

Fizikai Szemle

MAGYAR FIZIKAI FOLYÓIRAT

A Matematikai és Természettudományi Értesítőt az Akadémia 1882-ben indította
A Matematikai és Physikali Lapokat Eötvös Loránd 1891-ben alapította

LVI. évfolyam

6. szám

2006. június

A SZÉN ÉS AZ IDŐ: RADIOKARBON KORMEGHATÁROZÁS

Molnár Mihály

MTA ATOMKI, Környezetanalitikai Laboratórium

A radioaktivitás felfedezése új fejezetet nyitott a fizikai kormeghatározási módszerek történetében. Egy évtizeddel a természetes radioaktivitás felfedezése után, 1906-ban *Rutherford* rámutatott, hogy a kőzetekben lévő radioaktív atommagok bomlása felhasználható a kőzetek kialakulása óta eltelt idő, a földtani kor meghatározására. A radioaktivitás csökkenésének mérésén alapuló időmérés alapja a radioaktív bomlás törvénye, amely szerint zárt rendszerben a minta adott izotópjának radioaktivitása (A) az idővel folyamatosan csökken úgy, hogy a csökkenés arányának természetes logaritmus a egyenesen arányos az eltelt idővel (Δt) az adott izotópra jellemző bomlásállandó (λ) mellett:

$$\Delta t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A_{\text{kezdő}}}{A_{\text{végső}}}$$

Szerencsénknak tekinthetjük, hogy a földi élet szempontjából egyik legjelentősebb elem, a szén 14-es tömegszámú radioaktív izotópjá (^{14}C , más néven *radiokarbon*) egyáltalán jelen van a Földön. Természetes termelődésének oka a kozmikus sugárzás kölcsönhatása a Föld légkörével. A módszer hasznosításához szerencsés körülmény az is, hogy a béta-bomló radiokarbon felezési ideje 5730 év, ezért alkalmas az emberi léptékű történelem vizsgálatára. Annak felismerése, hogy – megint csak szerencsés módon – számos esetben teljesül a szénre biológiai-, hidrológiai- és geológiai környezetben minden olyan további kritérium, amely a radiokarbon mérésén alapuló időméréshez (kormeghatározáshoz) szükséges, olyan horderejű volt, hogy a módszer kidolgozásáért 1960-ban *Willard Frank Libby* (1908–1980) kémiai Nobel-díjat kapott.

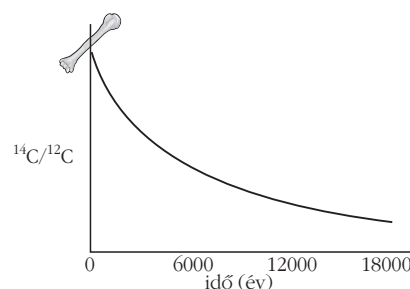
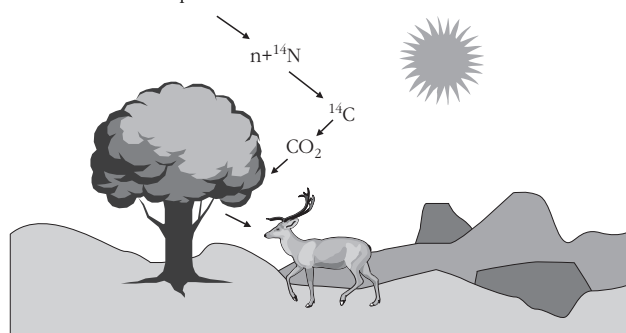
Óra indul

A kozmikus sugárzás által termelt neutronok – ütközések során lelassulva – a légkör ^{14}N atomjaival kölcsönhatásba lépnek, és a $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ magreakció révén folyamatosan

képződik radiokarbon a Föld felső légkörében. Mivel a kozmikus sugárzás intenzitása közel állandó, és a Föld korához képest a radiokarbon felezési ideje rövid, a kozmikus hatásra keletkező (azaz *kozmozgén*) ^{14}C radioaktív egyensúlyi állapotban van, mennyisége közel állandó (kb. 51 tonna) a Földön. Ez az egyensúlyi izotóparány a stabil 12-es tömegszámú szénre vonatkoztatva rendkívül kicsi érték, $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 1,17 \cdot 10^{-12}$. A Földön megtalálható ^{14}C -tartalom részévé vált a földi szén ciklusnak, és egyensúlyi-kicserélődési folyamatok révén megoszlik a hidroszféra, a bioszféra, illetve az atmoszféra között.

A közel állandó mennyiségű légköri radiokarbon az oxidatív földi légkörben szén-dioxidá alakul, és „nyomjelzi” a légköri szén-dioxidot, amelynek aktivitása így

1. ábra. A radiokarbon kormeghatározás alapja a kozmozgén eredetű radioaktív ^{14}C -izotóp.



szintén állandó. A $^{14}\text{CO}_2$ a nem radioaktív szén-dioxid molekulákhoz hasonlóan fotoszintézissel beépül a növényekbe, melyeken keresztül az egész élővilág biológiai szénében jelen van. Az anyagcsere-folyamatok során a radiokarbon is folyamatosan beépül és távozik az élőlényekből. Az élőlények szénére jellemző biológiai felezési idő – amely alatt az élőlényt alkotó szerves vegyületek fele kicserélődik – néhány év, ami rövid idő a radiokarbon felezési idejéhez képest. Így, amíg élnek, az élőlények biológiai szénének fajlagos aktivitása folyamatosan követi az atmoszférikus szén fajlagos radiokarbon aktivitását, azaz értéke közel állandó $\sim 13,6$ bomlás percnként 1 gramm az élő szervezetben található, biológiai szénre vonatkoztatva.

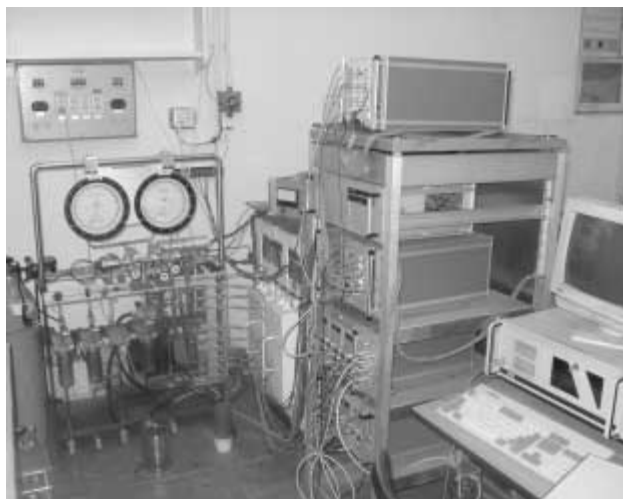
Az anyagcsere folyamat megszűnte után (halál) további ^{14}C beépítésére nincs lehetőség, ezért a biológiai szén ^{14}C koncentrációja a felezési időnek megfelelően exponenciálisan csökken. Az elhalt élőlény maradványaiban biológiai formában kötött szén a légköri szénből radiokarbondat tovább nem vesz fel, így ettől a pillanattól a ^{14}C -re nézve zártnak tekinthető. A kezdeti ^{14}C -aktivitás, amely az anyagcsere megszűntekor jelen van az adott szervezetben, ilyen módon ismertnek tekinthető (1. ábra).

Az idő leolvasása

Ismerve az élő anyag széntartalmának fajlagos ^{14}C -radioaktivitását, majd megmérve a belőle származó leletnek a jelenlegi fajlagos ^{14}C -aktivitását, a radioaktív bomlástörvény alapján kiszámítható az életfolyamatok megszűnése óta eltelt idő, azaz a lelet kora. A módszer ennek megfelelően abszolút kormeghatározási módszer, amely a kor megadásához ideális esetben nem igényel semmilyen kiegészítő információt a mért mintával kapcsolatban.

A lelet ^{14}C -tartalmának mérésére több lehetőség kínálkozik: használhatunk hagyományos aktivitásmérésen alapuló technikákat (folyadékszintillációs vagy gáztöltésű proporcionális számlálók), vagy mérni lehet közvetlenül a $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparányt speciálisan erre a célra kifejlesztett tömegspektrométerrel.

A radioaktív bomlásnál nem tudjuk, hogy adott pillanatban melyik atommag bomlik el, csak például azt, hogy mennyi idő szükséges ahhoz, hogy az atommagok fele elbomoljon. A ^{14}C esetében ez a felezési idő 5730 év: ha tehát 1 g modern szénben percnként átlagosan 13,6 atommag bomlik el, akkor egy 5730 éve elhalt szerves anyag 1 g szénében ma percnként már csak 6,8 bomlás az átlag. Az aktivitásmérésen alapuló technikák ezeket az eseményeket számolják. Itt a mérés pontossága a leszámolt események számától függ: 100 000 beütésszám esetén lesz a statisztikus hiba a kormeghatározáshoz elfogadható, azaz kisebb, mint 0,3%. Vagyis egy 5700 éves lelet 1 g szénét körülbelül 240 órán, azaz 10 napon át kell mérni a 0,3% pontosság eléréséhez. A hosszú mérésidő, amely általában a mért minta mennyiségének növelésével némileg csökkenthető, rendkívül stabil mérőberendezéseket igényel. Ugyanakkor gondoskodni



2. ábra. Gáztöltésű proporcionális számláló ^{14}C korméréshez a debreceni ATOMKI-ban.

kell arról is, hogy csak a mintából származó beütéseket vegyük számításba, azaz a külső sugárzásból eredő impulzusokat kiszűrjük. E célból alacsony hátterű mérőhelyet, azaz megfelelő árnyékolást (földalatti laboratórium, ólom- és paraffin-burkolat) és védő-számlálókat alkalmaznak. Ilyen berendezés működik jelenleg például az MTA Atommagkutató Intézetében is, Debrecenben (2. ábra).

A $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparány direkt mérése egyszerű tömegspektrométerrel nem valósítható meg, a több mint 12 nagyságrenddel eltérő arány és a ^{14}C -hez hasonló tömegű, de annál sokkal gyakoribb más izotópok és molekulák zavaró jelenléte miatt (pl. ^{14}N vagy CH_2 töredék molekula). Speciális, negatívion-forrást használva és több tömegspektrométert magfizikai gyorsítóval kombinálva (angolul Accelerator Mass Spectrometry, AMS) mára lehetővé vált a $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparány direkt mérése, tehát megmérhető, hogy a mintában hány ^{12}C atomra jut egy ^{14}C atom. A módszer nagy előnye, hogy ezerszer kisebb mintamennyiséget igényel, mint a fenti hagyományos béta-számlálási technika és a mérés néhány perc alatt elvégezhető. A szükséges berendezés bonyolult és drága, de egyre elterjedtebb (3. ábra).

Az alkalmazott módszertől függetlenül körülbelül tíz felezési idő, tehát maximum 60 ezer év, az az idő, mely elteltével még mérhető mennyiségű ^{14}C marad egy leletben.

3. ábra. Kompakt AMS-rendszer a svájci PSI Intézetben.



Ez azt jelenti, hogy 2^{10} -ed (1/1024) részére csökken az eredeti $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ arány, illetve a ^{14}C -aktivitás a mintában. Ez a radiokarbon kormeghatározás jelenlegi felső korlátja.

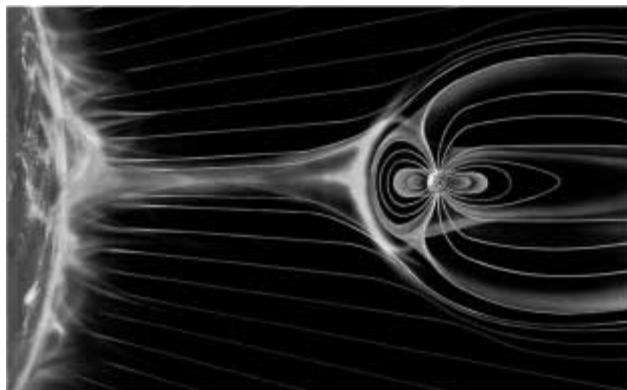
Használhatóság

Gyakorlatilag szinte minden olyan anyag kora meghatározható, amely biológiai eredetű szén-tartalmat tartalmaz. Dátumozható a fa, faszén-maradványok, magvak, levél, vázszon, tőzeg, humusz, csont, szarv, haj, kagyló, csiga és a talajok is. Mivel szintén légköri szén-tartalmat tartalmaz, a radiokarbon módszerrel datálható még: a karbonátos üledék, cseppkő, vízben oldott szerves és szervetlen szén és akár a jég is. Általában nem dátumozható, mivel nem ad reális kort, például a vakolat, habarcs, kerámiában maradt szerves anyag. Különleges technikát igényel festmények, barlangrajzok, vaseszközökben lévő szén dátumozása. A módszernek nagy jelentősége van a geológiában, a régészetben és a hidrológiában.

A kis aktivitások mérése hosszú számlálási időt igényel, ezért a néhány naposnál nem hosszabb mérési időkhöz a mintában legalább 2 g szénre van szükség. Az AMS-technikát alkalmazva a méréshez néhány mg szén elegendő mintánként. A mérés elvégzéséhez szükséges mintamennyiséget a mérési módszeren kívül befolyásolja még a minta széntartalma, a szerves anyag állapota és az esetleges szennyezők mennyisége is.

Bármelyik méréstechnikát is alkalmazzuk, a minta széntartalmát általában szén-dioxiddá szokás alakítani. Ehhez a különböző anyagok eltérő kezelést igényelnek: növények, növényi maradványok, tőzeg, fa, faszén tisztítás és szárítás után elégethetők, a csontból ki kell vonni a kollagént, beszárítani, majd elégetni, míg karbonátokból savas feltárással szabadítható fel a CO_2 . A keletkezett szén-dioxid gázt minden egyéb szennyezőtől gondosan meg kell tisztítani. A nagy tisztaságú gáz akár CO_2 formában, akár metánná konvertálva proporcionális gázzámlálóba tölthető és aktivitása mérhető. Ha a szén-dioxidot benzollá szintetizáljuk, aktivitása folyadékszintillációs számlálóval is meghatározható. AMS-mérésekhez a szén-dioxidból redukcióval általában szilárd grafitcélványt készítenek, de nem ritka ma már a közvetlenül szén-dioxid gázból történő AMS ^{14}C mérés sem.

4. ábra. A Nap és a geomágneses mező befolyásolja a légkört érő kozmikus sugárzást.



Pontosság

A régészeti és környezeti minták radiokarbon-aktivitása nagyon kicsi, ezért nem abszolút értékben, hanem egy standardhoz viszonyítva szokás mérni és megadni azt. A nemzetközileg elfogadott referenciaérték a radiokarbon koradatokhoz az NBS oxálsav standard 1950. évi ^{14}C aktivitásának 95%-a. Az oxálsav standard ^{14}C aktivitása is változik az idővel, de a fenti definícióval megadott érték változatlan. A minta mért aktivitását ehhez a nemzetközi standard aktivitáshoz viszonyítják mindenhol a világon, és megegyezés szerint egységesen szintén 1950-re vonatkoztatva adják meg a különböző laboratóriumokban különböző időben végzett mérések összehasonlíthatósága érdekében. Ilyen módon az 1950-es évet jelölték ki a „radiokarbon-időszámítás” kezdetének, ehhez képest adják meg az úgynevezett *konvencionális radiokarbon kort*. Ismert továbbá, hogy az eltérő fizikai, kémiai és biológiai folyamatokban az egyes elemek különböző izotópjai kissé eltérő módon viselkednek (*izotópfractionáció*). Az izotópfractionáció miatti $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ arányváltozást az egyes mintákban a két gyakoribb és stabil szénizotóp arányának, a $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ aránynak (jele: $\delta^{13}\text{C}$) mérésével becsülik, és a konvencionális radiokarbon kort ezzel a korrekcióval adják meg. Bármely módon mérjük is a ^{14}C -aktivitást a mintában, a konvencionális radiokarbon kor csak meghatározott bizonytalansággal állapítható meg, mely tartalmazza a műszeres mérések és alkalmazott korrekciók hibáját és bizonytalanságát.

A radiokarbon kormeghatározás műszeres hibáján túlmenően azonban számolnunk kell további bizonytalansági tényezőkkel is. Az eltelt idő számításához használt radioaktív bomlás törvényében szerepel a ^{14}C izotópra jellemző bomlásállandó is, melyet fizikai mérések segítségével egyre pontosabban határoznak meg. Kezdetben a módszer kidolgozói még 5580 éves felezési idővel számolták a radiokarbon korokat, ma már, a folyamatos kutatások eredményeként, a ^{14}C izotóp felezési idejét 5730 ± 40 évnél fogadjuk el. A légköri szén-dioxid fajlagos ^{14}C -aktivitásának állandósága is csak közelítőleg fogadható el, mivel számos folyamat, például a légkör CO_2 -tartalmának változása, vagy a kozmikus sugárzás légkörrel való kölcsönhatását befolyásoló tényezők biztosan befolyásolják azt (a Napfolt-tevékenység, a Föld mágneses terének időbeni változásai) (4. ábra).

Köztudott, hogy a klimatikus viszonyok globális hatása befolyásolja az atmoszférának és a legjelentősebb CO_2 -puffernek, az óceánoknak az egyensúlyi-kicserélődési folyamatait, így a földi klímával együtt változhat a megoszlási arány a légköri és az óceánokban tárolt ^{14}C -mennyiség között. Ma már tudjuk, hogy a kezdeti ^{14}C -aktivitás bizonytalanságát tovább növeli, hogy a radiokarbon légköri eloszlása nem teljesen homogén a Föld atmoszférájában, azaz különbség van az egyidős déli féltekén és északi féltekén formálódott biológiai szén ^{14}C -aktivitásában. A tudomány előrehaladásával az egyes módosító és korrekcióba veendő tényezők sora nyilvánvalóan tovább bővül, amely végül is egyre hitelesebb kormeghatározáshoz vezet.

A rendkívül komplex és sokszor csak kevéssé vagy talán még egyáltalán nem ismert módosító hatások szá-



5. ábra. Több ezer éves öreg fák égvgyűrűit használták a kalibrációhoz.

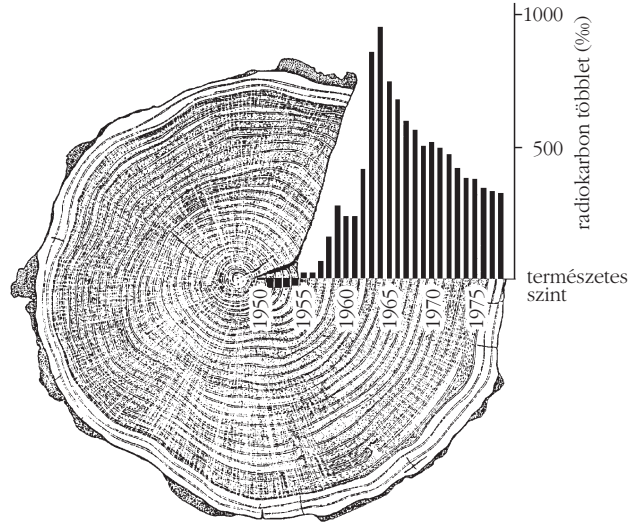
mításokkal történő korrekciója a naptári kor megadásánál igen nehézkes feladat lenne. A konvencionális radiokarbon korok kalibrálásához ezért empirikus módszert használnak. Független módszerrel megállapított, ismert naptári korú széntartalmú minták konvencionális radiokarbon korát mérik és ezek felhasználásával mérési eredményeken alapuló kalibrációs adatbázist fejlesztenek folyamatosan a világ vezető radiokarbon laboratóriumai. A kalibrációs görbe kísérleti felvételéhez független kor meghatározási módszerként a faégyűrűk számlálásának módszerét (egészen 11 ezer éves öreg fáig visszamenően!), illetve az U/Th kormeghatározási módszert használják fel (korallak és cseppkövek korának mérése eddig egészen 22 ezer évig visszamenően) (5. ábra).

A konvencionális radiokarbon kort ezek után is minden esetben meg szokás adni, mint tisztán csak a műszeres fizikai mérés hibáját tartalmazó eredményt, de ezeket bármikor az ingyenesen hozzáférhető kalibrációs adatbázisokkal/softverekkel kalibrálni lehet és ennek eredményeként a konvencionális radiokarbon korból előáll a tudomány jelenlegi állása szerinti legpontosabb kalibrált naptári kor.

Emberi dolog

A radiokarbon kormeghatározás alkalmazása során sem hagyhatjuk figyelmen kívül az emberi tényezőt. A módszer igen csábító tulajdonsága az abszolút jelleg, azaz, hogy minden pótlólagos információ nélkül is mérhetünk kort egy adott mintából. Súlyos hibákhoz vezethet azonban a ^{14}C kormeghatározási módszer eredményének feltétel nélküli elfogadása, amely nem veszi figyelembe, hogy például már a mintavétel reprezentativitása sok esetben csak nagyon nehezen biztosítható, különös tekintettel az igen kis mintamennyiségeket igénylő AMS-mérések esetén. Továbbá a minták nem megfelelő kezelése könnyen olyan szénzennyezést keverhet a mintába, amely azzal nem egykorú, és amelynek látszólagos fiatalító vagy öregítő hatása a mérés során már nem szűrhető ki.

Az emberi hatás másik jellege globális skálán jelentkezik. Az ipari forradalom óta a technika fejlődéséhez szükséges egyre növekvő energiaigényt jórészt fosszilis tüzelőanyagok elégetésével állítják elő. Mivel a fosszilis tüzelőanyagok alapjául szolgáló szerves anyagok sok százezer



6. ábra. Az atombomba-csúcs egy 1945-ben ültetett és 1980-ban kivágott fa égvgyűrűiben.

vagy millió éve kizáródtak a biológiai szenciklusból, a föld alatt bennük a kozmogén radiokarbon nem pótlódott, így mára inaktív, ^{14}C -mentes szenet tartalmaznak. Az inaktív szén a tüzelőanyagok égetése során a légköri szénhez keveredik, s így hígítja annak ^{14}C -tartalmát. Ezzel a hatással ellentétes folyamat, hogy a nukleáris technika fejlődésével nemcsak a ^{14}C kor mérése, hanem a ^{14}C -izotóp mesterséges előállítása is megvalósult. A légköri nukleáris fegyverkísérletekkel a 20. század közepén néhány évre a légkör természetes ^{14}C koncentrációját az emberiség globális szinten a duplájára emelte. Ez a szignifikáns csúcs (^{14}C atombomba-csúcs) minden abban az időben képződött légköri szenet tartalmazó anyagban markánsan jelen van, mint például az 1961-es évet jelző éles csúcs (6. ábra).

A hirtelen megemelkedett légköri ^{14}C -tartalom az atomcsend egyezményt, illetve annak betartását követően exponenciálisan csökkenni kezdett az óceánokba történt kimosódás következtében. Mára már csak az atomerőművekben termelődött antropogén ^{14}C -nek a légköri fegyverkísérleteknél jóval szerényebb, még regionális szinten is alig kimutatható hatásával kell számolnunk.

Az emberi hatások sok esetben zavarhatják a fiatal minták klasszikus radiokarbon kormeghatározását, viszont a fosszilis tüzelőanyagok légköri ^{14}C -et hígító hatásának pontos és folyamatos mérése egyedülálló lehetőséget is biztosít annak a vitatott kérdésnek a vizsgálatára, hogy honnan eredhet az üvegházhatású szén-dioxid gáz koncentrációjának drasztikus emelkedése a légkörben. Az atombomba-csúcs és annak jellegzetes, gyorsan csökkenő jele kiválóan használható továbbá arra, hogy az ebben az időszakban képződött minták szenének fajlagos ^{14}C -aktivitását a gyors változások miatt akár éves pontossággal is elhelyezhessük a naptári skálán. Ezzel egy, nem a radioaktív bomláson, hanem az ebben az időszakban a légköri ^{14}C -koncentráció gyors változásán alapuló, akár éves pontosságú, radiokarbon datálási módszert kapunk, szép példáját adva mindezekkel annak a tudományos szemléletnek, mely egy-egy problémát nem akadálynak, hanem kihívásnak és lehetőségnek tekint, s a módszer esetleges fogyatékosságaiból képes akár erényt is kovácsolni.