

与常用的二极管不同,它是多数载流子器件,没有少数载流子贮存与恢复问题,所以具有高速开关特性。

蒸发接触的方法不但能保持金属和半导体之间所需的清洁界面而获得低的内部噪声,而且具有消除接触压力接触造成的不稳定性和适用于集成电路的优点。它的结面积及其产生的势垒电容虽然一般大于点接触的情况,然而,可以利用外延层减小串联电阻 R_s 的方法来补偿较大的势垒电容 C_B ,而保持所希望的 $C_B R_s$ 乘积。

这种结构在金属-半导体界面处出现最大场,因而产生的热能直接从金属接触处导出。另一方面,可以在相当低的温度下制造这种器件,因而不会破坏原始的高质量外延层。

2. 金属基区晶体管

金属基区晶体管又名热电子放大器。当此晶体管正常工作时,金属基区在发射极一端构成一个正向偏置的肖特基势垒,同时在集电极端构成一个反向偏置的肖特基势垒。从发射极出来的电子,越过势垒而到达金属之中,它们的能量分布远在金属的费米能级之上,因而为热电子。它们行进在金属的短距离上并不损耗太多的能量,因而可以以充分大的能量到达集电极势垒而穿过它。发射区和集电区选择不同的半导体,使得集电极势垒低于发射结势垒。金做基区的金属比较适宜,一方面是由于它有工艺上的优点,另一方面是由于它是贵金属,在晶体结构中单位晶胞只有一个原子,因此它没有光学声子谱,通过电子给声子的能量损失要少一些,这些热电子就可以走得更远一些。

金属基区晶体管的工作原则上是和通常用的晶体管一样的,但具有较低的基区电阻。有人建议用 200 \AA 的金做基区,这样可以有 60% 的发射出的载流子流入集电极。这种结构的层电阻率为 5 欧姆/方,而通常的

双极晶体管多数为 400 欧姆/方,因此可以获得好得多的高频性能(具有较低的时间常数,即基区电阻乘以集电结电容)。然而,目前工艺上还难以生产这样薄的、均匀一致,没有针眼的薄膜,以实现这一方案。

3. 肖特基势垒栅场效应晶体管

肖特基势垒栅场效应晶体管的伏安特性和结型场效应晶体管的相似,但是它可以把巨大的表面态密度化为金属-半导体结的有用部分,它固定住半导体表面处的静电势,从而避免由于巨大的表面态密度给一般绝缘栅场效应晶体管造成的不良影响。它在工艺上也有一些优点:可以用不容易形成 p 型掺杂的半导体(例如硫化镉)材料制成;形成金属-半导体接触的温度要比形成 p-n 结的温度低得多,因而可以提高材料质量和良好地控制几何形状。砷化镓肖特基栅场效应晶体管的功率和噪声性能目前是各类砷化镓晶体管中最好的一种。

参 考 文 献

- [1] Sze, S. M., *Physics of Semiconductor Devices*, Chapter 8, Wiley, New York, (1969).
- [2] Padovani, F. A., *Semiconductors and Semimetals*, 7-A, (1971), 75—146.
- [3] Pellegrini, B., *Solid-State Electronics*, 17-3, (1974), 217.
- [4] Combescot, R., and Schreder, G., *Journal of Physics C*, 6-8, (1973), 1363; 7-7, (1974), 1318.
- [5] Inkson, J. C., *Journal of Physics C*, 6-8, (1973), 1350.
- [6] Mead, C. A., *Solid-State Electronics*, 9 (1966), 1023.
- [7] Rideout, V. L., *Solid-State Electronics*, 18-6, (1975), 541—550.

碳-14 测 定 年 代

考古研究所实验室

(中国 社 会 科 学 院)

应用碳-14 (C^{14}) 方法测定年代已有二十多年历史,全世界约有一百多个实验室,测定数据达 4—5 万个^[1],它是目前有关最近数万年内自然和历史现象的断代的重要工具之一。

碳-14 方法测定年代的原理和技术都来源于核物理学,它的建立和发展是同核物理的技术水平分不开的,并且出于应用上的迫切需要又转而促进了低水平

放射性探测技术的提高。

过去,为获得近几万年内自然和历史现象的绝对年代数据是一件较为困难的课题。现在利用碳-14 方法能令人满意地解决。例如,地质上最后一次冰期的进退、古代海岸线的变迁、人类有文字记载以前各历史阶段文化的分期等方面的绝对年代数据,大部分是用碳-14 方法测定的。因此尽管这一方法在技术上比较

复杂,存在许多困难,但从一开始就得到有关学科的重视而不断发展,使其技术日趋完善。

在毛主席的无产阶级革命路线指引下,我国也自力更生建立了碳-14测定年代方法^[1,2]。无产阶级文化大革命以来,我国的碳-14测定年代技术获得迅速发展,不但为各有关学科提供了有用的年代数据,并且开始为我国基本建设部门提供服务,受到有关方面的重视和好评。

一、测定年代原理及其历史发展

廿世纪初叶对宇宙射线和人工核反应的研究认为,宇宙射线中高能粒子流必然对大气产生可以观察到的影响。

高空宇宙射线中包含大量中子。中子是短寿命粒子,平均寿命只有 12.8 分,不能在宇宙空间作长距离飞行。大气中存在的中子是初级宇宙射线与大气作用的产物。它随高度不同而有一密度分布,以 12000 公尺高度左右为最大。这是由于在高空宇宙射线中子最初形成时能量较大易于逸失,随后又因中子被大气吸收而逐渐减少。

大气的基本组成是氧和氮。氮占 80%,由氮-14 (N^{14})、氮-15 (N^{15}) 两种稳定同位素组成,各占 99.62%, 0.38%。氧占 20%,由氧-16 (O^{16})、氧-17 (O^{17})、氧-18 (O^{18}) 三种稳定同位素组成,分别占 99.76%, 0.04%, 0.20%。

早在实验室中就仔细研究了各种能量的中子对大气主要成分氧-16 和氮-14 的作用,证明中子与氮-14 的核反应占优势。氮-14 核和不同能量中子的反应式和反应截面为:

中子能量	反应式	反应截面 (cm^2)
热中子	${}_7N^{14} + {}_0n^1 \rightarrow {}_6C^{14} + {}_1H^1$	1.7×10^{-24}
$> 1MeV$	${}_7N^{14} + {}_0n^1 \rightarrow {}_4B^{11} + {}_2He^4$	1.7×10^{-25}
$> 4MeV$	${}_7N^{14} + {}_0n^1 \rightarrow {}_6C^{12} + {}_1H^3$	5×10^{-26}

上述反应产物中只有碳-14 和氚 (H^3) 是放射性元素,而热中子与氧-16 的反应截面仅及氮-14 的千分之一。

联系到大气中也存在着上述核反应的类似条件,宇宙射线中子形成时的高能量必将经过多次碰撞而损失,最后成为热中子与氮-14 核反应生成碳-14。因此碳-14 的产量几乎等于由宇宙射线产生并保留在地球上的中子的总产量。

主要在高空形成的新生碳-14,必然立即被氧化成二氧化碳-14 ($C^{14}O_2$) 而参与自然界碳的交换循环运动(见图 1)。自然碳-14 仅分布于与大气二氧化碳进行着或进行过交换的含碳物质中。这类物质的含碳

总量约占地壳含碳总量的千分之一。

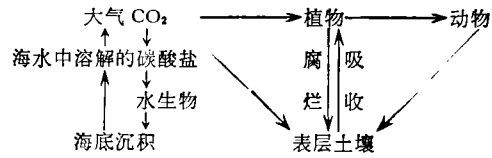


图 1 自然界碳的交换循环示意图

大气二氧化碳中含有放射性的碳-14。植物通过光合作用吸收大气二氧化碳组成其根、茎、叶、花、果、种子等组织,动物的食物来源主要是植物,因此全部生物界都带有碳-14 放射性。

动植物的遗骸、排泄物经腐烂分解又放出二氧化碳或形成肥料为植物吸收而参加交换循环。

大气二氧化碳循环还和海洋中溶解的二氧化碳及含碳盐类发生交换,海洋中又有生物的活动,因此海洋中一切含碳物质都带有碳-14 放射性。由于海洋的容量巨大,它和大气的接触面积又极广,自然而成为碳-14 的一个最大储存库了。

这些含碳物质中的碳-14 因不断衰变而减少,同时又不断从大气中得到补充。假定这种现象已经持续几万年以上,则自然碳-14 的产生和蜕变必然处于动态平衡状态而使这些物质中碳-14 放射性保持恒定。但某一物质一旦与大气停止交换(如生物死亡),则其中碳-14 只能按衰变规律减小。这样从比较测定含碳物质中碳-14 量即可计算出该物质的死亡年代。计算年代的公式根据放射性衰变规律可表述如下:

$$A = \tau \ln \frac{N_0}{N_A}$$

A : 标本停止与大气交换的年代。

τ : 碳-14 的平均寿命。

N_0 : 处于交换状态的碳中的碳-14 放射性。

N_A : 停止交换 A 年后的碳中的碳-14 放射性。

碳-14 的平均寿命可以实验测定。测定得 N_0 , N_A 值即可算出标本的年代。

当然,宇宙射线强度在不同高度、不同经纬度处是有不同的,短时期内也有变化,这是否会影响到碳-14 放射性的均匀性呢。由于自然碳-14 主要在高空中形成,凭借大气流、海流而迅速交换循环,又有海洋这样大的碳-14 储存库起着调剂作用,有人估计,循环一周时间不会超过一千年。而碳-14 的平均寿命长达八千多年,即在碳-14 生存期间可以循环多次,这就使碳-14 放射性在各不同高度、不同经纬度、不同时间内可能不会有太大差别。这个估计与实验基本相符。

碳-14 在自然碳中比例极小,大约只占 $1.2 \times 10^{-10}\%$ 。1949 年将污水处理厂生产的甲烷 (CH_4) 加以富集几百倍,然后燃烧成二氧化碳,制备得碳酸钙 ($CaCO_3$),铺成薄层,上盖铝箔,用重金属铁和铅屏蔽的

屏栅盖革管测其放射性,发现稍高于石油中甲烷的放射性,因此证实了自然碳-14的存在。但这一方法代价太高昂,富集过程需几个月,而且测量也不精密。

固体法是最早用来成功地测定自然碳-14放射性的方法。利比将标本用化学方法制备成纯净碳末涂在屏栅盖革管的管壁作阴极,同时计数管用重金属层屏蔽以去除大部分宇宙射线和环境放射性,在标本计数管外围一圈盖革管以消除宇宙射线中高能带电粒子,这样就测出了与考古相符的年代。从此奠定了碳-14方法测定年代的理论 and 实验基础。

以后随着放射性探测技术的发展,采用气体法,大大简便了操作过程,并提高了精确度,使碳-14方法广泛应用于绝对年代的测定。近十年来液体法的使用,又大大促进了碳-14方法的推广应用。

二、碳-14 测定技术

碳-14经放射 β 射线而蜕变为氮-14: $C^{14} \rightarrow N^{14} + \beta^-$. 这种 β 粒子能量很低,在 $0 \rightarrow 0.155 \pm 0.001$ MeV范围,平均能量0.056 MeV,峰值在0.080 MeV处。碳中自然碳-14含量很小,只占 $1.2 \times 10^{-10}\%$,每克碳的放射性强度相当于几个微微居里,而停止交换了几万年的标本,其放射性水平还要降低两个数量级,因此测量这样能量弱、数量微的碳-14放射性,对探测器的灵敏度和精确度要求是很高的。所采用的测年标本往往都曾长期埋在地下,其中含碳成分损失很多,能提供的碳量是有限的。为了提高精确度,每个标本都要求制备成纯净的气体或液体,还要进行长时间测量,工作量大,困难不少。

放射性碳-14的衰变服从统计规律。碳-14方法测定的年代包含着统计误差。假定用某一探测器测量现代碳标准、测量本底和测量标本所用的时间均为 t ,现代碳计数率为 N_0 ,本底计数率为 N_ϕ ,标本计数率为 N_A , τ 为碳-14的平均寿命,则可以计算出标本的年代误差(标准偏差)为:

$$\sigma_A = \tau \sqrt{\frac{N_0 + 2N_\phi}{N_0^2 t} + \frac{N_A + 2N_\phi}{N_A^2 t}}$$

测量误差1%约相当于年代误差80年。若测古老标本时要求标本计数率不小于本身统计误差的四倍,则可以计算出可测的年代上限 $A_{\max} = \tau \ln \sqrt{\frac{t}{32}} \frac{N_0}{\sqrt{N_\phi}}$ 。

通常称 $\frac{N_0}{\sqrt{N_\phi}}$ 为探测器的质量指标。要提高精度必须设法缩小统计误差。这就要求提高探测器的效率,降低探测器的本底计数率,并尽可能增加探测的标本量和进行长时间的测量。但在实际上这些要求是受一定限制或互相制约的。例如某些标本只能提供很少量的碳。要进行长时间测量不仅花费多而且受到仪器漂

移的限制。即使标本量足够多,对气体法来说增加标本量就要加大计数管的体积。对液体法来说,要提高探测效率,本底也会随之增高。目前有的实验室可把测量统计误差缩小到千分之几。最高年代可以测到近五万年。如将标本的碳-14加以浓缩,可测的最高年代还可以上推到七万年。为了提高工作效率,节省人力,从标本制备到测量现在可以采用半自动化和自动化设备。

碳-14方法可以按标本制备成固体、气体、液体而分为三种类型,都包括标本制备、探测器、屏蔽和测量线路四部分。

固体法是最早用来测定自然碳-14放射性成功而应用于断代的。其计数效率约5%,最高可测年代约为25,000年,与气体法和液体法相比显然太低了。虽然它所用的电子设备简单,但化学制备则较为繁复。1953年开始大规模核试验后,大气中人工放射性猛增,而固体碳吸附能力强,易在制备过程中受污染,因此1955年后完全被气体法代替而淘汰了。

今分别介绍气体法和液体法的实验过程如下。

1. 气体法

随着正比计数技术的发展,1953—1954年间建成气体法,使操作、精确度方面大为改进。气体法是将标本中含碳成分制备成适当的计数气体,充入计数管中,在正比区测其放射性;屏蔽装置与固体法相同,用重金属铅、铁或锌块叠成。采用正比区的理由是,计数管充高压工作,在正比区电压比盖革区低,并且对碳-14放射的 β 粒子可以从能量上鉴别。1955—1965年间建立的实验室大都使用此法。

采用的计数气体主要有二氧化碳、乙炔(C_2H_2)、甲烷等,它们各有优缺点,根据具体条件选用。气体法探测效率几达100%,因而要求标本量较少。

(1) 气体制备纯化流程

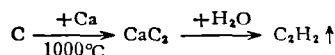
(i) 二氧化碳 14 制备方法最简单,使用安全,可充高压以增加探测器中含碳量,提高精度。制备时有机物通纯氧燃烧,无机物酸化即得。通常沿用有机化学中的管式炉燃烧办法,每天可制备1—2个标本。1968年开始英国博物馆碳-14实验室试用燃烧弹方法,将标本在高压氧容器中燃烧,使燃烧过程极为迅速,且可半自动化操作,每天制备标本可达4—5个,所得二氧化碳纯度较高,但燃烧弹设备较昂贵,目前正逐步推广使用。

二氧化碳作为计数气体,其电离电位较高,故相应地要求工作电压高,且对纯度要求严格,其中负电性气体如氧不能超过1/10⁶。纯化方法有多种,可以用加热的(450—700℃)银丝、铜丝、铬酸铅($PbCrO_4$)、氧化铜(CuO)等除去 Cl^- 、 SO_2 、 SO_3 、 $NOCl$ 、 NO_2 、 O_2 等;

另外用干冰丙酮冷却阱去除水汽，高真空纯化抽去杂质。也可以在系统中加高锰酸钾 (KMnO₄)、硫酸 (H₂SO₄)、硝酸银 (AgNO₃) 溶液吸收上述杂质，但操作不如上面的方法方便。也可以将二氧化碳吸收入氢氧化铵 (NH₄OH) 或苛性钠 (NaOH) 溶液后加酸放出得到纯化。还可以用固体吸收剂，如氧化钙 (CaO)、氧化铝 (Al₂O₃)、活性炭等纯化也很方便实用。

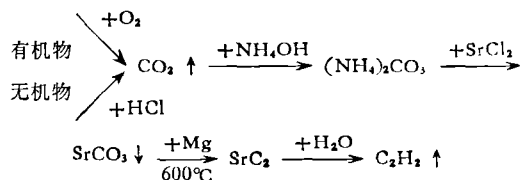
(ii) 乙炔 因一个乙炔分子中含有两个碳原子，充同样气压，效率相当二氧化碳两倍。它有三种制备方法。

(a) 钙法^[1]反应过程如下：



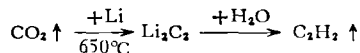
此法适用于含碳量较多的有机物质如木头、木炭等。

(b) 镁法^[2]反应过程如下：



需用耐高温高压的反应器，如控制不当有爆炸危险。

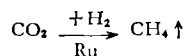
(c) 锂法^[3]反应过程如下：



亦可同木炭、碳酸锂直接合成。可大量制备标本，过程连贯，没有爆炸危险，但需有适当的反应器设备，目前锂法有取代上述各法的趋势。

乙炔的纯化较二氧化碳简便，一般采用通过干冰冷却的活性炭进行纯化即可。

(iii) 甲烷^[4] 是优良的计数气体，可充高压气。制备中需有专门设备及催化剂，一般用钌 (Ru)。



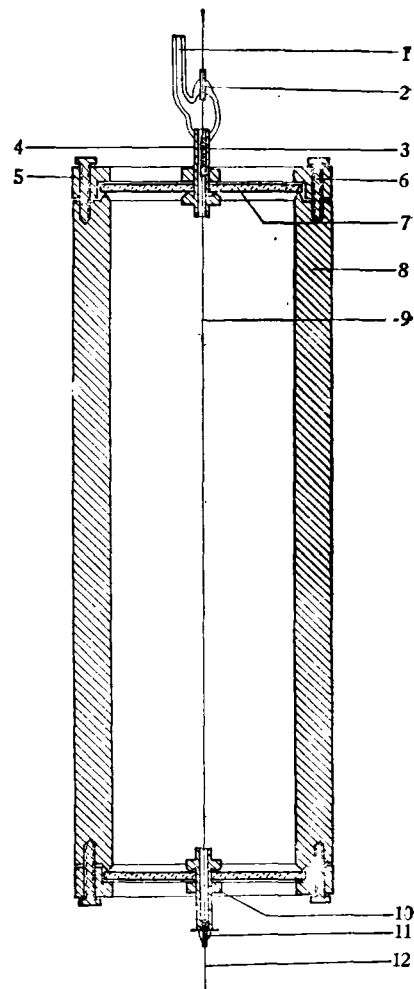
因有成套设备出售，此法也较为普遍。

其他个别实验室采用的气体有乙烷 (C₂H₆)，二氧化碳 + 二硫化碳 (CS₂) 等。

制备、纯化计数气体需在真空系统中进行。但制备气体过程中仍不可避免地受大气中氩污染，很难完全除去。因此气体法大都需要储存 2—3 个星期使氩衰变完，再充入计数管测量。

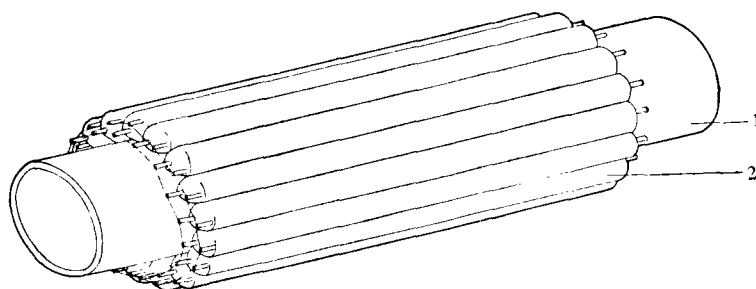
(2) 计数管

标本计数管和屏蔽计数管，是决定测量精确度的



a. 标本计数管

1. 充气管口 2. 玻璃柯伐接头 3. 弹簧 4. 保护管
5. 盖盘 6. 螺丝 7. 聚四氟乙烯封垫 8. 低碳钢管身
9. 不锈钢中心丝 10. 螺母 11. 玻璃柯伐绝缘子
12. 中心丝引出端



b. 屏蔽计数管图

1. 无缝钢管 2. 屏蔽计数管

图 2

关键设备，尤其前者充标本气体的正比计数管要求十分严格，不但在结构上要有良好的真空密封并耐高压，丝极能耐高电压，而且要选择放射性本底很低的各

种材料。衡量计数管的质量指标通常用： $\frac{\text{现代碳计数率}}{\sqrt{\text{本底计数率}}}$ 表示。显然本底越低，计数管体积越大，充气压越高，对测量越有利。有大至6—8升的计数管，但体积大了会增加本底，要求标本量也增多。充气压高了，工作电压也随着增高。所以一般标本管的体积约1—2升，充1—3大气压，使用工作电压在4000—8000伏范围内。标本量特少的测量中，也有采用小到几十毫升的本底计数率降到0.1次/分的计数管。因为要求特殊又用量不多，标本计数管多半由实验室自制。屏蔽圈大都用对带电粒子探测效率较高的盖革管。计数管大致可分成如下几种类型。

(i) 标本管和屏蔽管都是单个计数管，屏蔽管为测宇宙射线所用的盖革管，在标本管外围成一圈作反符合使用。标本管和屏蔽之间还可以加一重金属屏蔽如铅块、水银筒。图2为考古研究所实验室所用的标本计数管和屏蔽计数管圈。

(ii) 连通式环心计数管^[9]将标本管和屏蔽管圈装配成一个整体，中心是标本计数管，外围一组屏蔽管。内充同一计数气体都在正比区工作反符合使用。由于标本管的管壁内外无压差，使用聚乙烯薄膜上镀铝，大大减低了 γ 射线本底和阴极材料本底，可使总本底降至1次/分以下。但结构复杂，标本气体的使用效率较低。如H-O型(见图3)：总体积为2.7升，有效体积1.5升。本底计数率为0.8次/分，充1大气压乙烯得现代碳计数率为15.2次/分。

(iii) 不连通的环心计数管^[10]标本管和屏蔽管也装配成一个整体但分别充气，标本管在正比区工作，屏蔽管在盖革区工作可长期使用，标本气体的使用效率比连通式高。

(iv) 环形屏蔽管圈^[11]单独装配成一组屏蔽管圈，比单个盖革管组成的圈排列严密。屏蔽圈与标本管之间还可增加一层重金属如铅或水银屏蔽以降低本底。中心标本管还可采用双管、四管同时充几个标本气体测量以提高设备使用效率。

(v) 随着闪烁晶体技术的发展，还可以用闪烁晶体包围标本管提高屏蔽效率^[9]。但一般标本管体积较大，需大体积晶体，价格昂贵。

由于太阳黑子周期性活动等影响，宇宙射线产生的中子流变化可能对剩余本底发生影响。为降低这部分本底还可以用中子计数管监察以校正本底的变化。或者在屏蔽层中部加入硼酸石蜡吸收掉中子。

(3) 测量

测量碳-14放射性的电子测量仪器方框图如图4。

为减小测量统计误差需作长时间测量，一般需每次测500—1000分钟以上，因此要求测量仪器长期稳定可靠，并保持测量环境和条件一致，在测量过程中还必须随时监察仪器工作是否正常，每隔10分或30分

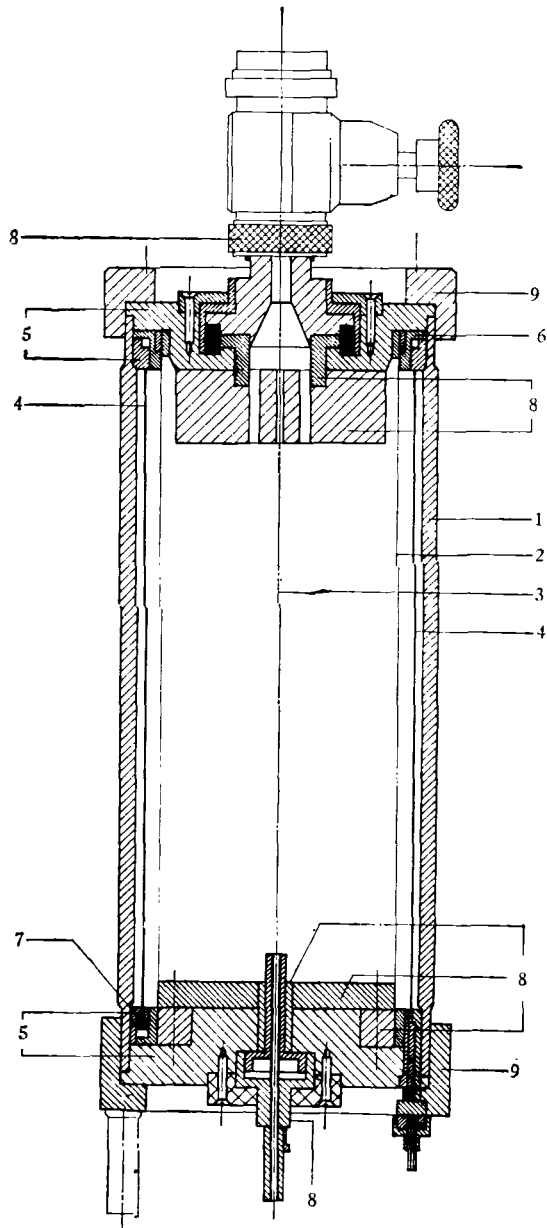


图3 连通式环心计数管

1. 计数管壁
2. 薄膜(镀铝的聚乙烯)
3. 标本计数管的阳极丝
4. 反符合计数管的阳极丝
5. 隔开反符合丝的聚四氟乙烯圈
6. 薄膜的接触圈
7. 拉紧反符合丝的金属圈
8. 中心管阳极丝的绝缘
9. 金属旋盖

打印一次计数，检查计数涨落是否符合统计规律。隔几天再重复测量一次，二次测量在统计误差范围内应当符合。

一般计算的年代误差只考虑统计误差，实际上还应包括其他实验误差，总的误差应稍大于上述统计误差值。

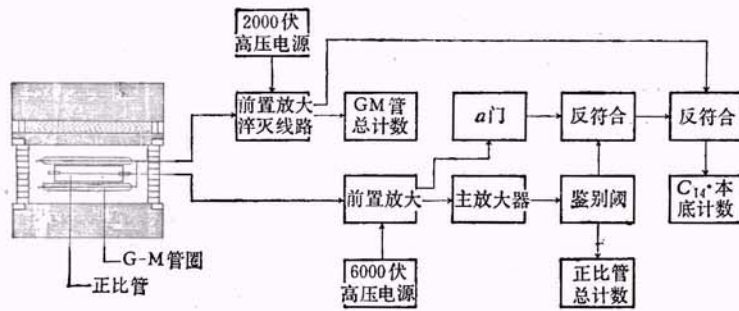


图4 电子测量仪器方框图

2. 液体法

将标本中的碳制备成闪烁液体的溶剂或稀释剂，用光电倍增管双管符合测其碳-14放射性。这一方法开始研究早在五十年代中期，选用的液体有甲苯、乙苯等，陆续有所应用。由于标本制备过程中化学中的困难较大，始终没有多大发展。1965年前后实验室制备苯过程变得方便了，采用适当的触媒使合成苯的操作、产量、纯度大为改进，因而得到推广。由于液体法换样方便，还可以自动化，屏蔽体积小，材料节省，目前已有逐步取代气体法的趋势。但气体法仍有使用标本量小、探测效率高等优点，而有存在价值。1975年北京大学历史系考古专业碳-14实验室把我国工业上合成苯的方法经过改进应用到实验室合成获得成功^[3]，不但合成效率高而且操作简便，这对我国碳-14测定年代法的推广应用创造了有利的条件。目前已有好几个实验室开始应用液体法。

(1) 苯的合成

使用催化剂由乙炔合成苯。乙炔的制备与上述方法相同，但纯化较为简单。按所用触媒分为钒法和铬法。

(i) 钒法^[6] 主要是用氧化钒 (V_2O_5) 结合于活性氧化铝上面。使用前加热活化。合成后加热触媒收集苯，产率可达90%。所得纯苯可直接用于测定。

(ii) 铬法 采用固定床静态法，以氧化铬-氧化铝-氧化硅 ($CrO_3-Al_2O_3-SiO_2$) 为催化剂，使用前加热活化，将乙炔通过催化剂即形成苯直接滴入收集容器。乙炔转化率几达100%，苯收率可达80—90%左右，所得苯纯度较高可直接用于测定^[3]。

(2) 闪烁液体和标本池

闪烁液体的配制可以有多种，依渗入标本苯量按一定比例配装。采用标本苯量依标本量多少和精确度要求而定，

日常操作以3—5cc左右比较合适。选用合适的标本池是液体法中一重要环节，这对降低本底提高探测效率都有作用。尤其因标本苯是挥发性液体及良好溶剂，密封方法需特别考虑。

(3) 屏蔽和测量

双管符合计数线路方框图如图5所示^[3]。

三、碳-14年代测定中的问题^[10]

单就自然碳-14的 β 射线的精确测量技术而言，目前已使年代测定可以精确到20—30年。而测定年代中的其他一些问题却使碳-14年代的误差远远超过了上述精确度而自然暴露出来。有些问题逐步得到解决，使碳-14年代更符合于实际年代，有些则仍在摸索解决之中。了解这些问题对使用碳-14年代是十分必要的。

1. 碳-14的半衰期测定

五十年代初限于核物理实验水平对于碳-14半衰期并没有精确测定，选用 5568 ± 30 年值有一定任意性。以及在测定已知年代标本中出现了偏差，要求精确测定。1961—1962年采用细致的放射性稀释和精

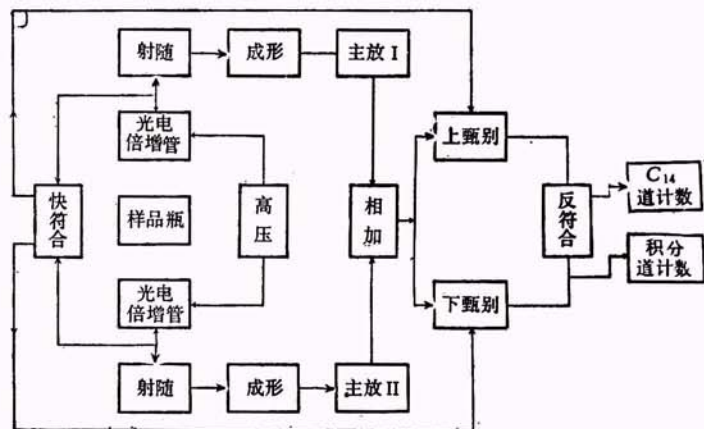


图5 双管符合计数线路方框图

确测量技术重新测定了碳-14半衰期值,目前认为 5730 ± 40 年是较为可靠的物理值。但由于碳-14方法沿用 5568 ± 30 年已有多年,不便改动,一直沿用至今称为惯用值。因此使用碳-14年代时必须了解采用的碳-14半衰期值。用惯用碳-14半衰期值算出的年代转到用新的物理值只要乘1.029即得。

2. 同位素分提

碳有三种重量不同的同位素:碳-12,碳-13,碳-14。由于某些原因例如热运动中轻重同位素的活动性不同等,各类物质吸收大气二氧化碳组成其组织前后会使碳的同位素组成改变。这种现象称之为碳的同位素分提效应。它出现于大气二氧化碳与各种动植物物质、无机盐的碳的交换循环以及实验室标本制备过程中。

各种标本中碳的同位素组成不一致,会给碳-14年代带来明显误差,因此必须统一比值。这可用质谱仪测碳-13的分提值,由此推算碳-14的分提值而对碳-14年代作相应校正。

碳-14标本中植物标本占多数。原先发现不同植物的不同分提,认为是仅由于地区和土壤的原因。最近勒曼(Lerman)从植物生理研究结果发现,各种植物的同位素组成主要由植物光合作用途径不同而决定的。基本可分三种类型,对碳-14年代的校正分别为+200年,+130年,-30年^[11],他认为这可供没有质谱仪设备的实验室参考使用。

3. 现代碳标准放射性的确定

碳-14年代是从测定标本目前的碳-14放射性同其原始放射性比较,依碳-14蜕变公式计算而得:

$$A = \tau \ln \frac{N_0}{N_A}$$

N_0 原指标本原始放射性,当然无法直接测定。只好假定几万年内处于交换状态的各种物质的碳-14放射性保持恒定,以测现代处于平衡状态的物质的碳-14放射性作为标本原始放射性。但现代碳放射性的精确测定事实上存在着复杂的现象。

由于人类活动结果改变了近百年来大气二氧化碳的同位素组成。先是十八世纪以来全世界普遍使用矿物燃料,使大气二氧化碳中非放射性成分增加,而使碳-14放射性比过去减低约1—4%,称此为工业效应。近三十年来核爆炸污染了大气,又致使近年来生长的植物碳-14放射性增加了50%左右,称为核爆炸效应。

不同地区生长的不同植物也可能存在不同的同位素组成,各实验室在制备测量过程中也会有影响。这些因素决定了任何碳-14实验室必须慎重确定现代碳标准放射性,才能测出可靠的碳-14年代。为了便于比较,各实验室都倾向于采用统一的现代碳标准物质。

1959年国际会议确认以NBS(美国国家标准局)草酸作为现代碳标准物质,而以其1950年放射性的95%为现代碳标准放射性 N_0 ,同位素组成统一到 $\delta C^{13} = -19\%$ ^[12], δC^{13} 值是与标准物质(美国芝加哥石灰石即PDB标准)的 C^{13} 值作比较而得。

但是草酸在化学制备过程中容易发生严重同位素分提,必须谨慎使用。1972年国际会议又确定ANU(澳大利亚国立大学)-蔗糖为现代碳次级标准物质,其放射性为现代碳标准放射性的+160%, δC^{13} 为 $-11 \pm 2\%$ ^[13]。

目前国内根据各实验室的要求也正在着手选择和确定现代碳标准物质。

4. 树轮年代校正

目前采用统一的现代碳标准放射性作为年代计算的基础,而事实上由于宇宙射线强度变化、太阳黑子活动、地球冰期、海洋扩缩和地磁场变化等影响,过去物质中碳的碳-14放射性并不是恒定不变,而有一定起伏。这一趋向必然导致碳-14年代偏离真实年代。

碳-14方法建立初期误差范围达几%,可以认为碳-14放射性基本上相同。随着技术的改进,精确度达1%以内,大于1%的碳-14放射性变化就测定出来了。最早证明碳-14浓度在过去有起伏是在1958年,发现十七世纪生长的树木比十九世纪生长的树木其碳-14含量约高2%,称为德夫里斯(de Vries)效应。这一现象追溯到过去则碳-14年代应作校正。

校正碳-14年代必需依靠更为确切的测年方法。树木年轮计年方法可提供近八千年来的碳-14年代校正。实验表明只有当年生长的树轮木质和该年大气二氧化碳处于交换平衡状态。树轮生长年代可以提供真实年代,用碳-14方法测定相应树轮得出碳-14年代。这样测定的一系列对照年代目前可追溯到七千多年,测定数据近千个。依此可作校正曲线图或校正数字表,对碳-14年代作出相应的树轮年代校正。二千年内最大差别约160年;三千年以上趋向于年代越老,碳-14年代越偏近,最大偏离可达八百余年。因此年代精确度要求较高的考古学应用中,树轮年代校正十分必要。

最早发表的休斯(Suess)校正曲线是根据美国拉奇屋拉实验室单独测定的数据作出的,没有相应的校正数字表。其弯曲和曲折较多,但原作者认为它真实代表了大气中碳-14放射性的快速变化。

目前发表的还有拉尔夫(Ralph),达蒙(Damon),克拉克(Clark)等人^[13,14]的校正曲线和校正表,以及为了使用方便而由此引出的其他一些校正表,都是综合了许多实验室的测定数据经过不同的数据处理方法而获得的。这些曲线和表的校正年代和误差的表示方法不一致,但总的趋向和校正后的年代范围大致相同。

对于八千年前碳-14年代可以用其他方法对照(如

热发光法、纹泥法等),但都还不能如树轮年代校正那样作出系统校正。

5. 标本污染^[11]

碳-14 方法主要用于测定过去历史事件和自然现象的真实年代。首先要求标本碳处于交换状态的年代同自然和历史事件的年代一致,并且碳原子在埋葬、储存过程中没有经受交换或污染。这不但在收集标本时必须十分注意,而且实验室首先要对碳-14 标本作严格的预处理以保证所取碳样的可靠。一般实验室采取统一的预处理过程,如先检出外来异物,然后用酸碱化学清除无机盐和腐植酸的污染。对于骨头标本要清除尽无机碳部分,取有机碳部分进行测定。土壤等成分复杂的标本需分离出各种成分分别测定。贝壳标本需酸化清除表层污染。事实上还会有许多复杂因素干扰所测年代的可靠性。如腐植酸中碳原子的来源可以是本身的,也可能是经过交换的。特殊地区(如火山喷发地区、海洋等)生长的植物或贝类其原始放射性又不同于一般地区。

标本制备过程中更需严格防止现代碳、本底碳或其他不同年代碳的污染。

鉴于上述种种原因,对于有争议的碳-14 年代需要作仔细的调查研究、分析检定方能判断其可靠程度。由于存在着统计误差以及各种实际存在的误差,要判断几十年的差别是很困难的。

四、碳-14 方法的应用实例

碳-14 方法主要应用在考古学中确定文字记载以前人类活动遗址的绝对年代和近几万年内自然地理、地质的绝对年代。现略举几个应用的实例如下:

1. 旧石器时代晚期的著名遗址——北京周口店山顶洞人遗址,经测定距今将近两万年。

2. 新石器时代仰韶文化著名遗址——西安半坡遗址不同地层的四个年代数据是:距今 6720 ± 135 年; 6560 ± 130 年; 6500 ± 130 年; 6240 ± 200 年。

3. 辽宁省金县普兰店全新世沉积中出土的古莲子,经北京植物园培育尚能发芽生长开花结果,经碳-14 测定距今已有近千年。

4. 西安半坡遗址出现有大量种植的小米,浙江河姆渡遗址中出现有大量种植水稻,经碳-14 测定距今均在 6500 年前,说明 6500 年前我国就有了相当发达

的农业。

5. 上海县马桥公社出土古代海浪冲积形成的贝壳、蛤蜊壳碎末,经测定距今 6340 ± 250 年,可以推断当时的海岸线在此经过。

6. 为基本建设工程地质勘测划分地层提供资料。例如北京饭店地下 13 米处两棵大树,经测定距今近 30,000 年,证明地层相当古老;湖北某水库工地河床下 5 米深处挖出的树木经测定距今 6500 多年,可以推断泥沙淤积的速度。

大气核爆炸使大气二氧化碳的碳-14 放射性增加并反映到各类物质中,借此可扩展应用到研究土壤、生物、大气流、海洋等。从树轮年代校正表中又可为研究过去宇宙射线、地球物理参数、古气候等变化提供线索。

近几万年内地质、地理、水文等变化的研究,又可为国民经济基本建设服务。碳-14 方法在这方面的应用应该引起应有的重视。

参 考 文 献

- [1] Libby, W. F., *Radiocarbon Dating*, (1955); *Radiocarbon*, 1—17 (1959—1967).
- [2] 中国科学院考古研究所实验室,《考古》, -1 (1972), 52—56;
中国科学院贵阳地球化学研究所 C¹⁴ 实验室,《地球化学》, -1 (1974), 135—137;
中国科学院地质研究所 C¹⁴ 实验室,《地质科学》, -4 (1974), 383—384.
- [3] 北京大学历史系考古专业 C¹⁴ 实验室,《文物》, -12 (1976) 80—84.
- [4] De Vries, Hl. & Barendsen, G., *Physica*, 19 (1953), 987—1003.
- [5] 中国科学院考古研究所实验室,《考古》, -1(1976), 28—30.
- [6] Noakes, J. E. Kim, S. M. Stipp, J. J., *Proc. 6th. Intern. Conf. Radioc. & Tri. Dat.*, (1965), 68—92.
- [7] Sharp, R. A. & Ellis, J. G., 同上, (1965), 17—28.
- [8] Houtermans, F. G. & Oeschger, H., *Helv. Phys. Acta.*, 31 (1958), 117—126.
- [9] Nydal, R., *R. S. I.* 33 (1962), 1313—1320.
- [10] 中国科学院考古研究所实验室,《考古》, -5 (1974), 333—338.
- [11] *Proc. 8th. Intern. Radioc. Dat. Conf.*, (1972).
- [12] *Proc. 12th. Nobel. Symp. Radioc. Varia. & Abs. Chron.*, (1970).
- [13] Ralph, E. K. Michael, H. N. & Han, M. C., *MASCA Newsletter*, 9 (1973), 1—20.
- [14] Clark, R. M., *Antiquity*, 49 (1975), 251—266.

(上接第 168 页)

斗在一个多世纪以后的我们社会主义新中国的物理工作者,仍然有很大的教益。我国虽然还是一个发展中的国家,科学技术与世界先进水平相比还较落后,但是我们有无比优越的社会主义制度,我们的工作条件比

法拉第当年不知要好多少倍。特别是在粉碎了“四人帮”、科学技术大解放的今天,我们物理工作者更要坚决遵照以华主席为首的党中央抓纲治国的英明决策,发挥冲天的干劲和科学精神,在自己的岗位上竭尽全力,争取为实现“四个现代化”做出自己最大贡献。