ok. 50 m szybkość produkcji neutronów jest tylko funkcją koncentracji uranu i toru w skale.

PRODUKCJA C-14 NA POWIERZCHNI I POD POWIERZCHNIĄ ZIEMI

Zagadnieniem produkcji ^{14}C w lodowcach i określania na tej podstawie szybkości ablacji lodowców zajmowali się Lal i inni (1990), produkcji w rudach uranowych Jull i inni (1987), produkcji w meteorytach poświęciło swoje prace wielu autorów (np. Jull et al, 1984).

Zito et al (1980) pierwsi zasugerowali, że podziemna produkcja ^{14}C może ograniczyć stosowanie metody radiowęglowego datowania starych wód



Rys. 2. Całkowita produkcja neutronów w granicie (Fabryka-Martin, 1988)

Fig. 2. Total production of neutrons in granite (Fabryka-Martin, 1988)

podziemnych. Andrews et al (1989) rozważali między innymi produkcję ^{14}C w utworach granitowych Stripa i implikacje dla datowania wód zawartych w tych utworach. Fabryka-Martin (1988) przeprowadziła dokładne obliczenia, dotyczące między innymi produkcji ^{14}C w różnych skałach i na różnych głębokościach.

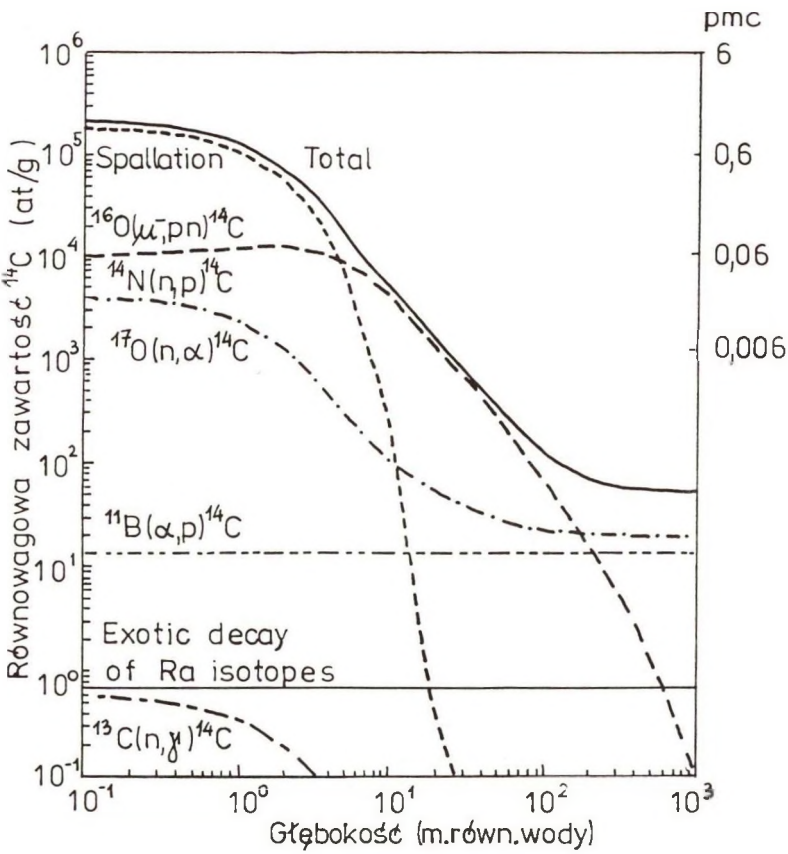
Rysunek 3 pokazuje przykładowo produkcję ^{14}C w granicie w zależności od głębokości (Fabryka-Martin, 1988; uzupełniony i zmodyfikowany przez autora). Wykres został uzupełniony skalą pokazującą zawartość ^{14}C w procentach współczesnego węgla (przy założeniu koncentracji węgla równej 300 ppm, oraz stosunku izotopowego $^{14}C/^{12}C = 1.135.10^{-12}$ w węglu współczesnym).

Tabela 1 podsumowuje wyniki obliczeń dla różnych skał, wykonane na podstawie danych z opracowania Fabryki-Martin (1988). Głębokości są podane w metrach równoważnych wody.

Tabela 1

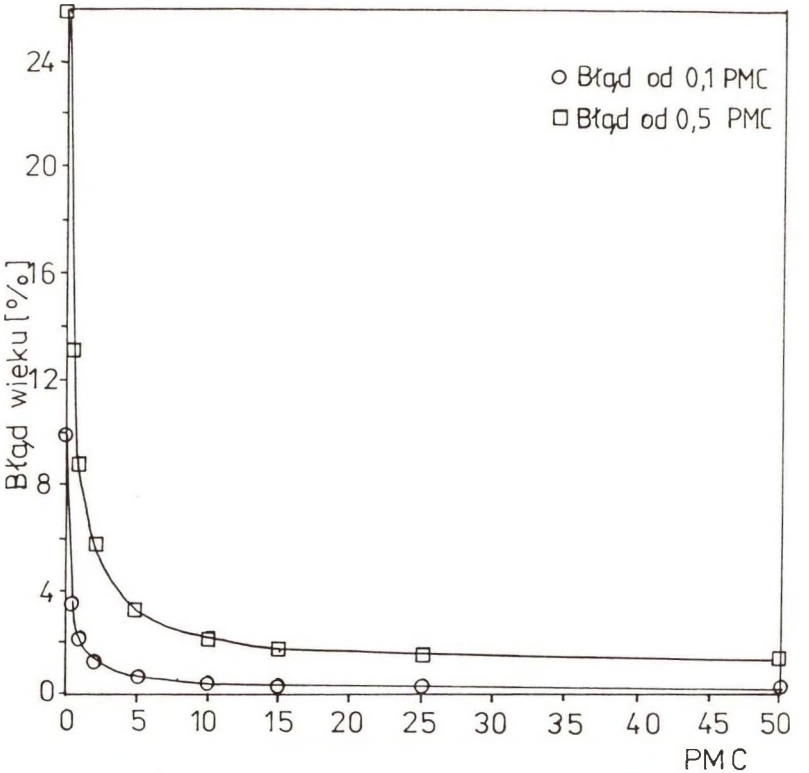
Produkcja ^{14}C w różnych skałach

Skała	PMC					
	0.5 m	1 m	2 m	5 m	10 m	100 m
Metamorficzna	2.7	2.0	1.0	0.27	0.077	0.0013
Granit	1.0	0.74	0.42	0.10	0.029	0.0009
Łupki, iły	0.042	0.031	0.0.018	0.004	0.001	0.0001
Piaskowiec	1.06	0.78	0.45	0.106	0.03	0.0006
Wapień	0.0027	0.002	0.001	0.0003		
Bazalt	2.6	1.9	1.1	0.27	0.077	0.0015



Rys. 3. Produkcja izotopu ^{14}C w granicie (Fabryka-Martin, 1988)

Fig. 3. Production of ^{14}C isotope in granite (Fabryka-Martin, 1988)



Rys. 4. Procentowy błąd oznaczenia wieku wywołany naturalną produkcją ^{14}C w funkcji mierzonej koncentracji izotopu ^{14}C przy dwóch wartościach produkcji (0.1 PMC - krzywa dolna, 0.5 PMC - krzywa górna)

Fig. 4. Relative error of age determination caused by natural ^{14}C production in function of measured radiocarbon concentration for two values of ^{14}C production (0.1 PMC - lower curve, 0.5 PMC - upper curve)

Rysunek 4 pokazuje błąd procentowy przy oznaczaniu wieku w zależności od zmierzonej wartości pmc. Oczywiście wskutek produkcji dodatkowej ilości izotopu C-14 zawsze wiek zostaje zmniejszony. Parametrem jest wyrażona w pmc produkcja atomów ^{14}C w próbce. Widać, że dopiero dla datowań obiektów starych (poniżej 5 pmc) błąd ten jest wyraźny i może przewyższyć dokładność pomiarową. Krzywe pozwalają na ocenę błędu datowania przy oszacowanej produkcji ^{14}C, wyrażonej w pmc.

OGRANICZENIA DATOWANIA RADIOWĘGLEM STARYCH WÓD PODZIEMNYCH

Naturalna produkcja ^{14}C w wodach podziemnych jest czynnikiem ograniczającym metodę określania wieku wód, szczególnie zalegających w łupkach i glinach, które posiadają wysoką zawartość uranu i boru, dużą porowatość i długi czas przebywania wody w porach. Jak już wspomniano, Zito et al (1980) zwrócili uwagę na ten fakt i przedyskutowali czynniki wpływające na podziemną produkcję ^{14}C. Jednym z głównych czynników jest przestrzenny rozkład radionuklidów emitujących cząstki α z serii uranowej i torowej względem atomów ^{11}B, które biorą udział w reakcji. Na przykład przy założeniu jednorodnego rozkładu atomów boru, uranu i toru w granicie, wyliczona równowagowa koncentracja atomów ^{14}C, wynikająca z wychwytu α wynosi 14 at/g, co stanowi 27% całkowitej produkcji we wszystkich reakcjach. Jeżeli przyjmiemy natomiast, że cały uran, tor i bor są obecne w tej samej fazie mineralnej zlokalizowanej w mikroszczelinach, wtedy koncentracja atomów ^{14}C w wyniku wychwytu α wzrasta o czynnik 50 w przeliczeniu na masę skały.

W złożach rudy uranowej Koongara (Australia) wyliczona koncentracja ^{14}C w wodzie podziemnej odpowiada 5.5 pmc, a w skale 400 pmc (Fabryka-Martin, Davis 1987). Zmierzona koncentracja ^{14}C w wodzie pobranej z otworu, wynosząca 51 pmc, może być całkowicie wynikiem produkcji podziemnej.

Zito et al (1980) konkludują, że w wodach podziemnych o dużej zawartości rozpuszczonego azotu, metanu i dwutlenku węgla, zalegających w skałach o dużej zawartości uranu, toru i boru, granicznym pozornym wiekiem jest ok. 25 tys. lat. Dla wód bardziej "normalnych" tym granicznym wiekiem jest ok. 50 tys. lat. Jull et al (1987) zmierzyli, za pomocą akceleratorowej spektrometrii masowej, koncentrację atomów ^{14}C w próbkach rud uranowych pochodzących z różnych złóż i porównali wyniki z obliczeniami. Wyniki obliczeń wskazują na nieco wyższą koncentrację ^{14}C niż w pomiarach, aczkolwiek w obliczeniach nie uwzględniono w ogóle reakcji neutronowej w ^{17}O, a jest ona równie ważna, jak reakcja α w borze.

Andrews et al (1989) konkludują, że w granicie Stripa zmierzona koncentracja ^{14}C w wodzie podziemnej, wynosząca kilka pmc może być wynikiem wyłącznie produkcji podziemnej.

MOŻLIWA PRODUKCJA ^{14}C W OBIEKTACH DATOWANYCH RADIOWĘGLEM

W celu oszacowania produkcji ^{14}C w obiektach datowanych radiowęglem i określenia ewentualnych błędów takiego datowania dla starszych obiektów, załóżmy hipotetyczne sytuacje, w których drewno i kości pobrane są do datowania z niewielkich głębokości i z różnych środowisk.

Przykład 1

Duży pień dębowy zalega w wodzie na małej głębokości. Skład chemiczny drewna dębowego założono według Prosińskiego (1984), a zawartość pierwiastków śladowych według Kabaty-Pendias (1979):

C	50.64%	
H	6.23%	
N	1.28%	
O	41.0 %	
K	0.04 %	Wyliczone z zawartości
Na	0.015%!	
Mg	0.012%	tlenków w popiele
Ca	0.26%!	
P	0.013%!	
S	0.004%!	
Si	0.004%!	
Li	3 ppm	
Al	200 ppm	
Ti	40 ppm	
F	10 ppm	
Mn	50 ppm	
Fe	100 ppm	

Produkcja ^{14}C zachodzi głównie w reakcji w azocie z neutronami termicznymi, gdzie przekrój czynny na reakcję (n,p) wynosi 183 barny. Produkcja w innych reakcjach i procesach jest nieznacząca.

Prawdopodobieństwo produkcji radionuklidu przez neutrony termiczne jest określone przez współczynnik:

$$f = \frac{N_T \sigma_a}{\Sigma N_i \sigma_i}$$

gdzie: N_T jest liczbą atomów na cm^3 pierwiastka tarczy,

σ_a jest mikroskopowym przekrojem czynnym dla danej reakcji,

$N_i \sigma_i$ jest iloczynem liczby atomów i przekroju czynnego na absorpcję neutronów termicznych dla wszystkich pierwiastków w matrycy.

Szybkość produkcji radionuklidu określa wzór:

$$N = P \times f \ at/cm^3.rok$$

a liczbę atomów w równowadze wiekowej wzór:

$$N_r = N/\lambda \quad at/cm^3$$

Obliczenia dla reakcji w azocie dają w wyniku liczbę wyprodukowanych atomów ^{14}C (w równowadze) równą $6.17.10^7$ at/cm^3 na głębokości 0.5 m, co daje 0.21 pmc lub pozorny wiek około 50 000 lat. Błąd datowania drewna mającego wiek około 10 000 lat wynosi 0.17 pmc, co daje wiek mniejszy o około 0.16%

Przykład 2

Kawałek kości zalega na głębokości 0.5 m równoważnika wody w warstwie piaskowca. Zawartość interesujących nas pierwiastków w suchych kościach wynosi (wg. Kingzett's Chemical Encyclopaedia, 1952):

C	15%
H	2%
N	5%
O	3.7%

Także w przypadku kości główny udział w produkcji ^{14}C ma reakcja w azocie, w której powstaje w równowadze $4x10^8$ atomów ^{14}C na 1 gram masy, podczas gdy w reakcji w ^{17}O powstaje tylko 129 at/g, a w reakcji w ^{13}C - 114 at/g. Produkcja w rozpadzie egzotycznym radu jest znikoma. Daje to w efekcie

stosunek izotopowy $^{14}C/^{12}C = 2.6x10^{-14}$, czyli nieco ponad 2 pmc. Tak więc pozorny wiek takiej kości będzie wynosił około 30 000 lat. Oczywiście, ten pozorny wiek rośnie z głębokością i dla 5 m równoważnika wody wynosi około 36 tysięcy lat, a na głębokości 10 m równoważnika wody ok. 50 tys. lat.

WNIOSKI

Na podstawie przedstawionej analizy możliwości produkcji atomów ^{14}C w naturalnych procesach jądrowych można stwierdzić, że istnieją pewne ograniczenia datowania metodą radiowęglową. Dotyczy to głównie niektórych wód podziemnych, a także próbek bardzo starych, pobranych z niewielkiej głębokości. Znacząca produkcja występuje szczególnie w azocie obecnym w próbce.

LITERATURA

Andrews J. N., Davis S. N., Fabryka-Martin J., Fontes J.-Ch., Lehman B. E., Loosli H. H., Michelot J. L., Moser H., Smith B., Wolf M., 1989, The in-situ production of radioisotopes in rock matrices with particular reference to the Stripa granite; Geochim. Cosmochim. Acta, t. 53, s. 1803-1815.

Barker D., Jull A. J. T., Donahue D. J., 1985, Excess carbon-14 abundances in uranium ores: possible evidence for emission from uranium-series isotopes; Geophys. Res. Lett., t. 12, s. 737-740.

Charalambus S., 1971, Nuclear transmutation by negative stopped muons and the activity induced by cosmic-ray muons; Nucl. Phys., t. A166, s. 145-161.

Fabryka-Martin J., Davis S. N., 1987, In-situ production and migration of ^{129}I in uranium ore deposits; Annual Report for Australian Atomic Energy Comm., Univ.of Arizona, Contract AAEC 83/X/1.

Fabryka-Martin J., 1988, Production of radionuclides in the earth and their hydrogeologic significance, with emphasis on Chlorine-36 and Iodide-129, Thesis, The University of Arizona, Tucson, Arizona.

Feige Y., Oltman G., Kastren J., 1968, Production rates of neutrons in soils due to natural radioactivity; J. Geophys. Res., t. 73, s. 3135-3142.

Florkowski T, Morawska L., Różański K., 1988, Natural production of radionuclides in geolodical formations; Nucl. Geophys., t. 2,s. 1-14.

Heaton R., Lee H., Skensved P., Robertson B. C., 1990, Alpha-induced neutron activity in materials; Nucl. Geophys., t. 4, s. 499-510.

Heaton R., Lee H., Skensved P., Robertson B. C., 1990, Alpha-induced neutron activity in materials; Nucl. Geophys., t. 4, s. 499-510.

Jull A. J. T., Barker D. L., Donahue D. J., 1987, On the ^{14}C content in radioactive ores; Chem. Geol.(Isot. Geoscience), t. 66, s. 35-40.

Jull A. J. T., Donahue D. J., Linnick T. W., Wilson G. C., 1990, Spallogenic ^{14}C in high-altitude rocks and in Antarctic meteorites; Radiocarbon, t.

Kabata-Pendias A., Pendias H., 1979, Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym; Wyd. Geol., Warszawa.

Kubik P. W., Korschinek G., Notle E., Ratzinger U., Ernst H., Teichmann S., Morinaga H., Wild E., Hille P., 1984, Accelerator mass spectrometry of ^{36}Cl in limestone and some paleontological samples using completely stripped ions; Nucl. Instr. Meth., t. B5, s. 326-330.

Lal D., Nishiizumi K., Arnold J. R., 1987, In situ cosmogenic ^{3}H, ^{14}C and ^{10}Be for determining the net accumulation of ice sheets; J. Geophys. Res., t. 92(B6), s. 4947-4952.

Lal D., 1988, In situ produced cosmogenic isotopes in terrestial rocks; Annual Rev. Earth Planet. Sci., s. 355-388.

Lal D., 1991, Cosmic ray labeling of erosion surfaces: in situ nuclide production rates and erosion models; Earth Planet. Sci. Lett., t. 104, s. 424-439.

Poenaru D. N., Ivascu M., Sandulescu A., Greiner W., 1984, Spontaneous emission of heavy clusters; J. Phys. G: Nucl. Phys., t. 10, s. L183-L189.

Price P. B., Stevenson J. D., Barwick S. W., Ravn H. L., 1985, Discovery of radioactive decay of ^{222}Ra and ^{224}Ra by ^{14}C emission, Phys. Rev. Lett., t. 54, s. 297-299.

Prosiński S., 1984, Chemia drewna; Wyd. Roln. i Leśne, Warszawa.

Rose H. J., Jones G. A., 1984, A new kind of natural radioactivity; Nature, t. 307, s. 245-247.

Strong R. K., Ed., 1952, Kingzett's Chemical Encyclopaedia, Bailliere, Tindall and Cox, London.

Zito R., Donahue D. J., Davis S. N., Bentley H., Fritz P., 1980, Possible subsurface production of carbon-14; Geophys. Res. Lett., t. 7, s. 235-238.

Wpłynęło do Redakcji: 5 czerwca 1992

Recenzent: Prof. dr hab. Andrzej Zastawny

Abstract

Production of radiocarbon in a dated sample or in surrounding rock may lead to significant errors in radiocarbon dating. The author presents all already known nuclear reactions which may contribute to production of additional amounts of radiocarbon and evaluates their potential contributions in selected geological conditions. Two specific examples of the effect of radiocarbon production on results of dating of wood and bone samples are presented in details. It is concluded that the effect of natural production of radiocarbon in some specific geological circumstances may lead to significant systematical errors in dating of very old samples.