

Кулькова М.А.

**Радиоуглерод (^{14}C) в окружающей среде и
метод радиоуглеродного датирования**

Учебно-методическое пособие

Санкт-Петербург

2011

ББК я73
К 90

*Печатается по рекомендации кафедры
геологии и геоэкологии и решению
Редакционно-издательского совета
РГПУ им. А. И. Герцена*

Рецензенты: доктор сельскохозяйственных наук, профессор
Любимов Александр Владимирович
доктор географических наук, профессор
Карлович Игорь Анатольевич

К 90 **Кулькова М. А.**
Радиоуглерод (^{14}C) в окружающей среде и метод радиоуглеродного датирования: Учебно-методическое пособие. — СПб.: Издательство РГПУ им. А. И. Герцена, 2011. — 40 с.

ISBN 978-5-8064-1673-6

Учебно-методическое пособие рассматривает вопросы загрязнения окружающей среды долгоживущим радиоактивным изотопом углерода. В пособии изложены методы пробоподготовки образцов, измерения и расчетов радиоактивности радионуклида в окружающей среде, а также рассмотрена методика радиоуглеродного датирования.

Пособие предназначено для студентов очного и заочного отделений географических, геологических и археологических факультетов высших учебных заведений.

ББК я73

ISBN 978-5-8064-1673-6

© Кулькова М. А., 2011

Кулькова М.А.

Радиоуглерод (^{14}C) в окружающей среде и метод радиоуглеродного датирования.

Учебно-методическое пособие

Предисловие

Оценка состояния окружающей среды сегодня является одним из приоритетных направлений. В последнее время большое внимание уделяется охране окружающей среды, особенно в связи с развитием атомной индустрии. Эксплуатация ядерных реакторов в настоящее время – это обычный рутинный процесс, но, несмотря на достаточно высокий уровень развития атомной промышленности, система работы атомных станций требует специальных охранных и контролируемых мероприятий, не говоря уже о сбоях и неполадках в работе атомных реакторов. Поступление отходов ядерного цикла в окружающую среду приводит к процессам загрязнения и повышения радиационной опасности, которая может вести к гибели живых организмов. Одним из опасных радиоактивных изотопов, поступающих в окружающую среду, является радиоактивный изотоп углерода. Несмотря на то, что количество радиоуглерода, которое выделяется в окружающую среду при работе реакторного цикла, представляет сравнительно небольшую долю от общего загрязнения радионуклидами, вклад в общую эффективную дозу облучения этого радионуклида составляет около 56%. Разрушающее воздействие изотопа радиоуглерода на живые организмы определяется его биологическим сродством к тканям живого организма. Отсутствие данных по геохимии долгоживущего радионуклида ^{14}C обусловлено, прежде всего, с трудоемкими методами пробоподготовки и измерения. Представленное методическое пособие содержит комплекс рекомендаций и указаний для выполнения исследований по измерениям и определению и оценке содержания радиоактивного изотопа углерода в окружающей среде.

Применение радиоактивного изотопа углерода, как геохронологического инструмента для определения возраста артефактов и событий до 56000 лет, представляет отдельное направление изотопной геохимии. Традиционный метод определения радиоуглеродного возраста с помощью жидкостных сцинтилляционных счетчиков является трудоемким

и многоступенчатым процессом. В методическом пособии изложены все ступени подготовки образца и расчеты для определения возраста методом радиоуглеродного датирования, даны рекомендации для проведения этого анализа на базе ЦКП «Геоэкология» РГПУ им. А. И. Герцена.

Учебно-методическое пособие предназначено для обеспечения учебного процесса в рамках реализации основных образовательных программ магистратуры по направлению подготовки «050100 – Педагогическое образование», магистерская программа «Эколого-геологическое образование» федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования (ФГОС ВПО). Данное пособие может использоваться, для проведения лекционных и лабораторных работ в РГПУ им.А.И.Герцена дисциплин общенаучного цикла (вариативная часть): «Экологическая геоморфология» (1-й курс, 1-й семестр, 3 кредита); дисциплин профессионального цикла (вариативная часть): «Геохимические методы исследований окружающей среды» (2-й курс, 3-й семестр, 3 кредита), «Эколого-геологические методы исследований» (2-й курс, 4-й семестр, 3 кредита), «Проблемы экологической геологии» (1-й курс, 1-й семестр, 4 кредита), «Современные методы анализа вещества» (1-й курс, 1-й семестр, 3 кредита), «Палеогеография плейстоцена и голоцена» (2-й курс, 4-й семестр, 3 кредита), а также использоваться в курсах лекций и практических занятий дисциплин «Геология четвертичного периода» (2-й курс, 3-й семестр, 3 кредита), «Экскурсионная и музейная деятельность в геологическом образовании» (2-й курс, 4-й семестр, 2 кредита), «Экологические кризисы в истории Земли» (2-й курс, 4-й семестр, 2 кредита), что предусматривает более глубокое изучение теории и методов проведения научных исследований.

Данное учебное пособие развивает такие общекультурные компетенции, как использование знаний современных проблем науки и образования при решении образовательных и профессиональных задач (ОК-2); способность к самостоятельному освоению новых методов исследования, к изменению научного профиля своей профессиональной деятельности (ОК-3) Пособие направлено на реализацию таких профессиональных компетенций учащихся, как умение анализировать, систематизировать и обобщать результаты научных исследований и применять их при решении конкретных исследовательских задач (ПК-5); использовать индивидуальные креативные способности для оригинального решения исследовательских задач (ПК-6); навыки самостоятельно осуществлять научное исследование с использованием современных методов науки (ПК-7), и является весьма ценным источником при написании выпускных квалификационных работ и магистерских и кандидатских диссертаций.

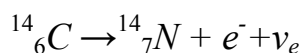
Пособие может быть рекомендовано студентам географических, геологических и археологических факультетов высших учебных заведений. Учебно-методическое пособие подготовлено в рамках программы Министерства образования «Научные и научные педагогические кадры», ПК-1156.

Глава 1

Радиоактивный изотоп углерода (^{14}C) в окружающей среде, антропогенные и техногенные факторы загрязнения

Радионуклид ^{14}C постоянно образуется в верхних слоях атмосферы (на высоте 8-18 км) при взаимодействии нейтронов космического происхождения с ядрами азота по реакции $^{14}\text{N} (n, p)^{14}\text{C}$. Стабильный изотоп азота (^{14}N) в атмосфере подвергается действию космических лучей, превращающих его в изотоп углерода ^{14}C , который имеет период полураспада 5730 лет. Проникая в верхние слои атмосферы, частицы расщепляют находящиеся там атомы, способствуя высвобождению протонов и нейтронов. Содержащиеся в воздухе атомы азота поглощают нейтроны и высвобождают протоны. Эти атомы имеют, как и прежде, массу 14, но обладают меньшим положительным зарядом; теперь их заряд равен шести. Таким образом исходный атом азота превращается в радиоактивный изотоп углерода: $n + ^{14}_7\text{N} \rightarrow ^{14}_6\text{C} + p$, где n , N , C и p означают соответственно нейтрон, азот, углерод и протон. Образование радиоактивных нуклидов углерода из атмосферного азота под воздействием космических лучей происходит со средней скоростью ок. 2,4 ат./с на каждый квадратный сантиметр земной поверхности. Изменения солнечной активности могут обусловить некоторые колебания этой величины. Поскольку углерод-14 радиоактивен, он нестабилен и постепенно превращается в атомы азота-14, из которых образовался; в процессе такого превращения он выделяет электрон – отрицательную частицу, что и позволяет зафиксировать сам этот процесс. Подобно обычному углероду, радиоуглерод окисляется в воздухе, и при этом образуется радиоактивный диоксид (углекислый газ) [2,18]. Под воздействием ветра атмосфера постоянно перемешивается, и в конечном итоге радиоактивный углекислый газ, образовавшийся под воздействием космических лучей, равномерно распределяется в атмосферном углекислом газе. Однако относительное содержание радиоуглерода ^{14}C в атмосфере остается чрезвычайно малым – ок. $1,2 \cdot 10^{-12}$ г на один грамм обычного углерода ^{12}C . Углерод имеет 2 стабильных изотопа - ^{12}C (98,89%) и ^{13}C (1,11%). Кроме того, на Земле имеются следовые количества радиоактивного изотопа ^{14}C (0,0000000001%). Благодаря постоянным потокам космических лучей, бомбардирующих атмосферу Земли, образование ^{14}C происходит постоянно. Полученный

углерод быстро окисляется до $^{14}\text{CO}_2$ и в дальнейшем усваивается растениями и микроорганизмами, поступая в пищевую цепь других организмов. Таким образом, каждый живой организм постоянно получает определённое количество ^{14}C в течение всей жизни. Космические лучи являются источником радиоактивности всех живых организмов. Как только организм погибает, такой обмен прекращается, и накопленный ^{14}C постепенно распадается в реакции бета-распада:



Испуская электрон и антинейтрино, ^{14}C превращается в стабильный азот [6, 27] (рис.1). Совместный эффект радиоактивных потерь и новых образований в стратосфере приводит к постоянной, хотя и незначительной, равновесной концентрации ^{14}C в биосфере. Максимальная энергия β -частиц — 0,155 МэВ. Средняя энергия — $4,495 \cdot 10^{-2}$ МэВ. Максимальный пробег в ткани — 0,38 мм, в воздухе — 23 см [5]. Выбросы ^{14}C из АЭС являются дополнительным, но незначительным фактором накопления этого радионуклида в атмосфере, составляющим десятые доли процента от уровня естественного фона. Более значительные количества ^{14}C , сравнимые с содержанием его в атмосферном воздухе, выбрасываются при переработке твэлов, в которых он накапливается в результате нейтронной активации примесей топлива и теплоносителя [21]. В процессе фотосинтеза ^{14}C усваивается растениями, через которые он попадает в организмы животных и человека. Локальные очаги загрязнения ^{14}C могут оказаться, как вблизи АЭС на расстоянии 1–2 км от ее выбросной вентиляционной трубы, так и в растениях, находящихся от АЭС на расстоянии 20–30 км [30]. Повреждающее действие ^{14}C , вошедшего в состав молекул белков и, особенно, в ДНК и РНК живого организма, обусловлено как радиационным воздействием β -частиц и ядер отдачи азота, так и изменением химического состава молекулы в результате превращения атома углерода в атом азота. Значительная часть повреждений ДНК при распаде ^{14}C приводит преимущественно к генным мутациям второго и третьего порядков, связанным с изменением химической структуры кодонов. Такие изменения практически не восстанавливаются системой репарации и являются необратимыми [7].

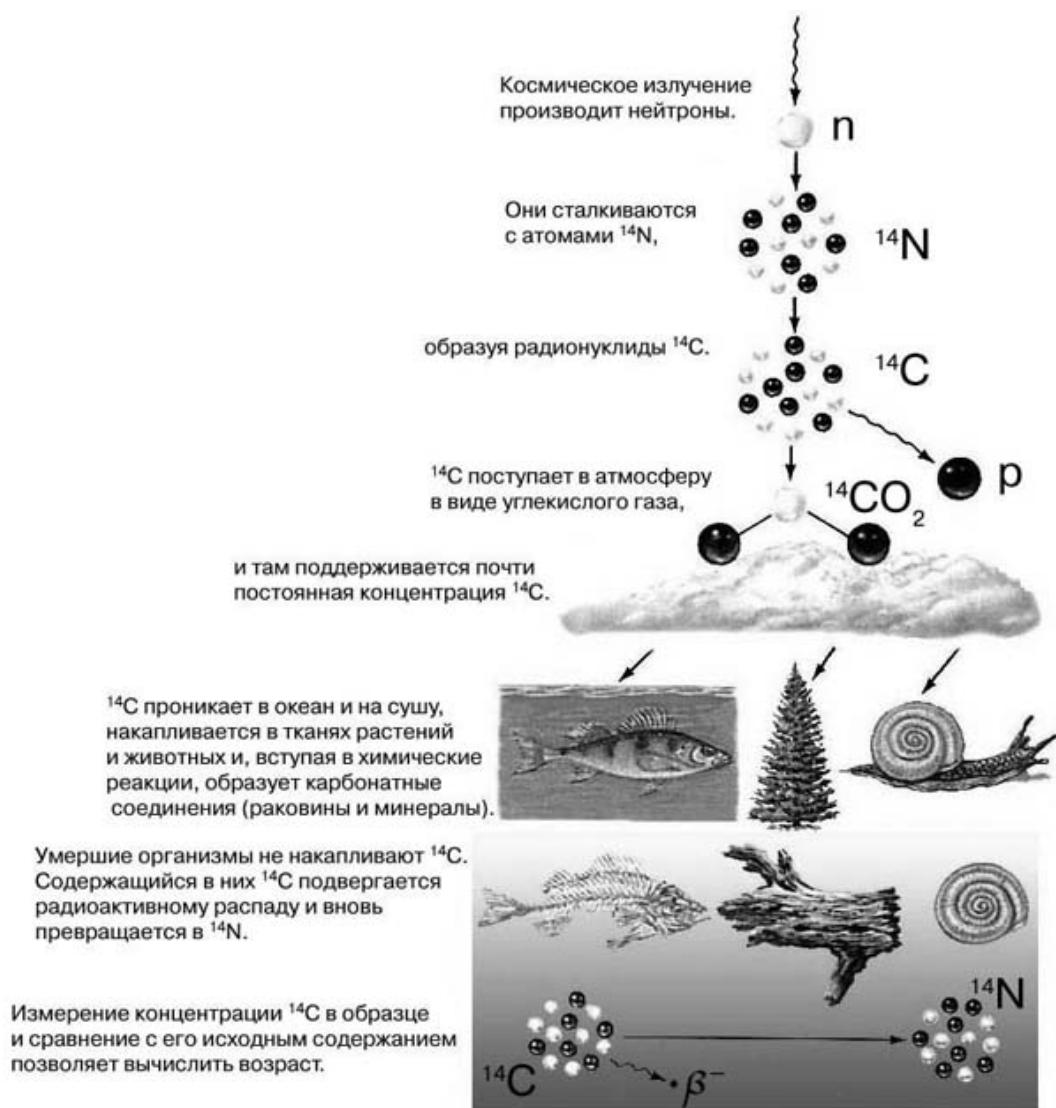


Рис.1 Процесс образования радиоуглерода в атмосфере и стадии его поступления в окружающую среду [6]

По данным, трансмутации составляют около 10 % всех повреждений (генетических и соматических), являющихся следствием облучения человека содержащимся в организме ^{14}C . Химическая форма соединений ^{14}C в выбросах зависит от типа реакторов [1]. В выбросах реакторов типа ВВР 95 ^{14}C находится в формах CO_2 , CO – 2,5% и в виде гидрокарбонатов. В выбросах реакторов типа РВР 80 ^{14}C — в форме CH_4 и C_2H_6 , 5 % — CO_2 и CO . Выброс ^{14}C из реакторов с графитовым замедлителем оценивается в 10^{11} Бк/(МВт · г.). Наиболее высокий нормализованный выброс у реакторов на тяжелой воде (НВР) — $(1,0, 1,7) \cdot 10^{13}$ Бк/(ГВт · г.), а наименьший — у реакторов типа РВР и ВВР, составляющий $(2, 5) \cdot 10^{11}$ Бк/(ГВт · г.). В системе СИ за единицу активности принят 1 Бк (беккерель). 1 Бк = 1 распад/с. Внесистемная единица активности — Ки (кюри). 1 Ки = $3,7 \times 10^{10}$ Бк [8]. При ядерных взрывах за счет нейтронной активации азота в атмосферном воздухе за период 1945–1980 гг. образовалось $2,2 \cdot 10^{17}$ Бк ^{14}C , что примерно в 1,6 раза больше равновесной

активности ^{14}C природного происхождения в тропосфере (рис.2). Серии измерений радиоуглерода в древесных кольцах при сравнении с прямыми атмосферными измерениями радиоуглерода дали хорошую корреляцию. Измерения радиоуглерода в кольцах деревьев относящихся к периоду резкого подъема атмосферной концентрации ^{14}C за счет бомб-эффекта показали, что мобильная фракция текущего года может быть найдена в кольцах предыдущих лет.

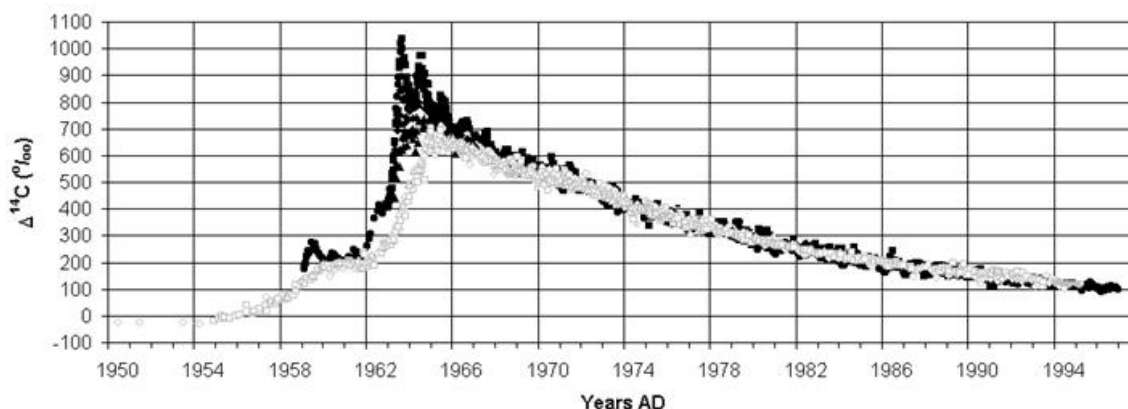


Рис.2 Изменение содержания радиоуглерода в атмосфере [15].

Удельная активность ^{14}C в биосфере на поверхности Земли достигает 230 Бк/кг природного углерода.

В настоящее время в развитых странах начинают уделять все большее внимание вопросам геохимии долгоживущих радионуклидов ^3H и ^{14}C в различных компонентах окружающей среды в связи с различными задачами, касающимися охраны окружающей среды и безопасности человека. Большое внимание уделяется исследованиям поведения радиоактивного изотопа углерода в Великобритании в связи с загрязнением морской среды при функционировании Британского ядерного реактора (Селлафилд, северо-запад Англии). Средние содержания радиоактивного изотопа углерода [12, 13] в водах и биоте в прибрежной морской зоне, в удаленной части от потенциально опасных источников составляют $247,6 \pm 1$ Вк/кг. ^{14}C активность в растворенном органическом углероде морской воды и части морской биоты существенно превышает «ожидаемые» фоновые значения в окружающей среде. Такое загрязнение оказывает влияние на морскую биоту, которая извлекает углерод из воды в этой части Северного моря. При работе реактора Селлафилд радиоактивные отходы сбрасываются в Ирландское море и ^{14}C является главным компонентом этого загрязнения. ^{14}C жидкие сбросы Селлафилда находятся в неорганической форме, и оказывают воздействие на радиоактивную активность растворенного неорганического углерода морской воды. Превышение ^{14}C в биоте, отложениях над фоновыми значениями было зафиксировано в Ирландском море, но скорости и механизмы процессов перехода все еще не поняты и относительно простой

подход с использованием K_d (коэффициент распределения), который используется для других изотопов, например, цезия и америция не может быть применен к ^{14}C . Проблема определения K_d и фактора концентрации для ^{14}C заключается в том, что общая концентрация углерода включает содержание углерода в органическом веществе, карбонатах, бикарбонатах и углекислом газе. Пока еще недостаточно данных для того, чтобы определить, какая из фракций вносит наибольшее влияние. ^{14}C ведет себя достаточно консервативно в растворенной неорганической фракции морской воды. Небольшая доля переходит из растворенной фракции в другие биогеохимические фракции водной толщи. Фоновые значения для нерастворенного неорганического углерода были получены при измерении содержания радиоуглерода в мелководном бассейне Буртонпорта (Северное море) и в водорослях. Морские водоросли используют растворенный углерод и затем продуцируют общий углерод. Средние фоновые значения для 1997-1999 годов 251 ± 1 Bq/kg. Фоновые значения для других трех биогеохимических фракций водной толщи гораздо сложнее оценить, т.к. они больше зависят от локальных вкладов, таких как, снос материала с побережья, перерыв в осадконакоплении и др. В качестве фоновых значений для этих фракций в Ирландском море были выбраны образцы, отобранные в 1989 году. Использованные значения для этих фракций были 144 ± 10 , 125 ± 6 , and 176 ± 4 Bq kg⁻¹. Исследования показали, что около 100% всего ^{14}C , который поступает из Селлафилда и распространяется по Ирландскому морю за несколько месяцев в форме нерастворенного неорганического углерода и в незначительной доле попадает в отложения. В Румынии одним из опасных зон загрязнения является район расположения Черноводского ядерного реактора [14], который относится к типу (PHWR) ядерных реакторов. Реакторы этого типа выбрасывают в окружающую среду радиоуглерод в твердой, жидкой и газообразной форме. Поэтому в регионе проводится постоянный мониторинг содержания ^{14}C , особенно для водной среды. Содержание фоновой активности радиоуглерода была установлена рядом организаций на уровне 250 Bq/kg ((Institute de protection et de sûreté nucléaire (France), the National Radiological Protection Board (United Kingdom), и the Inspectorate for Nuclear Reactor Safety (Switzerland)). В соответствии с этими данными, уровень содержания ^{14}C , который будет выше этого фонового значения, за исключением уровня ^{14}C космической радиации, считается загрязнителем (International Atomic Energy Agency 2004). Определение содержания радиоуглерода в природных компонентах региона расположения Черноводского ядерного реактора с помощью низкофонового сцинтилляционного счетчика позволяет контролировать даже незначительные превышения в концентрации радиоуглерода над фоновыми значениями. Это дает возможность предотвратить загрязнение в регионе на уровне безопасном для окружающей среды. Многие

исследования показывают, что вблизи ядерных реакторов увеличивается уровень содержания ^{14}C в растениях и воздухе. Например, была изучена растительность вблизи Игналинской атомной станции. Исследования белорусских ученых [23] показали, что концентрация радиоуглерода варьировала в 1978-1986 годах 115-150 pMC (% современного радиоуглерода). Изменение концентрации связано с выбросами в атмосферу радиоактивных изотопов в процессе операционного цикла ядерного реактора. Вдали от Игналинской АЭС содержание ^{14}C в природных объектах находится в пределах 92-107 pMC. Эти значения хорошо коррелируют с концентрацией «чистого» воздуха Центральной Европы. В образцах растительности 1994-1999 года была зарегистрирована высокая ^{14}C концентрация, что, вероятно, связано с аварией на Чернобыльской АЭС. Т.к. авария на Чернобыльской АЭС имела место в сезон вегетации, основная порция радиоактивного углерода, который поступал в воздух, была абсорбирована растениями. Так, в регионе Минска, содержание ^{14}C в растениях 200 pMC, в Гомельском регионе содержание выше 600-700 pMC. Эти данные отражают последствия радиоуглеродного загрязнения, т.к. концентрации ^{14}C могут перераспределяться благодаря биогеохимическим процессам. Этот процесс также может быть прослежен по распределению вдоль вертикального профиля почв и растительности болот. Концентрация радиоуглерода в почвах болот была той же самой, как при оценке 1986-1987 года. Концентрация ^{14}C в верхней части профиля достигала 825 pMC и постепенно уменьшалась с уменьшением глубины до 145 pMC (25-30 см). Т.е. радиоуглерод, который был поглощен растительностью в результате аварии на АЭС, мигрировал и перераспределялся в нижние части почв. Высокие концентрации радиоуглерода могут быть зафиксированы не только в растительности, но и в яичной скорлупе пернатых птиц, которые гнездуются в зоне развития болот. Самые высокие концентрации радиоуглерода характерны для яичной скорлупы птиц, которые гнездуются в мелководных водоемах и в верхней части увлажненных почвенных горизонтов. Исследованиям геохимии трития и радиоуглерода в биологических объектах (пресноводных раковинах и рисе) и почвах посвящена работа Yankovicha et al. [31]. Были построены модели поведения этих радионуклидов и накопления их биологическими объектами при внезапном увеличении концентрации радионуклидов в почвах, прослежена динамика этих радионуклидов на суше и в воде. Результаты показали, что увеличение содержания радиоизотопа углерода оказывает неблагоприятное влияние на рост риса. Изменения содержания этих радионуклидов может играть ключевую роль в процессах биологического развития живых организмов. По данным Lichtfouse et al. [19], изменение концентрации радиоуглерода в траве городов является чутким индикатором изменения CO_2 , который поступает в воздух при

сжигании бензинового топлива. Поэтому в больших городах определение содержания ^{14}C было предложено использовать для установления величины загрязнения воздуха отработанными газами. В отличие от биологических объектов, геохимия ^{14}C в геологических объектах достаточно плохо изучена. Исследования по геохимии радионуклидов имеют важное значение, например, при строительстве хранилищ для ядерных отходов. Одной из главных задач в оценке безопасности хранилища для радиоактивных отходов является предотвращение миграции радионуклидов в грунтовые воды, при этом необходимо учитывать сорбционные характеристики геологической среды для различных радионуклидов [17]. Как показали исследования [10], при миграции радионуклидов через трещиноватые породы, они проникают в плотную матрицу породы и задерживаются в порах на поверхности породы, т.к. сорбционная способность трещиноватых и монолитных пород различается. Различия в минеральном составе пород в трещинах и матрице также оказывает влияние на миграцию радионуклидов. Сорбция неорганического углерода породами обычно низкая, но она увеличивается, если породы включают карбонатные минералы, такие как кальцит. С другой стороны, достоверных данных по сорбционной способности пород для органического углерода пока нет. Сорбционная способность пород изменяется в результате выветривания и воздействия на них грунтовых вод, увеличиваясь в измененных породах. Сорбция радионуклидов в геологической среде связана с их химическим поведением и зависит от геохимических условий окружающей среды. В целом сорбционная способность, как интрузивных пород, так и измененных пород, образующихся в трещинах для анионных изотопов, в том числе и ^{14}C низкая. С другой стороны, радиоуглерод в геологической среде может перераспределяться бактериями. Такие исследования были проведены Wakeham et al. [28]. Остатки гетеротрофных организмов, включая бактерий, могут отражать изотопный состав источников органического углерода, которые были ими ассимилированы. Таким образом, эти бактерии являются биомаркерами данной геологической провинции. Микробиологические культуры способны расти на черном слоистом органическом материале керогена, поглощать и внедрять ископаемый углерод в фосфолипидные жирные кислоты. Данные радиоуглеродного анализа показали, что нефть в южной части Грузии, где расположены болота, разрушается на мобильные метаболические продукты, которые могут захватываться бактериями. Поглощение извлеченного из нефти радиоуглерода в биомассу бактерий составляет 6-10% от углеродного захвата. Древний радиоуглерод входит в состав современных бактерий, изменяя концентрацию радиоуглерода, которая была накоплена организмами в настоящее время. Изучение распределения радиоуглерода в кольцах деревьев было проведено Lisi and Pessenda [20]. Проведенные

исследования по данным дендрохронологии позволили установить содержание ^{14}C в различные календарные годы в образцах Паркии и Араукарии. Анализ определения содержания ^{14}C в кольцах деревьев показал достаточно быстрые изменения в атмосфере этого радионуклида [20]. Результаты подтвердили, что максимальное содержание ^{14}C в древесине связано с радиоактивными испытаниями 1965-1966 гг., но в Южном полушарии этот эффект был слабее, чем в Северном. Аномальные значения содержания ^{14}C в кольцах деревьев также можно использовать как маркер для уточнения дендрохронологических построений, тогда, когда возникают проблемы при подсчете прироста колец.

Глава 2

Методы измерения активности радиоуглерода

Традиционные методы (газовой и жидкостной сцинтилляции) подсчёта оставшегося в образцах материала ^{14}C основаны на подсчёте количества всё ещё распадающихся атомов, а именно "вспышек", порождаемых распадами отдельных атомов ^{14}C в специальных сцинтилляционных камерах, оборудованных датчиками. Задача измерения природного ^{14}C затруднена ввиду низкой удельной активности углерода (≈ 14 распадов в минуту на 1 грамм) и вследствие малой энергии испускаемых при распаде электронов (средняя энергия β -частиц ≈ 50 кэВ). Для измерения радиоуглерода были предложены гейгеровские, пропорциональные и сцинтилляционные счетчики. Примерно с 1965 года широкое распространение в датировании получил метод жидкостной сцинтилляции. При его использовании полученный из образца углеродсодержащий газ превращают в жидкость (как правило, бензол), которую можно хранить и исследовать в небольшом стеклянном сосуде. В жидкость добавляют специальное вещество – сцинтиллятор, – которое заряжается энергией электронов, высвобождающихся при распаде радионуклидов ^{14}C . Тем самым обеспечивается 4- π геометрия счета и устраняется самопоглощение β -частиц. Сцинтиллятор почти сразу испускает накопленную энергию в виде вспышек световых волн. Свет можно улавливать с помощью фотоумножительной трубки. В сцинтилляционном счетчике имеются две такие трубки. Ложный сигнал можно выявить и исключить, поскольку он послан лишь одной трубкой. Современные сцинтилляционные счетчики (Quantulus 1220) характеризуются очень низким, почти нулевым, фоновым излучением, что позволяет датировать с высокой точностью образцы возрастом до 50 000 лет. Как отмечает Бутомо [3], При выборе счетной формы ^{14}C и схемы её синтеза из углерода образца необходимо учитывать три основных фактора.

Первый из них – влияние введения носителя активности ^{14}C на сцинтилляционную эффективность системы. Если синтезированное из пробы вещество не снижает значительно эффективности жидкого сцинтиллятора, то оно может быть использовано для измерения ^{14}C . С этой точки зрения предпочтительно получать из природных материалов непосредственно растворители жидкого сцинтиллятора (ароматические углеводороды).

Следующий фактор, определяющий выбор счетной формы ^{14}C , – концентрация исследуемого углерода, как в молекуле вещества-носителя, так и в объеме жидкого сцинтиллятора. Высокое содержание радиоуглерода позволяет работать с малыми объемами жидкого сцинтиллятора, что улучшает отношение скорости счета образца к скорости счета фона, увеличивая тем самым точность измерения ^{14}C .

Поэтому ароматические углеводороды, которые содержат в молекуле свыше 90% углерода и составляют основную часть жидкого сцинтиллятора, обладают несомненным преимуществом перед всеми другими счетными формами. Введение же в состав жидкого сцинтиллятора какого-либо разбавителя (например, смесь гексана с октаном) [9], даже с большим содержанием углерода в молекуле, не позволяет создать высокой концентрации углерода в объеме детектора из-за эффекта тушения сцинтилляций. Этот же фактор обуславливает нежелательность использования частично меченных по исследуемому углероду соединений (например, толуол).

Наконец, при выборе пути синтеза носителя существенно и третье – суммарный выход конечного продукта по углероду пробы, а также легкость получения счетной формы из разнообразных природных материалов. Чем короче путь синтеза, тем меньше возможность загрязнения исследуемого углерода используемыми реактивами и тем дешевле анализ ^{14}C , что существенно при массовых определениях. Высокий выход конечного продукта позволяет использовать небольшие навески проб. Это особенно важно в случае малых количеств исследуемых материалов (например, образцы из археологических коллекций).

Разновидностью традиционного метода является методика прямой абсорбции CO_2 сцинтиллятором. Для определения возраста используется сжигание образца и пропускание CO_2 через органический коктейль - сорбент Carbo-sorb[®], который захватывает углекислый газ и образует нелетучее соединение – карбомат. Метод для определения радиоуглерода использует прямую абсорбцию щелочными аминокислотами и последующее измерение активности образца с помощью сцинтилляционного счетчика, был предложен Qureshi [22]. Впоследствии были разработаны замкнутые циркулирующие системы с камерой, для сбора и насыщения углекислым газом. Такие модификации увеличили эффективность этого метода, т.к. метод является менее точным, чем использование бензольного метода. Тем не менее, увеличение времени измерения может увеличить точность определения возраста и конкурировать с традиционным сцинтилляционным методом.

Измерение b -активности синтезированного бензола проводят после растворения в нем органического люминофора типа антрацена или *пара*-терфенила из расчета 2–5 г/л. Полученную таким образом люминесцирующую жидкость наливают в закрытый стакан и помещают на фотокатод фотоэлектронного умножителя (ФЭУ), с помощью которого регистрируют вспышки люминесценции, вызванные b -частицами при распаде ^{14}C . Для увеличения спектральной чувствительности ФЭУ в бензоле растворяют также смеситель спектра — органические соединения типа РОРОР (1,4-ди(5-фенил-2-оксазол)-бензол) в количестве 0,5–1,0 г/л. Чувствительность метода — 0,7–2 Бк/проба, погрешность — около $\pm 10\%$

с достоверностью 95 % при времени измерения 50 мин [10]. Этот метод используется с 1970-х годов и является достаточно трудоемким, но он хорошо себя зарекомендовал для радиоуглеродного датирования. В другом методе измерения активности радиоуглерода путем прямой сорбции CO₂ используются органические соединения, такие как CarboSorb и Permaflour – органические коктейли коммерческого производства, которые специально разработаны фирмой Packard (USA) для измерения на жидкостных сцинтилляционных счетчиках [16, 29].

Контроль за содержанием радионуклидов (третия, углерода-14) может проводиться с помощью жидкостных сцинтилляционных счетчиков. На основе жидких сцинтилляторов разработаны счетчики модельного ряда Tri-Carb (Tri-Carb 2900 TR, Tri-Carb 2750 TR/LL, Tri-Carb 2100 TR, Tri-Carb 3100 TR, Tri-Carb 3170 TR/SL фирмы Packard), используемые для измерения альфа- и бета-излучателей природного и техногенного происхождения в окружающей среде и в промышленных образцах. Ультранизкофонный жидкосцинтилляционный спектрометр-радиометр Quantulus 1220, производства фирмы Wallac, Финляндия [48, 49, 50], уникальный по своим характеристикам прибор, позволяет измерять содержание трития без пробоподготовки на уровнях до 1 Бк\л. Радиометр Quantulus 1220 обеспечивает фон по тритию 0,13 СРМ, по углероду-14 — 0,4 СРМ. Радиометр Quantulus 1220 обеспечивает сверхнизкофонные показатели за счет уникального сочетания активной и пассивной защиты. Такие характеристики обеспечивают определение активности радионуклидов на фоновом уровне, что дает возможность регистрировать незначительные изменения в поведении радионуклидов.

Метод изотопной масс-спектрометрии в последние годы стал основным инструментом для определения содержания радиоуглерода и проведения радиоуглеродного датирования за рубежом. Данный метод основывается на том, что атомы разных изотопов (и веществ, состоящих из них) имеют разную массу. Образцы вещества окисляются до образования углекислого газа (остальные оксиды удаляются), затем полученный газ ионизируется и на высокой скорости проходит через магнитную камеру, где заряженные молекулы отклоняются от исходной траектории. Чем больше отклонение - тем легче молекула, и тем меньше в ней ¹⁴C. Подсчитав соотношение слабо отклонившихся и сильно отклонившихся молекул, можно определить, какова концентрация ¹⁴C в образце с высокой точностью. Этот метод позволяет датировать образцы с массой всего несколько миллиграммов в диапазоне до 60 000 лет.

Основное отличие традиционного радиоуглеродного метода от масс-спектрометрического состоит в способе измерения концентрации ¹⁴C. При обычном методе число атомов ¹⁴C в образце оценивается по числу радиоактивных распадов за определенный промежуток времени.

Излучение ^{14}C заставляет молекулу флюоресцирующего красителя испустить вспышку света, которая регистрируется фотоумножителем.

Глава 3

Методические рекомендации по определению активности ^{14}C в объектах окружающей среды для целей радиэкологии

Радиогеохимический мониторинг является основным методом получения регулярной и системно организованной информации о пространственном распределении радиоактивных (и в том числе техногенных) элементов или их изотопов и закономерностях их мобилизации, транзита, локализации и фиксации. Для его осуществления необходимо создание регулярной сети точек наблюдений, позволяющей с достаточной полнотой охватить изучаемые элементы неоднородности и охарактеризовать их с допустимой достоверностью. Мониторинг, осуществляемый по однолетней растительности, позволяет устанавливать сезонные колебания концентрации радиоуглерода, и таким образом достаточно чутко реагировать на изменение радиэкологической ситуации в районе действующих атомных станций. Изучение распределения радиоуглерода по годовым кольцам дает возможность получения ретроспективных оценок радиоактивного загрязнения окружающей среды на достаточно больших промежутках времени. Мониторинг поверхностных и подземных водных систем является важным для анализа распределения радиоуглерода в атмосферных осадках, на водосборных площадях и поступления в грунтовые воды. Это позволяет охарактеризовать процессы распределения природного и антропогенного радиоуглерода в атмосфере и гидросфере. С радиэкологическим мониторингом тесно связаны радиэкологическое картирование и прогнозирование. При этом картирование (картографирование радиэкологических показателей) следует рассматривать как основу мониторинга, а прогнозирование - как важнейшее его следствие.

Пробы воды из открытых водоемов и водотоков отбираются из поверхностного горизонта. Образцы подземных вод отбираются в местах их выхода на поверхность в чистые пластиковые бутылки, объемом 0,5 л. Образцы снежного покрова отбираются несколько раз за сезон. Первый раз отбирается первый снег, только что выпавший, второй раз - образцы из нижнего, верхнего и среднего слоев снежного разреза, третий раз - образцы снега в конце сезона. Пробы травы, почвы собирают в чистые пластиковые пакеты и высушиваются при температуре 105°C в сушильном шкафу. Образцы древесных кернов отбираются ручным древесным буром. После подсчета ширины древесных колец керны разделяются на кольца, древесные кольца хранятся отдельно друг от друга, подписанные, в чистых целлофановых пакетиках.

Установка для окисления проб PerkinElmer 307 предназначена для автоматизированной подготовки проб, используемых при жидкостном сцинтилляционном анализе. Прибор осуществляет окисление пробы и сбор образовавшихся при окислении радионуклидов – трития и углерода-14 – в индивидуальные счётные флаконы. Проба сжигается в потоке кислорода; в процессе её горения образуется вода и двуокись углерода. Радионуклидные компоненты в виде сверхтяжёлой (третиевой) воды и радиоактивной двуокиси углерода разделяются при помощи конденсатора и химического уловителя избирательного действия (абсорбента углерода). Необходимые для исследования компоненты собираются в счётные флаконы.

Подготовка проб методом окисления позволяет анализировать твёрдые, жидкие и нерастворимые препараты, анализ которых нередко затрудняют геометрические факторы и/или самопоглощение. Кроме того, окисление устраняет фактор цветового гашения, а при химическом гашении уменьшает фон детектора и разброс отсчётов. Установка для окисления проб PerkinElmer 307 способна выделять нуклиды трития и углерода-14 из проб с двумя метками, которые позволяют точнее определять наличие и количественное содержание обоих нуклидов. Пробы сжигаются в кислородной атмосфере. Для воспламенения используется запальная корзина, представляющая собой платиновый нагревательный элемент, развивающий высокую температуру. Время горения устанавливается оператором установки (от 0 до 5 минут при 60 Гц и от 0 до 6 мин при 50 Гц) в зависимости от состава и размера сжигаемой пробы. Сжигание пробы приводит к окислению всех изотопов углерода (включая углерод-14) и образованию углекислого газа. Пройдя систему сбора трития, газ поступает в систему сбора углерода-14 и накапливается в реакционной колонне, заполненной абсорбентом CARBO-SORB® E. Абсорбент улавливает радиоактивную двуокись углерода и образует карбамат, который с помощью сцинтиллятора углерода-14 PERMAFLUOR® E+ смывается в счётный флакон для сбора углерода 14. Образовавшийся в результате окисления углерода-14 углекислый газ собирается в зоне уловителя углерода-14. Все испарения и газы, которые не задержал блок сбора трития, поступают в блок сбора двуокиси углерода – гофрированную трубу реакционной колонны, заполненную абсорбентом двуокиси углерода (рис.3).

В результате экзотермической реакции взаимодействия углекислого газа с абсорбентом колонны образуется карбамат; выделившаяся при этом теплота приводит к тому, что некоторая часть абсорбента испаряется и скапливается в верхней части колонны. Чтобы обеспечить высокую степень извлечения углерода-14, пары абсорбента направляются в конденсатор, сгущаются, и после промывки конденсатора жидким сцинтиллятором углерода-14 возвращаются на участок сбора. По окончании цикла сжигания пробы реакционная колонна также промывается жидким сцинтиллятором, и образовавшийся в ней карбамат

сливается в соответствующий счётный флакон. Оставшиеся в системе газы выводятся наружу через сливной бак. Выход радиоуглерода составляет >97%.

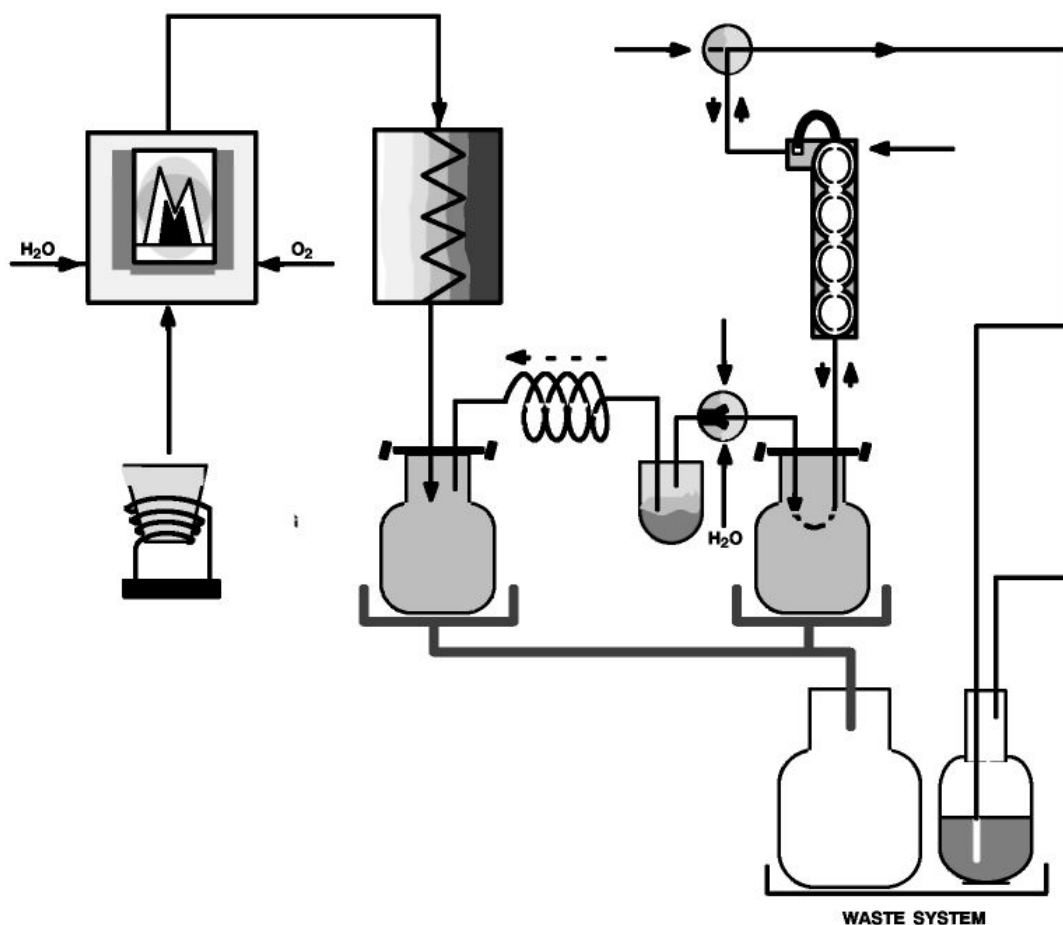


Рис.3 Схема работы SampleOxidizer307

Образцы, весом 0,1-1,5 г сжигаются в установке SampleOxidizer307, количество подаваемых реактивов выбирается с учетом веса образца CARBO-SORB® E (6-7 мл) + PERMAFLUOR® E+(10 мл). Активность ^{14}C измеряется на низкофоновом жидкостном сцинтилляционном счетчике Quantulus 1220 [24, 25, 26], время измерения одного образца составляло 1200 мин. С помощью жидкостного сцинтилляционного счетчика также устанавливается SQP параметр, который характеризует гашение образца и определяется как 1% от хвостовой части спектра внешнего стандарта, т.е. количество каналов, за пределами которых находится 1% общего счета. В качестве внешнего стандарта используется капсула с ^{152}Eu . Оптимальные расчетные границы окна, которые были установлены, составляют 144-372 канала, в которые входит 93% всего спектра ^{14}C и 77% спектра фона. Показатель качества в этом случае составляет от 16 до 18,4%. Спектр радона (450-700 каналы), который появляется при измерениях, можно «отсекать» устанавливая границу окна. В качестве эталонов используют внутренние стандарты kit для водных и органических образцов (1210-121),

разработанные фирмой Pacard. В качестве фонового образца может быть использован пустой образец счетного коктейля. Для обработки результатов применяется программное обеспечение, разработанное фирмой Wallac EASY View Spectrum Analysis Program (Version 1.0). Измеренная активность образца вычисляется как отношение активности к стандарту:
 $a^{14} = A/As \cdot 10^2$ (рМС), и оценивается в рМС = процент современного углерода.

Глава 4

Методические рекомендации по радиоуглеродному методу датирования

Радиоуглеродный метод датирования – это радиометрический метод, который основан на измерении естественного содержания изотопа углерода-14 (^{14}C) в углеродсодержащих материалах. Радиоуглеродный метод датирования был изобретён Виллардом Либби [18], профессором Чикагского университета и его коллегами в 1949 году. В 1960 году он получил Нобелевскую премию по химии за своё изобретение.

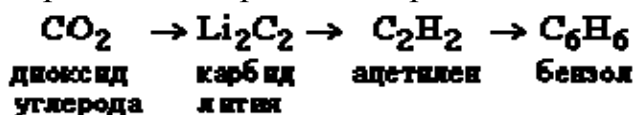
Образец, предназначенный для радиоуглеродного анализа, следует отбирать с помощью абсолютно чистых инструментов и хранить в стерильном полиэтиленовом пакете. Необходима точная информация о месте и условиях отбора. Идеальный образец древесины, древесного угля или ткани должен весить примерно 10 г. Для раковин желательна масса 50 г, а для костей, почвы, торфа – 200 г. Каждый образец необходимо тщательно очистить от более древних и более молодых углеродсодержащих загрязнений, например, от корней выросших позже растений или от обломков древних карбонатных пород. За предварительной очисткой образца следует его химическая обработка в лаборатории. Обрабатывая образец химическими веществами, избирательно взаимодействующими с определенными типами углеродных соединений, можно выделить «подлинный» углеродный компонент данного образца, по которому и определяется его возраст. Например, кости могли абсорбировать органические соединения или подвергнуться химическому воздействию грибков и бактерии. Эти процессы являются источниками «постороннего» углерода в костях, затрудняющего точное определение исходного количества ^{14}C , особенно если возраст образца очень велик. Для удаления инородных углеродсодержащих минералов и растворимых органических веществ, которые могли проникнуть внутрь образца, используют кислотный или щелочной раствор.

Предварительная обработка образцов в лаборатории проводится по общепринятой методике [4]. Первая стадия – выделение углерода из образца после отмывки водой и очистки горячим 5% раствором соляной кислоты, которые позволяют удалить из образца подвижные органические соединения. Датирование образцов погребенных почв и торфа проводится по двум последовательным холодной и горячей щелочным вытяжкам из одного и того же образца. Холодный раствор щелочи (2%-ный раствор NaOH , в течение 20 мин.) выделяет из образца более разложившуюся, и, как правило, более древнюю органику, а более жесткая обработка горячим раствором щелочи (кипячение в 2% растворе NaOH , 20 мин.) позволяет выделить менее разложившийся и более

молодой органический материал. После каждой обработки раствором щелочи образцы центрифугируются при 2000 об/мин, для удаления тонкой минеральной составляющей и не растворившихся растительных остатков. Полученный раствор закисляется соляной кислотой для осаждения «гуминовых кислот». Полученная субстанция центрифугируется, и осадок высушивается в керамической чашке. Полученный углерод образца, представляющий собой в большинстве случаев черный порошок, промывается на фильтре дистиллированной водой для удаления солей, и затем снова высушивается. При хорошей сохранности растительных остатков и отсутствия современных корней в торфе после обработки холодной щелочью и центрифугирования образец клетчатки нейтрализуется соляной кислотой, а затем промывается на сите и высушивается. В случае наличия современных корней, образец после центрифугирования щелочи не используется, что позволяет избежать омоложения даты.

Определение возраста как обугленных, так и не обугленных древесных остатков, проводится по клетчатке после ее очистки последовательно горячими растворами соляной кислоты и едкого натра. Кипячение в соляной кислоте (3%) – 30 мин, промывка дистиллированной водой, кипячение в 1% растворе едкого натра 2 раза по 2 часа, промывка дистиллированной водой, кипячение в соляной кислоте (3%) – 30 мин., промывка в дистиллированной воде, сушка в сушильном шкафу при температуре 105°C. Обработка костных остатков и нагара керамики проводится методом очистки холодной плавиковой кислотой (10%) за одни сутки, затем образец промывается дистиллированной водой и обрабатывается раствором едкого натра (1%) в течение 2- часов, далее промывается дистиллированной водой и сушится в сушильном шкафу.

Синтез счетного вещества начинается с обугливания полученного порошка в шахтной печи при температуре 600°C в реакторе без доступа воздуха. Затем образец спекается при той же температуре с металлическим литием в вакуумированном стальном реакторе в титановом стаканчике из расчета 1 весовую часть лития на 1 – образца, для получения карбида лития. После остывания реактора, образец разлагается добавлением воды на гидроксид лития и ацетилен. Из последнего синтезируется на твердом хромовом катализаторе при комнатной температуре будущее счетное вещество – бензол. Следующая цепочка химических формул показывает, как углерод в этом процессе переходит из одного соединения в другое:



Бензол проходит очистку равным объемом серной кислоты со встряхиванием и отстаиванием в течение суток. После откачки кислоты

образец проходит очистительную перегонку – сублимацию. В него вносятся сцинтиллирующие добавки (РОРОР и РОР), и, таким образом, получается счетное вещество, которое замораживается в холодильнике. Для определения возраста активность радиоуглерода в бензоле измеряется с помощью низкофонового сцинтилляционного счетчика Quantulus 1220. Измерения проводятся в тefлоновых виалках, объемом 1-3 мл, в зависимости от размера образца. Окно счета, в каналах 230-505. Время измерения одного образца 1200 мин. Все определения возраста, полученные на основе лабораторного измерения содержания ^{14}C , называют радиоуглеродными датами. Они приводятся в количестве лет до наших дней (BP), а за момент отсчета принимается дата 1950 г., время проведения ядерных испытаний, после которых в атмосферу попало высокое количество искусственного ^{14}C [27]. Радиоуглеродные даты всегда приводят с указанием возможной статистической ошибки (например, 2560 ± 30 до BP).

В качестве стандартного образца в сцинтилляционном методе используется, принятый Национальным Институтом стандартов и технологий Мариленда, США (NIST), образец щавелиевой кислоты Oxalic Acid I ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$). 95% активности щавелиевой кислоты 1950 г. равно измеренной активности абсолютного радиоуглеродного стандарта из древесины 1890 г. Активность радиоуглерода в древесине этого возраста была скорректирована на активность радиоуглерода в образцах 1950 г. Поэтому 1950 г. принимается за «0» в радиоуглеродном датировании. Стандарт щавелиевой кислоты был изготовлен из урожая сахарной свеклы 1955 г. Изотопное соотношение $\text{HOxI}=19,3\%$ по отношению к PBD стандарту белемнита.

Другой стандарт OxAP был сделан из урожая 1977 г. французской свекольной патоки. Соотношение активностей $\text{OxAP/OxAI}=1,2933 \pm 0,001$. Изотопное соотношение $\text{HOxII}=17,8\%$. Стандарт, который был разработан в Австралии (ANU), имеет соотношение активностей в сахарозе $1,5007 \pm 0,0052$ [27].

Распад ^{14}C подчиняется экспоненциальному закону. Количество атомов, подвергающихся распаду за определённый период, зависит от исходного количества атомов в начале этого периода. Определить возраст исследуемого образца (точнее, время, прошедшее после его гибели, или время после его выхода из обменного углеродного фонда) можно по формуле:

$$t = \tau \ln \frac{A_0}{A_t},$$

где t – искомый возраст, годы; τ – средняя продолжительность жизни атома ^{14}C (8030 лет); A_0 – удельная активность углерода в современном

органическом веществе; A_t – удельная активность углерода в исследуемом образце.

Учитывая, что среднее время жизни радиоуглерода составляет 8033 лет, возраст можно определить по формуле: $t = 8033 \ln(A_0/A_t)$, по договорным условиям время полураспада принимается $1/2t = 5568$ лет, $\delta^{13}C = -25\text{‰}$.

Поправка на изотопное фракционирование особенно важна при определении возраста морских организмов или животных и людей, постоянно употреблявших в пищу морепродукты [15]. Углекислый газ хорошо растворим в воде. Холодные области планеты, где формируются глубинные воды мирового океана это области наибольшего растворения атмосферного углекислого газа, который распределяется в более древние донные слои. При растворении углекислого газа в воде тоже происходит фракционирование изотопов на 2-3 промилле, в зависимости от температуры. В воде растворенный углекислый газ используется водными растениями по тому же циклу, что и на суше. Углерод в виде различных карбонатов также используется организмами для построения своих скелетов - кораллы, раковины и пр. И этот углерод/связанный углекислый газ в виде карбонатов переходит в осадочные слои. Растворенный углекислый газ разбавляется "мертвым" углеродом. В карбонатах осадочных пород, возраст которых превышает 56 000 лет, радиоуглерод отсутствует. Поэтому для океана и организмов, там живущих, характерны заметные обеднения отношения $^{14}C/^{12}C$ по сравнению с атмосферными/сухопутно-биосферными. Так называемый «резервуарный эффект» учитывается поправкой изотопного фракционирования для объектов, связанных с морским происхождением.

На практике установление возраста по углероду сводится к измерению в тождественных условиях скоростей счета β -частиц ^{14}C в определенных количествах углерода. Поэтому для анализа счета необходимо применение методов математической статистики.

Глава 5

Калибровка радиоуглеродного возраста

Скорость образования радиоуглерода за последние 50 тыс. лет не постоянна. На изменение скорости образования радиоуглерода в атмосфере действуют следующие факторы:

1. Изменение потока космических лучей, которые продуцируют радиоуглерод. Сильные изменения зафиксированы были около 35 тыс. лет назад, когда поток возрос почти в два раза. Это связывается со вспышкой очень близкой сверхновой звезды ~50 по от Солнца.

2. Влияние солнечной активности на направление потока и интенсивность космических лучей. Солнце своими магнитными полями и солнечным ветром - потоком плазмы изменяет интенсивность космических лучей. При высокой активности Солнца поток космических лучей уменьшается. Например, во время одного из минимальных фаз активности Солнца - Маундеровского (1645-1740), скорость образования радиоуглерода выросла 40-50%.

3. Геомагнитное поле Земли отклоняет от атмосферы галактические космические лучи, вследствие чего радиоуглерод не образуется. При увеличении силы поля зафиксировано меньшее количество образования радиоуглерода. За последние десять тысяч лет поле было наиболее сильным 1500 лет назад, примерно в 1.3 раза сильнее, чем сейчас.

4. Антропогенное воздействие, которое приводит к эффекту Зюсса. В результате использования ископаемых топлив происходит увеличение концентрации углекислого газа в атмосфере, с примерно 250 ppm до 360 ppm сейчас. Ископаемые топлива обеднены изотопом ^{13}C и радиоуглерод в них полностью отсутствует. Это приводит к смещению изотопного отношения CO_2 в атмосфере в сторону легких изотопов.

5. Антропогенные воздействия, связанные с ядерными испытаниями в атмосфере в 50-е начале 60-х. Огромное количество радиоуглерода, образующегося при атомном взрыве в азотной среде, поступило в атмосферу в этот период. Отношение изотопов углерода $\text{C}14/\text{C}12$ в северном полушарии в атмосфере удвоилось за 5 лет.

Основными способами калибровки метода, то есть расчёта баланса ^{14}C в определенный период, являются сравнения результатов радиоуглеродного метода с другими независимыми методами — дендрохронологией, исследованиями кернов древнего льда, донных отложений, образцов древних кораллов, пещерных отложений и натёков. Для этого была построена калибровочная кривая, с помощью которой можно перевести радиоуглеродный возраст образца в календарный. В целлюлозе колец деревьев точно отражено текущее атмосферное состояние содержания радиоуглерода за период роста. Кроме того, атмосфера является хорошо перемешанным резервуаром, при усреднении за год или более радиоуглеродное содержание одинаково по всей

поверхности Земли, что дает возможность построить кривую для одного какого-либо дерева и использовать ее для всех остальных регионов. Непрерывная последовательность годовых колец одного дерева может охватывать 500 лет у дуба и более 2000 лет у секвойи и остистой сосны. В аридных горных районах на северо-западе США и в торфяных болотах Ирландии и Германии были обнаружены горизонты со стволами мертвых деревьев разных возрастов. Эти находки позволяют объединить сведения о колебаниях концентрации ^{14}C в атмосфере на протяжении почти 10 000 лет. Правильность определения возраста образцов в ходе лабораторных исследований зависит от знания концентрации ^{14}C во время жизни организма. Для последних 10 000 лет такие данные собраны и обычно представляются в виде калибровочной кривой, показывающей разницу между уровнем атмосферного ^{14}C в 1950 и в прошлом с помощью компьютерных программ (OxCal [11], CalPal и др.)

Лабораторные работы

Задание 1. Проведение предварительной химической подготовки образцов древесины для радиоуглеродного датирования.

- 1) Образец древесины (10-50 г) разделите на кусочки, размером 2-5 см, удалите современные корешки, заплесневелые участки и т.д., промойте дистиллированной водой.
- 2) Для удаления загрязнений возможными карбонатными включениями, образец обрабатывается раствором соляной кислоты. Подготовленный образец поместите в термостойкую стеклянную посуду и залейте 100-200 мл 3% соляной кислоты (HCl). Процентная концентрация (по массе) - % - число граммов растворенного вещества, содержащихся в 100 г раствора. Приготовьте 3% раствор соляной кислоты, учитывая, что на 3 г соляной концентрированной кислоты нужно 100 г дистиллированной воды. Поставьте емкость с образцом на плитку и нагревайте 30-60 мин при $T=60-70^{\circ}\text{C}$.
- 3) Промойте образец дистиллированной водой до нейтральной среды. Проверьте кислотность лакмусовым индикатором.
- 4) Для удаления загрязнения молодыми гумусовыми кислотами, образец обрабатывается 1% раствором едкого натра (NaOH). Приготовьте 100-200 мл 1% раствора едкого натра. Поместите образец в термостойкую стеклянную посуду и залейте раствором едкого натра. Нагревайте на плитке 2 часа при $T=60-70^{\circ}\text{C}$. После этого охладите образец 2 часа, и повторите процедуру нагрева.
- 5) Промойте образец дистиллированной водой до нейтральной среды.
- 6) Высушите образец в сушильном шкафу при $T=105^{\circ}\text{C}$.

Примечание: в том случае, если образцы древесины плохой сохранности, полуразложившиеся, трухлявые, предварительная химическая обработка должна проводиться с большой осторожностью. Для этого нужно использовать 1,5% раствор соляной кислоты и 1% раствор едкого натра, уменьшить время обработки реактивами в 2 раза.

Задание 2. Проведение предварительной химической подготовки образцов почвы для радиоуглеродного датирования.

- 1) Образец почвы (500 г) промойте через сито (0,25 мм) дистиллированной водой в большой емкости. Частицы, размером более 0,25 мм, молодые растительные включения удаляются с сита.
- 2) Дать осесть взвешенным почвенным частицам и слить воду.
- 3) Проверить почвенный осадок на содержание карбонатов, добавив 10 мл концентрированной соляной кислоты (HCl). Если почвенный осадок содержит карбонаты и шипит при взаимодействии с соляной кислотой, нужно разложить имеющиеся в осадке карбонаты путем повторного добавления соляной кислоты до прекращения реакции.

- 4) Залить почвенный осадок 700 – 1000 мл раствором 3% соляной кислоты (HCl) и нагревать в термостойкой посуде на плитке 90-120 мин при $T=60-70^{\circ}\text{C}$.
- 5) Дать отстояться до оседания взвешенных почвенных частиц и аккуратно слить раствор кислоты.
- 6) Залить осадок 700-1000 мл дистиллированной воды. Дать осесть взвешенным частицам и аккуратно слить воду, не допустив потери взвешенной части осадка. Повторить процедуру до полной нейтрализации кислоты. Проверить кислотность среды лакмусовым индикатором.
- 7) Для экстракции молодых гуминовых кислот, почвенный осадок залить 2 л 1% раствора едкого натра (NaOH). Оставить на сутки. Раствор едкого натра с выделенными гуминовыми кислотами темно-коричневого цвета перелить в чистую посуду и добавить 50 мл концентрированной соляной кислоты для коагуляции гумусовых частиц. Коагулированный гель отделить от жидкости в центрифуге.
- 8) Для экстракции древних гуминовых кислот, оставшийся почвенный осадок залить 2 л 1% раствора едкого натра (NaOH) и нагреть на плитке 90-120 мин при $T=60-70^{\circ}\text{C}$. Раствор едкого натра с выделенными гуминовыми кислотами темно-коричневого цвета перелить в чистую посуду и добавить 50 мл концентрированной соляной кислоты для коагуляции гумусовых частиц. Коагулированный гель отделить от жидкости в центрифуге.
- 7) Получившийся гель молодых (холодных) и древних (горячих) гуминовых кислот выпаривать в сушильном шкафу по отдельности при $T=105^{\circ}\text{C}$ до кристаллического состояния.
- 9) Кристаллические образования гуминовых кислот промыть дистиллированной водой от кислотного осадка и снова высушить.

Задание 3. Проведение предварительной химической подготовки образцов кости (керамики) для радиоуглеродного датирования.

- 1) Образец кости (200 г) раздробить на кусочки 1-0,5 см.
- 2) Раздробленный образец промыть дистиллированной водой.
- 3) Для удаления бактерий и растворения силикатов, образец поместить в пластиковую емкость, которая устойчива к действию плавиковой кислоты (HF), и залить 300-400 мл раствором 10% плавиковой кислоты. Оставить образец на сутки.
- 4) Промыть проточной водой от кислоты до нейтральной среды.
- 5) Образец залить 300-400 мл 1% раствора едкого натра и оставить на 1-2 часа.
- 6) Промыть дистиллированной водой от щелочи до нейтральной среды.
- 7) Высушите образец в сушильном шкафу при $T=105^{\circ}\text{C}$.

Примечание: образцы керамики, содержащие карбонаты, дополнительно обрабатываются 60 мин нагреванием в 3% растворе соляной кислоты.

NB! Химическая обработка образцов должна проводиться с соблюдением правил по технике безопасности. Работа с кислотными и щелочными растворами должна проводиться в химической лаборатории под вытяжным шкафом, в перчатках, защитных очках.

Практические задания

Задание 1. Рассчитайте радиоуглеродный возраст древесины.

Вес образца бензола $m=0,7453$ г, вес эталона $m=0,7672$ г, вес фона $m=0,799$ г. Скорости счета в окне с каналами 157-511: для образца $C_s=2,103\pm 0,015$ с/м (импульсов в минуту), для фонового образца $C_f=0,209\pm 0,015$ с/м, для эталонного образца $C_e=35,468\pm 0,07$ с/м. Коэффициент разбавления образца «мертвым» бензолом $k=0,38$, поправка на изотопное фракционирование $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = -25\text{‰}$, время полураспада радиоуглерода 5568 лет, поправка на соотношение стандартов 501% (соотношение активности выбранного стандарта к активности стандарта NBS – щавелевой кислоты, $A_{st}/A_{nsb} \cdot 100\%$).

Для расчета радиоуглеродного возраста используйте формулу:

$$t = 8033 \cdot \ln(A_o/A_s) \quad (1)$$

где A_o – удельная активность эталона (с/м),

A_s – удельная активность исследуемого образца (с/м).

Удельная активность образца, эталона и фона должна быть скорректирована по отношению к их весу:

$$A = A/m \quad (2)$$

Удельная активность образца и эталона должна быть скорректирована по отношению к фоновому образцу:

$$A_o = A_{o1} - A_b \quad (3)$$

$$A_s = A_{s1} - A_b \quad (4)$$

A_{o1} – измеренная активность эталона

A_{s1} – измеренная активность образца

A_b – измеренная активность фона.

Корректировка на разбавление образца:

$$A_{sc} = A_s/D \quad (5)$$

D – коэффициент разбавления образца, который вычисляется по соотношению массы первоначального вещества к общей массе разбавленного вещества.

Корректировка на изотопное фракционирование для образца вычисляется по формуле:

$$A_{SN} = A_{SC} \cdot [1 - 2 \cdot (\delta^{13}\text{C}_s + 25)/1000] \quad (6)$$

Для эталона:

$$A_{ON} = A_O \cdot [1 - 2 \cdot (\delta^{13}\text{C}_o + \text{Std13norm})/1000] \quad (7)$$

где $\delta^{13}\text{C}_s$ – изотопное фракционирование образца (‰)

$\delta^{13}\text{C}_o$ – изотопное фракционирование эталона (‰),

-25‰ – изотопное фракционирование, которое было вычислено для дерева, от стандарта белемнита PBN.

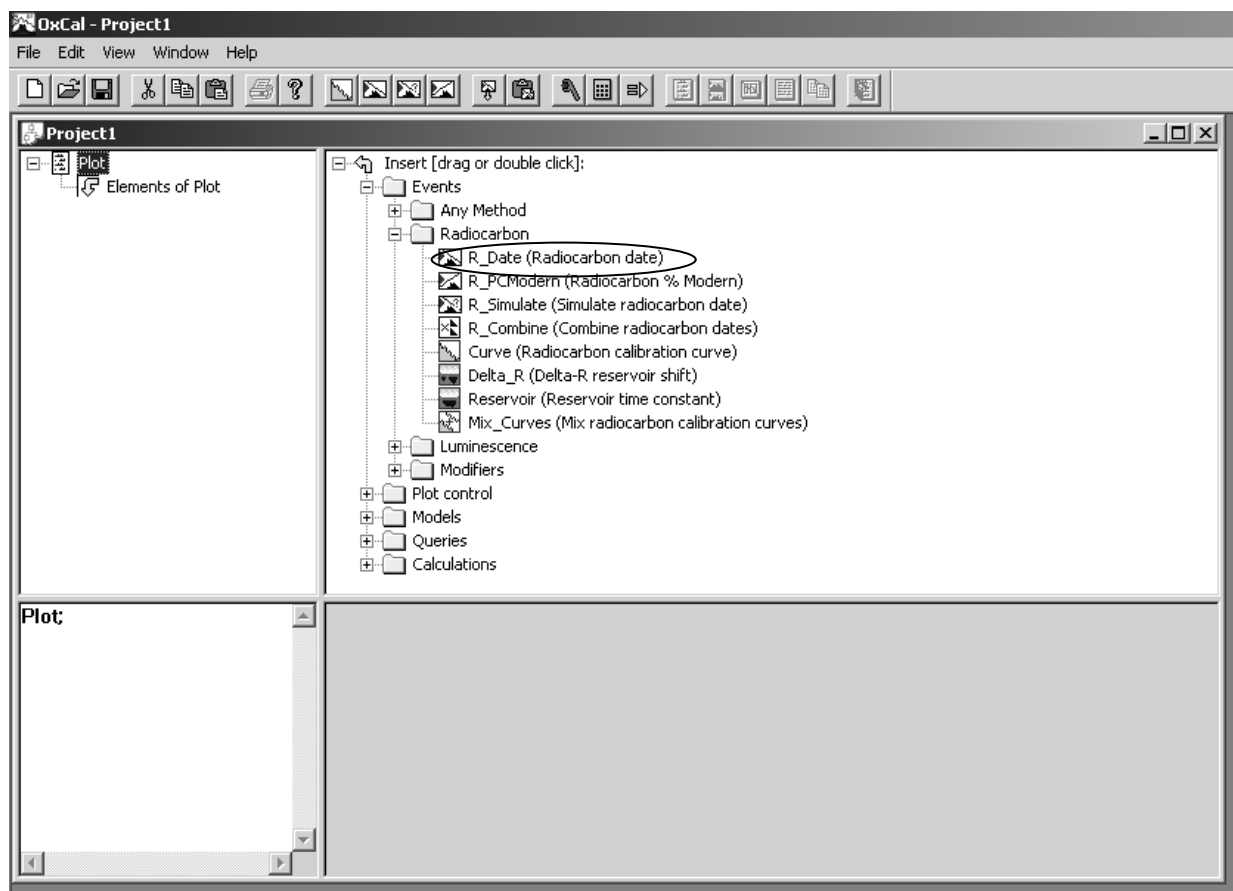
Std13norm – изотопное фракционирование для различных используемых эталонов.

Содержание современного радиоуглерода в образце (pMC) рассчитывается по формуле:

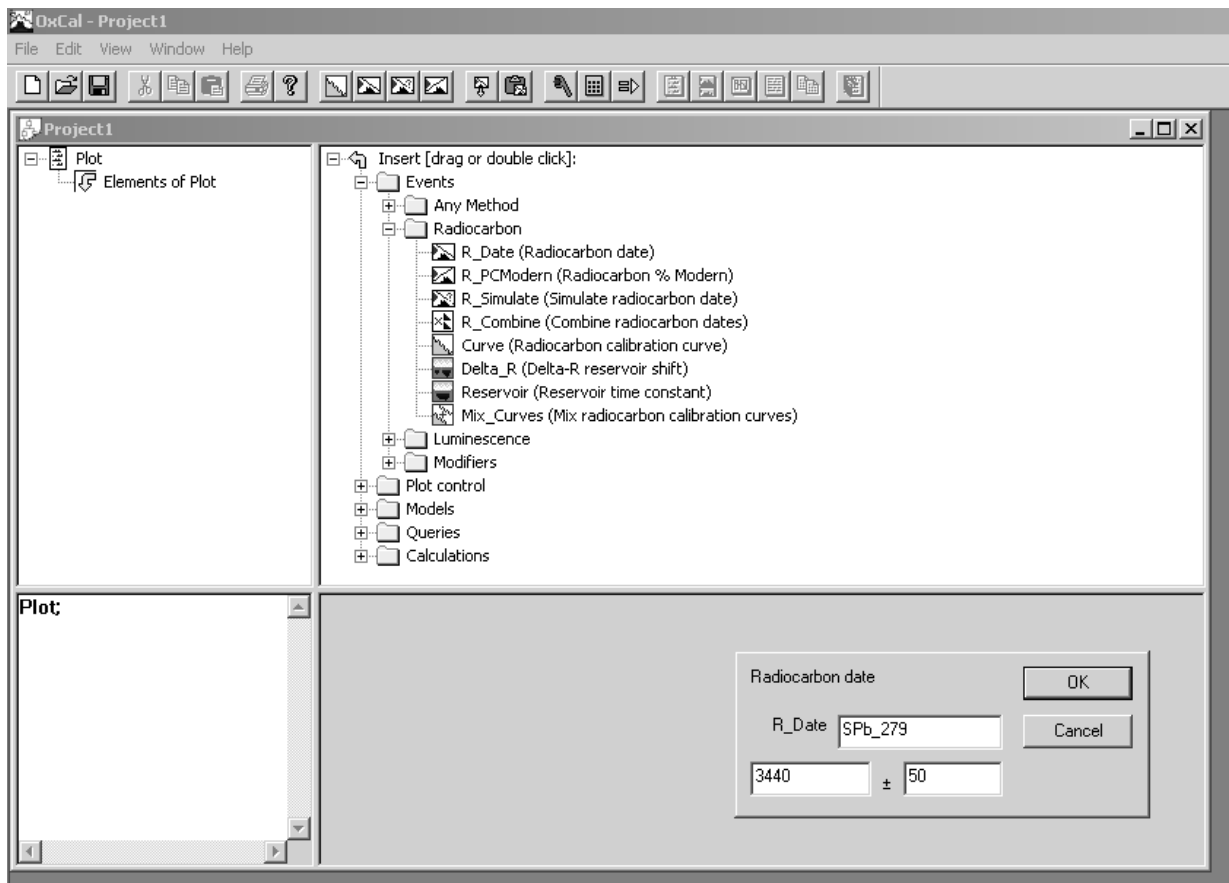
$$pMC = A_s/A_o * 100\% \quad (8)$$

Задание 2. Определите калиброванный возраст образца с помощью компьютерной программы OxCal 3.10

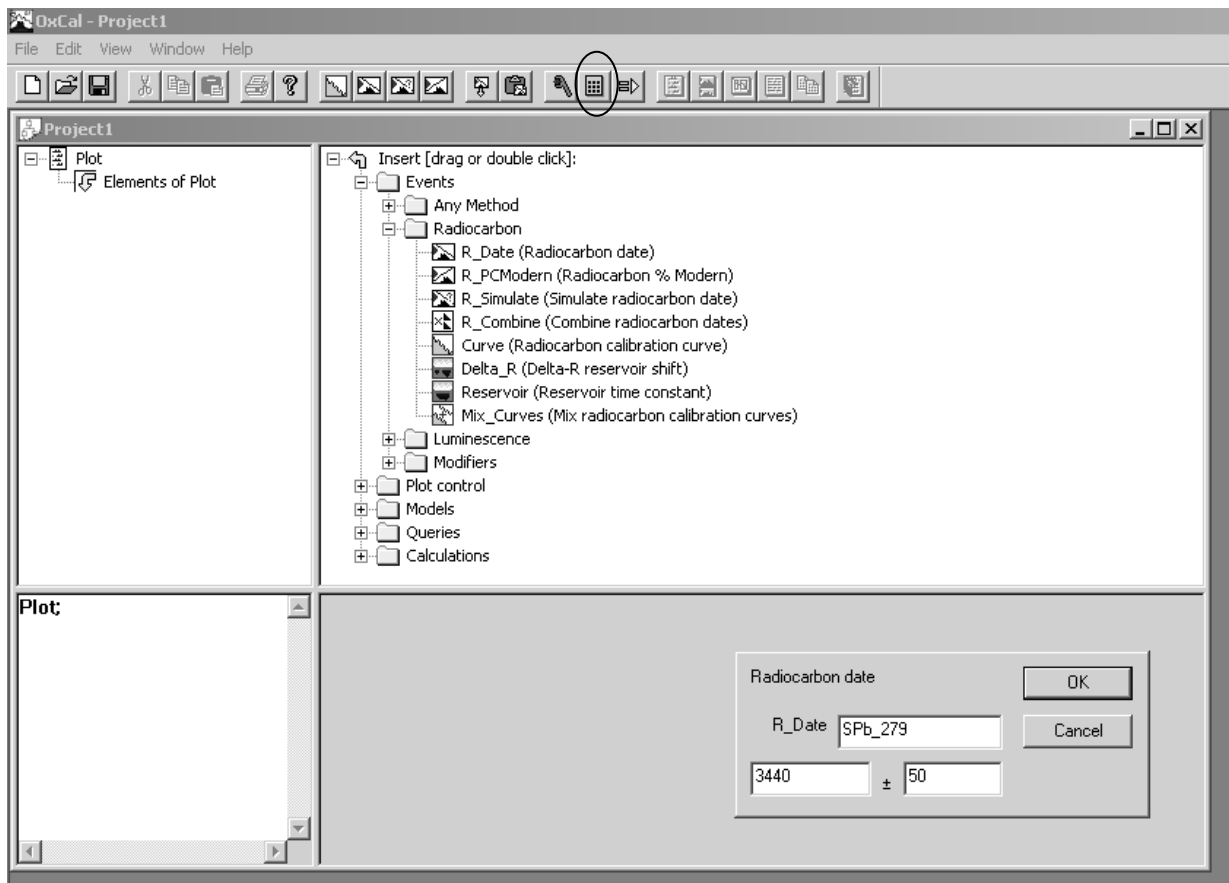
Откройте компьютерную программу OxCal 3.10



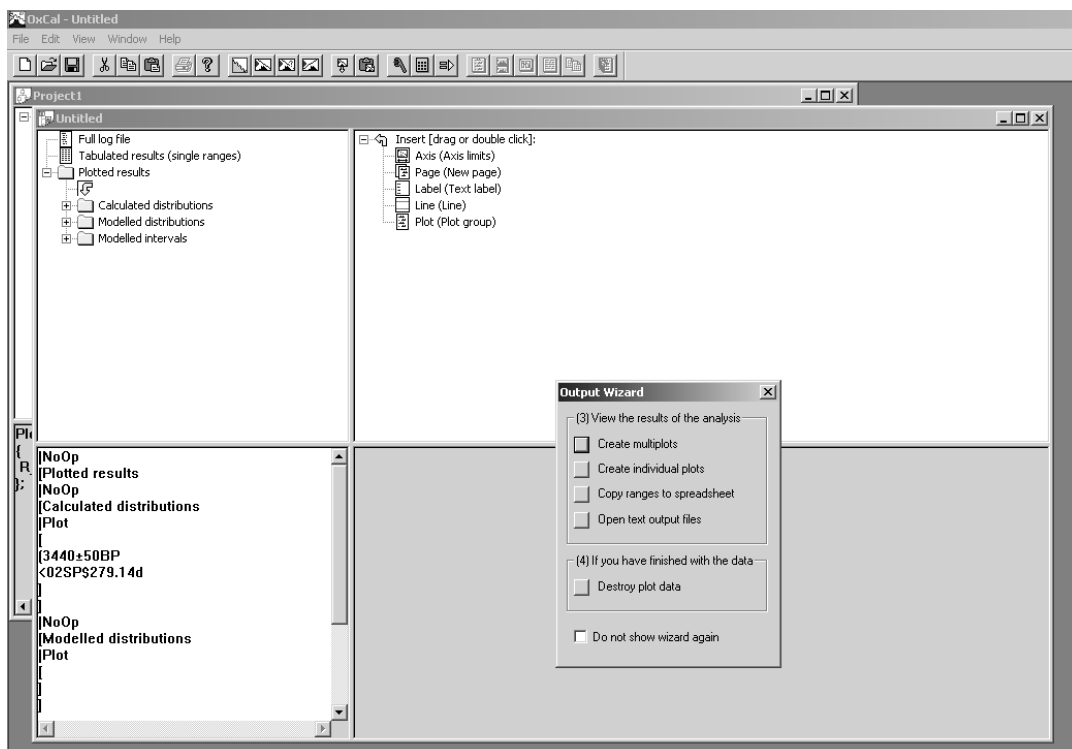
Нажмите на иконку «R_Date (Radiocarbon date)»



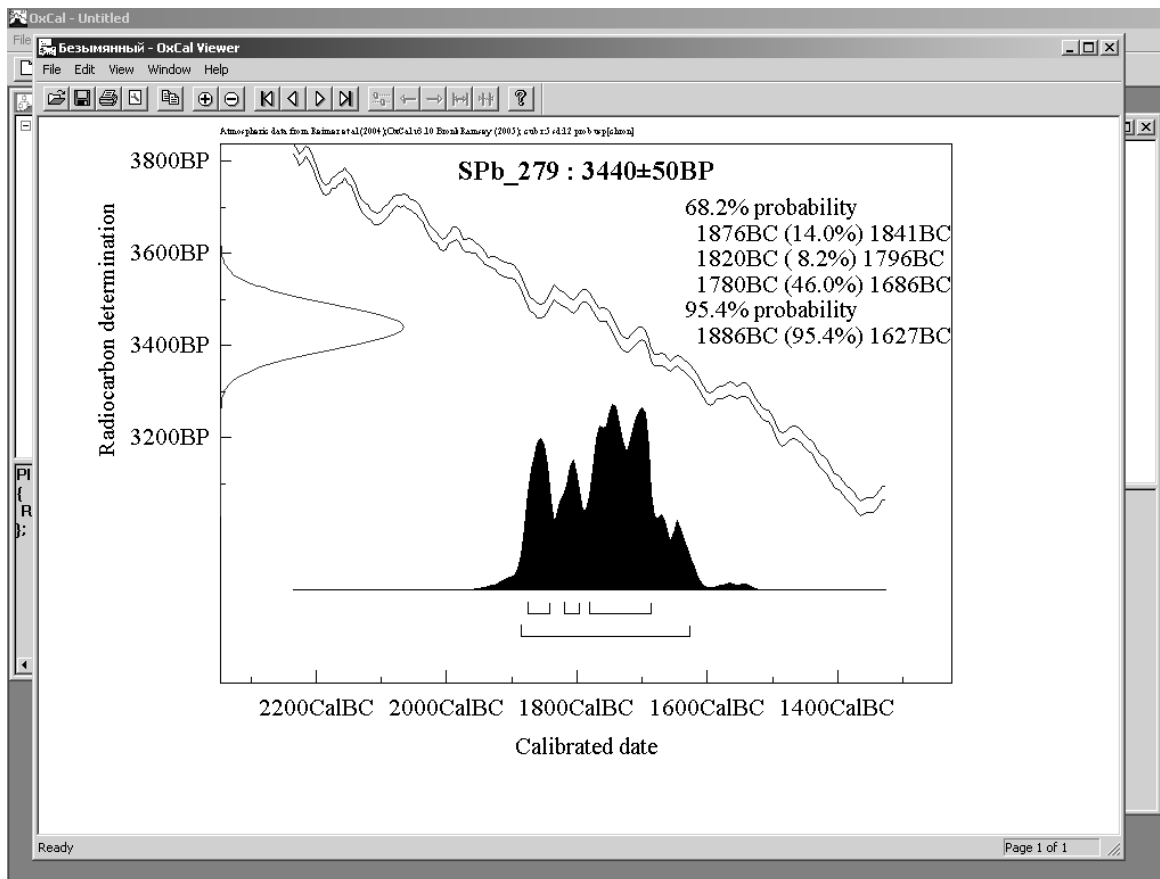
В появившемся окошечке введите индекс лаборатории, радиоуглеродный возраст образца, ошибку возраста. Нажмите ОК. Затем, нажмите на иконку «анализ» .



Появится окну, в котором нужно выбрать тип графика:



Можно выбрать кнопку «создать индивидуальный график»:



Появится график, который показывает калибровочный возраст образца. Над графиком даны данные калиброванного возраста с вероятностью 68,2% (1σ) и 95,4% (2σ).

Литература

1. Абрамов М. А., Авдеев В. И., Адамов Е. О. и др./ Под общей редакцией Черкашова Ю. М.// Канальный ядерный энергетический реактор РБМК. — М.: ГУП НИКИЭТ, 2006. 632 с.[1]
2. Арсланов Х.А. Радиоуглерод: геохимия и геохронология. Л., 1987
3. Бутомо С.В. Роль И.Е. Старика в разработке метода радиоуглеродного датирования в археологии/ Радиоуглерод в археологических и палеоэкологических исследованиях//Под ред. Г.И.Зайцевой, М.А.Кульковой. - СПб.: ИИМК РАН, 2007. - С. 11-17
4. Брайцева О.А., Сулержицкий Л.Д. Радиоуглеродная лаборатория института вулканологии ДВНЦ АН СССР/ Радиоуглерод в археологических и палеоэкологических исследованиях// Под ред. Г.И.Зайцевой, М.А.Кульковой. - СПб.: ИИМК РАН, 2007. - С. 89-94
5. Баженов, В.А. Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества: Справочник / В.А.Баженов, Л.А.Булдаков, И.И.Василенко и др. Под ред. Л.А. Ильина и В.А. Филова. - Л.: Химия, 1990. - 464 с.
6. Библиотека Кругосвет/ <http://www.krugosvet.ru>
7. Ионизирующее излучение: источники и биологические эффекты. НКДАР при ООН. -Нью-Йорк, 1982. - Т. 1. - 882 с.
8. Методические рекомендации по санитарному контролю за содержанием радиоактивных веществ в объектах внешней среды / Под ред. А.Н. Мареев, А.С. Зыковой. М.: Институт биофизики, 1980. - 336 с.
9. Arnold, J. R. and Libby, W. F. Age Determinations by Radiocarbon Content: Checks with Samples of Known Age/ Science, 1949 –V. 110. – P. 678–680.
10. Baik, M. H. Sorption of ^{14}C , ^{99}Tc , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{63}Ni , and ^{241}Am onto a rock and a fracture-filling material from the Wolsong low- and intermediate-level radioactive waste repository, Gyeongju, Korea / M. H. Baik, S. S. Kim, J. K. Lee, S. Y. Lee, G. Y. Kim, S. T. Yun // J Radioanal Nucl Chem. - 2010. – V.283. P. 337–345.
11. Bronk Ramsey, C. Development of the radiocarbon calibration program OxCal/ Radiocarbon, 2001. – V. 43(2A) – P. 355-363.
12. Cook, G.T. Natural and anthropogenic ^{14}C in the UK coastal marine environment/ G.T. Cook, A.B. Mackenzie, P. Naysmith, R. Anderson // Journal of environmental radioactivity. - 1998. - V.4, №1. - P. 89-111
13. Gulliver P. Transport of Sellafield-derived ^{14}C from the Irish Sea through the North Channel / G.T.Cook, A.B. MacKenzie, P.Naysmith, R. Anderson // Radiocarbon. - 2001. – V. 43, №2B. – P. 869–877
14. Erkki Ilus. The Chernobyl accident and the Baltic Sea / Ilus Erkki // Boreal Environment Researche. - 2007. –V.12. - P.1-20.
15. Hua, Q., Barbetti, M., Worbes, M., Head, J. and Levchenko V. A. Review of radiocarbon data from atmospheric and tree ring samples for the period

- 1950-1997 AD/ IAWA Journal (the Journal of the International Association of Wood Anatomists). - V.20, № 3 – 1999. –P. 261-283
16. Kalik C., Vojir F. Performance of LSC Cocktails in Gross Beta Analysis of Drinking Water / C. Kalik , F. Vojir // Ed. S. Mobius, J.E. Noakes , F. Schonhofer . In LSC 2001, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry. Radiocarbon. – 2002. – P.169-171.
 17. Lavastre, V. Establishing constraints on groundwater ages with ^{36}Cl , ^{14}C , ^3H , and noble gases: A case study in the eastern Paris basin, France / V. Lavastre, C. Le Gal La Salle, J.L. Michelot, S. Giannesini, L. Benedetti, J. Lancelot, Be. Lavielle, M. Massault, B. Thomas, E. Gilabert, D. Bourlès, N. Clauer, P. Agrinier // Applied Geochemistry. – 2010. – V. 25. – P. 123–142.
 18. Libby, W.F. Radiocarbon dating// 2nd Edition, Chicago, University of Chicago Press, 1955
 19. Lichtfouse, E. ^{14}C of grasses as an indicator of fossil fuel CO_2 pollution / E. Lichtfouse, M. Lichtfouse, M. Kashgarian, R. Bol // Environ Chem Lett. – 2005. - V.3. - P.78-81
 20. Lisi, C., Pessenda, L.C.R. ^{14}C bomb effect in tree-rings of tropical and subtropical species of Brazil / C.Lisi, L.C.R. Pessenda // Tree-ring research. - 2001. - V. 57, №2. - P.191-196
 21. Matthies, M., Paretzke, H.G. Health Impacts of Different Sources of Energy. -Vienna, 1982. -P. 329–341.
 22. Mendonça, Maria Lúcia T.G., Godoy, José M., da Cruz, Rosana P., Perez Rhoneds A.R. Radiocarbon dating of archaeological samples (*sambaqui*) using CO_2 absorption and liquid scintillation spectrometry of low background radiation/Journal of Environmental Radioactivity, 2006. – V.88. – Iss. 3. – P. 205-214
 23. Mikhailov, N. Radiocarbon in elements of the landscape (Belarus). Geochronometria / N.Mikhailov, V.Kolokovsij, I.Pavlova, G.Luchina// Journal on Methods and Applications of Absolute Chronology. – 2004. - V. 23. – P. 59-66.
 24. Schafer, G. Radionuclide Identification of Beta-Emitters by Energy Calibration in Liquid Scintillation Spectroscopy / G. Schafer, I. Schafer // Ed. S. Mobius, J.E. Noakes , F. Schonhofer. In Advances in Liquid Scintillation Spectrometry. Radiocarbon. - 2002. –P.107-114
 25. Schonhofer, F. Liquid Scintillation Counting in Analytical and Environmental Radiochemistry / F. Schonhofer // The 45th Conference on Bioassay, Analytical & Environmental Radiochemistry: Gaithersburg, USA. - 18-22 October 1999
 26. Schonhofer, F. Optimization of Liquid Scintillation Measurements of Environmental Tritium / F. Schonhofer, C. Kralik // Radioactivity & Radiochemistry. – 1999. - V.10, №4. – P. 14-17
 27. Stuiver, M., Polach, H.A. Discussion Reporting of ^{14}C Data / Radiocarbon – 1977. – 19(3). – P. 355-363

28. Wakeham, S.G. Natural-abundance radiocarbon as a tracer of assimilation of petroleum carbon by bacteria in salt marsh sediments / S.G. Wakeham, A.P. McNichol, J.E. Kostka, T.K. Pease // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2006. – V.70. – P.1761–1771
29. Woo, H. J. Optimization of liquid scintillation counting techniques for the determination of carbon-14 in environmental samples / H. J. Woo, S. K. Chun, S. Y. Cho, Y. S. Kim, D. W. Kang, E. H. Kim // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* – 1999. – V. 239, №3, - P.649-655
30. Vay, S. A. Sources and transport of ^{14}C in CO_2 within the Mexico City Basin and vicinity / S. A.Vay, S.C.Tyler, Y. Choi, D.R. Blake, N.J. Blake, G.W. Sachse, G.S. Diskin, H. B. Singh // *Atmos. Chem. Phys.* - 2009. –V.9. – P. 4973–4985
31. Yankovich, T.L. International study on the validation of models for the environmental transfer of tritium and carbon-14 / T.L.Yankovich, J.Koarashi, S.B.Kim, P.A.Davis // *Applied Radiation and Isotopes.* – 2008. – V.66. – P. 1726– 1729

Оглавление

Предисловие	1
Глава 1. Радиоактивный изотоп углерода (^{14}C) в окружающей среде, антропогенные и техногенные факторы загрязнения	3
Глава 2. Методы измерения активности радиоуглерода	12
Глава 3. Методические рекомендации по определению активности ^{14}C в объектах окружающей среды для целей радиоэкологии	17
Глава 4. Методические рекомендации по радиоуглеродному методу датирования	21
Глава 5. Калибровка радиоуглеродного возраста	25
Лабораторные работы	27
Практические задания	30
Литература	35