

^{14}C 测定年代报告 (一) *

中国科学院地理研究所 ^{14}C 实验室

提 要

本文介绍了应用碳化锂(Li_2C_2)法进行化学制样测定 ^{14}C 年代获得成功的试验。抑制锂的升华作用是成功的关键。文中提出了改革锂反应器冷却装置的根据和方案。试验结果是令人满意的。从 CO_2 到 C_2H_2 的转化中碳的收率高达98% (而 SrC_2 法为70%左右)。本文发表了40个 ^{14}C 年代数据, 其中4个进行了互校对比, 一致性很好。

利用放射性同位素 ^{14}C 进行地质地理和考古年代的测定已有三十多年的历史。 ^{14}C 年代学方法的确立, 对于考古学、第四纪地质学、古地理、古气候、水文学等学科的研究具有重要作用。我所 ^{14}C 实验室于1974年开始筹建, 1981年试验成功锂法化学制样, 到1982年上半年止已测定了40多个地学和考古样品的 ^{14}C 年代数据, 现在予以发表。

一、仪器和方法

(一) 锂法化学制样

化学制样和放射性测量是 ^{14}C 年代测定的两大步骤。目前我国大多数 ^{14}C 实验室仍采用钙法(CaC_2)和镁法(SrC_2)进行化学制样。这些方法的缺点是流程长、效率低、开放式操作而易受到大气污染、不够安全。近年来锂法(Li_2C_2)化学制样在国外已普遍采用。它具有操作简便、封闭式操作、安全可靠、效率高等优点。我们在青海盐湖所 ^{14}C 实验室工作的基础上¹⁾, 设计加工了一种小型的圆柱形锂反应器, 经试验获得成功。

1. 装置:

(1) 锂反应器参考了国内外有关资料, 设计了用不锈钢加工制成底面直径为80毫米(底面积50平方厘米)高700毫米圆柱形锂反应器。锂反应器的加热电炉采用上海实验电炉厂生产的SRJG—3—9型坩埚电阻炉。炉口上方加了一个圆柱形保温套。电炉功率3千瓦。

(2) 燃烧炉根据地理学研究所采标本中泥炭占很大比重的特点而设计加工了一套燃烧炉。它由大小二个炉子组成。大的炉管管径80毫米, 长850毫米。管径粗大, 一次可放入1公斤的标本, 特别适用于含碳量较低的泥炭标本。小的炉管管径50毫米, 长600毫米。并在炉管的进气口和出气口都安放了通氧咀, 燃烧样品时, 大小炉同时通入氧气, 燃烧完全, 可不再使用催化剂或别的氧化剂。大大提高了对标本中碳的提取率。

本文1982年9月14日收到, 1983年1月25日收到修改稿。

• 本文由叶祥清同志执笔起草, 实验室集体修改而成。陈治平、龚国元、宋林华等同志提出过宝贵意见, 在此致谢。

1) 中国科学院青海盐湖研究所 ^{14}C 实验室, 液体闪烁计数法测定 ^{14}C 断代, 1979年。

2. 操作步骤:

(1) 对金属锂的选择。我们选用抚顺铝厂生产的带状电解高纯锂。锂含量为99.9%。

(2) 对金属锂的清洗。清除锂表面的油脂保护层分二步进行。首先将包覆有油脂的金属锂加热到80—90°C, 使油脂溶化从锂表面脱除; 然后将锂浸泡在煤油中清洗干净。清除锂表面的化学腐蚀物(杂质)。用手工刮除, 刮去的厚度以见到纯锂的金属光泽为宜。然后用乙醚清洗干净备用。

(3) 锂反应器的清洗。先用稀酸、洗涤剂和水清洗至光亮。然后放入坩埚置电炉中以600°C敞口加热烘烤一小时。这样可使残留的少量含碳物质如碳粒、乙炔等在空气中灼烧干净, 以免污染下一个样品。

(4) 碳化锂的合成。将清洗好的金属锂从乙醚中取出剪成小块(约2—3平方厘米)加入到锂反应器的底部(约过量30%)迅速拧紧法兰盖。然后抽真空, 同时用电炉加热。当炉温升到600°C, 真空达到 10^{-2} 毫米汞柱时停抽真空。当温度升到700°C时将纯化好的 CO_2 通入锂反应器中, 从压力计中可以清楚看到反应进行剧烈。12升的 CO_2 气体20分钟左右能反应完毕。然后升温到920°C, 恒温一小时, 合成碳化锂的反应即可完成。待锂反应器冷至室温即可水解制取乙炔和合成苯。

(二) 放射性测量

化学制样所合成的苯是供放射性测量用的最终样品。将合成的苯装入5毫升石英瓶内, 加入30毫克PBD闪烁体溶匀就可放入低本底液体闪烁计数器内测定 ^{14}C 的放射性强度。然后运用公式计算出标本的年代及其误差。

我们采用中国科学院生物物理研究所研制的DYS—1型低本底液体闪烁计数器进行 ^{14}C 的放射性测量。这台仪器采用双路信号分析, 分别对两只光电倍增管来的信号进行分析, 然后在50毫微秒宽的符合分辨时间内符合。本仪器加厚了铅屏蔽, 采用了碘化钠(NaI)晶体作反符合屏蔽, 大大降低了计数器本底, 提高了灵敏度。用5ml样品瓶进行测量, 本底小于1次计数/分¹⁾。

在 ^{14}C 年代计算中, 现代碳系采用我国的标准糖炭每克苯计数率的 $1/1.36$, $I_0 = 9.70$ 。所采用的 ^{14}C 的半衰期为 5730 ± 40 年, 距今年代从1950年算起, 以B·P表示, 标准偏差为 $\pm \sigma$ 。

二、结果和讨论

(一) 锂法试验结果分析

应用锂法进行化学制样试验的部分结果刊于表1。从 CO_2 与金属锂合成碳化锂, 再水解制成乙炔的过程中, 碳的收得率高达98%, 平均收得率达到95% (而镁法的收得率只有70%左右)。对于试验结果我们作如下的讨论分析:

1. 试验结果表明, 我们把锂法应用于 ^{14}C 测年的化学制样的试验是成功的。说明我们

1) 中国科学院生物物理所, DYS—1型低本底液体闪烁计数器研制报告, 1982年, 油印本。

设计加工的圆柱形锂反应器是适用于 ^{14}C 测年中进行化学制样的。也表明在化学制样中所采取的操作方法、步骤都达到了 ^{14}C 年代测定的基本要求。

2. 控制和避免锂的升华作用是取得锂法试验成功的关键所在。 CO_2 和金属锂的纯度,系统的真空度和温度都会影响到碳化锂合成产额的高低。这些因素已为许多人所了解和注意。起初进行的 CO_2 与锂合成碳化锂的试验没有成功。某次在加水水解之前,发现在靠近冷却水套附近锂反应器内侧壁上凝结着厚厚一层珍珠状金属锂球粒,而底部却没有锂了。我们考虑这可能是由于对锂反应器冷却水套的设计和使用不当导致锂的升华所致。于是我们加长了锂反应器(由400毫米加长到700毫米)以使反应器顶部法兰盘远离底部高温区,达到降低顶部温度保护密封胶圈的目的;在电炉口上方加了一个保温套,以减少电炉底部高温对锂反应器顶部的热辐射。这样我们就有可能不再使用循环冷却水。而且既可保护锂反应器顶部密封胶圈又不致于使顶部温度过低造成锂的冷凝升华,使我们的锂法试验获得成功。

3. “容碳量”的大小是衡量一个锂反应器有无实用价值的主要指标之一。我们所用的锂反应器底面积为50平方厘米,容碳量已达8克(即0.16克碳/平方厘米)。一次用含碳量为8克的 CO_2 (15升)与锂合成碳化锂,最后制成8.7ml的苯。这对于要用5ml苯(目前大多数所采用的)进行放射性测量来说是足够用的。影响容碳量大小的主要因素(避免了锂的升华的前提下)是加热条件。我们所采用的加热电炉的功率虽然只有3千瓦,但炉体的绝缘保温性能很好,在炉口上方又加了保温套,使炉温不易散失,这就充分保证了合成碳化锂所需的高温条件,即使反应器底面积小而且反应质——锂层较厚也能使合成反应进行到底。

4. 为避免锂的升华以取得锂法化学制样的成功,对目前的锂反应器的冷却水套进行改革。

(1) 改变冷却水套在锂反应器上的安装位置,即把原来紧连反应器器壁的冷却水套改为脱离开反应器器壁,可将冷却水套安装在顶部固定法兰盘密封胶圈槽的下面。

(2) 用耐高温密封材料取代目前不耐高温的橡胶圈。取消锂反应器的冷却水套,选用铝质材料作锂反应器的密封圈。

(二) 测定的 ^{14}C 年代数据结果

本报告公布的第一批 ^{14}C 年代数据共计40个,列于表2。其中地质地理样品33个,考古样品7个。为了检验所测 ^{14}C 年代数据的可靠性,测定了四个互校对比样品。样品的提供和对比的单位是北京大学历史系 ^{14}C 实验室。两个单位对同一样品的测定结果刊于表3。看出,所测数据基本一致。

在我们进行锂化学制样试验过程中得到了中国社会科学院考古研究所、北京大学和青海盐湖研究所 ^{14}C 实验室、我院生物物理研究所等单位的支持和帮助,在此表示感谢。

表 1 锂法化学制样试验结果数据表
Tab.1 The results of Li₂C₂ treatment.

样 品 号	样品名称	取碳方式	合成Li ₂ C ₂ 时 CO ₂ 用量 (升)	理论计算 应得乙炔 (克)	实际收得 乙炔 (克)	从CO ₂ 到乙炔 碳的收率%
ZDL-26	贝 壳	酸 解	12.00	6.96	6.80	97.70
ZDL-27	贝 壳	酸 解	11.68	6.78	6.36	93.81
ZDL-28	泥 炭	燃 烧	7.48	4.34	4.08	94.00
ZDL-29	糖 炭	燃 烧	12.00	6.96	6.45	92.65
ZDL-32	无 烟 煤	燃 烧	10.80	6.26	6.07	96.97
ZDL-44	石 笋	酸 解	12.00	6.96	6.69	96.20
ZDL-55	无 烟 煤	燃 烧	12.00	6.96	6.63	95.29
ZDL-56	糖 炭	燃 烧	15.00	8.70	8.47	97.40

表 2 本实验室测定的第一批¹⁴C年代数据表
Tab.2 The table of 40¹⁴C dating data measured by this laboratory.

样 品 号	原 编 号	样品提供 单 位	样品种类	样 品 采 集 地 点	测定的 ¹⁴ C年代 (距今)
ZDL-12	BK-78118	北京大学 ¹⁴ C室	木 头	浙江余姚河姆渡文化遗址第二层	5221±70
ZDL-13	BK-78106	北京大学 ¹⁴ C室	木 头	浙江余姚河姆渡文化遗址第三层	5786±90
ZDL-17		考古所 ¹⁴ C室	木 炭	黑龙江绥滨同仁遗址	1169±74
ZDL-19		考古所 ¹⁴ C室	木 头	宁夏道孚	1430±64
ZDL-20		考古所 ¹⁴ C室	木 头	四川康定	1497±73
ZDL-21	BK-80017	北京大学 ¹⁴ C室	木 炭	云南腾冲	39764±397
ZDL-22	BK-79009	北京大学 ¹⁴ C室	木 炭	广西平山	39316±397
ZDL-26	45	本所古地理室	贝 壳	天津宝坻东老口扬水站埋深5.3米~5.4米	6654±109
ZDL-27	新21	本所古地理室	贝 壳	天津汉沽区蛭头沽村西南1公里	3359±79
ZDL-28	53	本所古地理室	泥 炉	天津宝坻东老口扬水站埋深12.2~12.3米	4576±112
ZDL-30	20	本所古地理室	贝 壳	河北省丰南县张庄子村	3945±108
ZDL-53	高1孔	本所古地理室	淤 泥	河北省高阳县南浦口公社新南马村埋深55.7米	18533±472
ZDL-35	NJt	兰州沙漠所	淡水螺	内蒙古额济纳旗天鹅湖	2296±66

续 表二

ZDL—40	NJg	兰州沙漠所	木 头	内蒙古额济纳旗高庙	1394±50
ZDL—41	NJm	兰州沙漠所	木 头	内蒙古额济纳旗磨盘庙西小庙	1230±50
ZDL—42	NJW	兰洲沙漠所	木 头	内蒙古额济纳旗五塔寺东南塔	2029±51
ZDL—44		本所地貌室	石 笋	浙江桐庐县瑤琳仙境Ⅱ厅群狮台	9675±110
ZDL—45		本所地貌室	螺 壳	浙江桐庐县瑤琳仙境Ⅰ厅洞口地下河	642±76
ZDL—88	81054	本所地貌室	钙 板	浙江桐庐县瑤琳仙境上Ⅰ厅聚仙钟外层	30000±302
ZDL—91	81053	本所地貌室	钙 板	浙江桐庐县瑤琳仙境上Ⅰ厅聚仙钟从里往外第三层	>50000
ZDL—86	81049	本所地貌室	钙 板	浙江桐庐县瑤琳仙境上Ⅱ厅出口处含木炭石笋	5700±95
ZDL—87	81248	本所地貌室	木 炭	浙江桐庐县瑤琳仙境上Ⅱ厅出口处含木炭石笋	3000±80
ZDL—37	n347	地科院矿藏所	文 石	西藏班戈错西湖滨底部	7973±178
ZDL—38	r3131	地科院矿藏所	石灰华	西藏班戈错南部温泉	19432±178
ZDL—39	n280	地科院矿藏所	水菱镁矿	西藏色林错南部湖滨	6381±120
ZDL—55	r3129	地科院矿藏所	钙 华	西藏班戈错温泉	34419±112
ZDL—56	n168	地科院矿藏所	水菱镁矿	西藏班戈错西部Ⅰ级阶地	6802±106
ZDL—65	r3019	地科院矿藏所	水菱镁矿	西藏杜佳里错中部Ⅰ级阶地	4643±81
ZDL—66	DML8106	本所张青松	贝 壳	南极Davis站Mud lake低阶地	3325±103
ZDL—68	DMP8133	本所张青松	腹足类化石	南极Davis站Marine plain	31000±474
ZDL—69	DML8103	本所张青松	腹足类化石	南极Davis站Marine plain	3500±86
ZDL—70	DW8124	本所张青松	腹足类化石	南极Davis站Watts lake下部	6100±108
ZDL—71	DW8125	本所张青松	藻类化石	南极Davis站Watts lake低阶地	3600±95
ZDL—78	TR8101	本所张青松	贝壳化石	南极Davis站Trip le lake	6141±90
ZDL—79	DD8101	本所张青松	贝壳化石	南极Davis站Dingle lake	5600±77
ZDL—80	DP8121	本所张青松	贝壳化石	南极Davis站Deep lake高阶地	6632±118
ZDL—81	P8102	本所张青松	藻类化石	南极Davis站platcha Hut西干湖盆	5677±94
ZDL—84	DS8100	本所张青松	现代贝壳	南极Davis站区海滩Airport beach	1312±65
ZDL—85	WC8101	本所张青松	贝壳化石	南极Davis站Watl's lake湖滨阶地	7616±104
ZDL—104		本所地貌室	钙 板	浙江桐庐县瑤琳仙境Ⅰ厅进口	1090±89

表 3 四个互校对比样品测定结果

Tab.3 The results and comparison of four rectified samples.

本实验室 编 号	原 编 号	样 品 采 集 地 点	样品 种类	距 今 年 代 及 误 差	
				本实验室 测 定	北京大学 测 定
ZDL—12	BK—78118	浙江余姚河姆渡遗址第二层	木头	5221±70	5210±100
ZDL—13	BK—78106	浙江余姚河姆渡遗址第三层	木头	5786±74	5610±80
ZDL—21	BK—80017	云南腾冲	木炭	39764±397	>40000
ZDL—22	BK—79009	广西平山	木炭	39316±397	>40000

DETERMINATION OF THE ¹⁴C DATING OF THE SAMPLES BY USING Li₂C₂ METHOD

(The ¹⁴C Laboratory, Institute of Geography)

Abstract

This paper introduces the successful experiments to determine the ¹⁴C dating of the samples by using the chemical treatment of lithium carbide(Li₂C₂). The key of the success lies in the restraining of the sublimation of lithium. The authors suggest the principle and programme of innovating the cooling equipment of lithium reactor in this paper. The results were satisfactory. By using this method the ratio of transformation from CO₂ to C₂H₂ could reach as high as 98 percent, while by using SrC₂ method, the ratio is 70 percent. 40 ¹⁴C dating data are published here. Among them four data were compared or rectified with the data measured by other laboratories. They all showed very good coincidence.