J. of Nuclear Sci. and Tech.
No. 45, pp. 7-11, 2008
Archive of SID

مجله علوم و فنون هسته‌ای
شماره ٤٥، صفحات ١١-٧، ١٣٨٧

تعیین سن نمونه‌های صدف سواحل جنوبی ایران به روش سالیابی با رادیوکربن

فرید اصغری‌زاده*، بهرام سلیمی، محمد قنادی‌مراغه، امید هوچقانی
گروه پژوهشی شیمی، پژوهشکده علوم هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۳۶-۱۴۸۹۳، تهران ـ ایران

چکیده: در این تحقیق جهت تعیین سن صدف‌های فسیلی بدست آمده از مناطق سواحل جنوبی ایران روش سالیابی با رادیوکربن مورد استفاده قرار گرفته است. بطور کلی سالیابی با رادیوکربن در بسیاری از رشته‌ها مانند باستان‌شناسی، زمین‌شناسی و اقیانوس‌شناسی کاربرد وسیعی دارد. در این روش پس از انجام مراحل اولیه فیزیکی و شیمیایی بر روی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه سنتز بنزن، کربن به بنزن سنتز شد. بنزن سنتز شده حداقل به میزان یک گرم با مقدار ۱۲ میلی‌لیتر سنتیلاتور تجاری Hisafe3 مخلوط گردید. جهت تعیین میزان غلظت پرتوزایی ^{14}C از دستگاه شمارنده سنتیلاسیون مایع استفاده شد. با استفاده از مقادیر بدست آمده از اندازه‌گیری بتای نمونه‌های سنتزی برحسب شمارش بر دقیقه (cpm) و شمارش نمونه بنزن سنتز شده از استاندارد مدرن اگسالیک اسید، محاسبه سن روی نمونه‌ها انجام گرفت. نتایج بدست آمده، سن ۸ نمونه مورد بررسی را برحسب BP (قبل از سال ۱۹۵۰) در محدوده مقادیری از ۲۱۰ تا ۳۸۹۰ سال نشان داد. بازده دستگاه شمارنده سنتیلاسیون مایع بکار رفته در این اندازه‌گیری‌ها برای شمارش ذرات بتای رادیوکربن حدود ۹۲٪ و میزان خطای محاسبه نتایج برای نمونه‌هایی با سن کم ۴۰± سال و برای نمونه‌های با قدمت زیاد ۱۰۰± سال بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: سالیابی با رادیوکربن، شمارنده سنتیلاسیون مایع، نمونه‌های باستانی، کربن- ۱۴، بنزن

Age Determination of Fossil Shell Samples from Southern Shores of Iran Using Radiocarbon Dating

F. Asgharizadeh*, B. Salimi, M. Ghannadi Maragheh, O. Hojaghani
Chemistry Research Group, Nuclear Science Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O. Box: 14893-836, Tehran - Iran

Abstract: In this study, the method of radiocarbon dating was applied to determine the age of fossil shell samples, obtained from southern shores of Iran. The radiocarbon (^{14}C) dating method has been applied in many fields, including oceanography, geology, and archaeology. In this method the sample is pretreated in physical and chemical procedures, then using a Benzene Synthesis System, benzene (C_6H_6) is synthesized from the sample. One gram of the synthesized benzene is added into a teflon counting vial containing 12ml scintillator Hisafe3. In order to count and determine the radioactivity concentration of beta particles emitted from radiocarbon, the liquid scintillation counting method is applied. The age determination of fossil samples has been carried out by using count per minute (cpm) values from beta counting of ^{14}C in synthesized samples comparing to the obtained results from Oxalic Acid Modern Standard. For 8 shell samples studied, the determined ages are in the range of 210-3890 years, according to Before Present (BP; before 1950). The efficiency of Liquid Scintillation Counting system for ^{14}C is calculated to be about 92% and the calculation error for the low age samples was ±40 years and for the high age samples was ±100 years, respectively.

Keywords: ***Radiocarbon Dating, Liquid Scintillation Counting, Archaeological Specimens, Carbon-14, Benzene***

*email: fasgharizaadeh@aeoi.org.ir
تاریخ دریافت مقاله: ۸۵/۱۲/۲۱ تاریخ پذیرش مقاله: ۸۷/۳/۷

www.SID.ir

Archive of SID

۱- مقدمه

کربن ۱۴ عنصر پرتوزایی است که با نیمه‌عمر ۵۷۳۰ سال با تابش ذرات بتای کم انرژی واپاشی می‌شود. سن اشیاء قدیمی و باستانی با منشأ آلی تا حدود ۵۰۰۰۰ سال به روش سالیابی با رادیوکربن و شمارش با دستگاه شمارنده سنتیلاسیون مایع قابل تعیین است. در این روش کربن جامد نمونه فسیلی با استفاده از دستگاه سنتز بنزن به بنزن مایع سنتز و ذرات بتای کربن ۱۴ نمونه سنتز شده در اثر برخورد با سنتیلاتور تجاری Hisafe3 فوتونهایی را ایجاد می‌کند که به وسیله سیستم شمارنده سنتیلاسیون مایع شمارش می‌شود [۱]. جهت اجرای مرحله اول یعنی انجام فرایند تبدیل کربن موجود در نمونه‌های باستانی و فسیلی به بنزن مایع، کار طراحی و ساخت دستگاه سنتز بنزن برای اولین بار در کشور انجام شد.

۲- مروری بر روش سالیابی

روش سالیابی با رادیوکربن بر اساس تعیین میزان واپاشی رادیوایزوتوپ ناپایدار کربن (^{14}C) در نمونه‌های مورد بررسی و اندازه‌گیری غلظت پرتوزایی ذرات بتا استوار است. اشعه کیهانی اولیه بیشتر پروتون‌های پرانرژی هستند که در برهمکنش‌های خود با گازهای جو تولید پاره‌های هسته‌ای گوناگون از جمله نوترون‌های سریع می‌نمایند. این نوترون‌ها با فراوان‌ترین ایزوتوپ نیتروژن (^{14}N) در جو بصورت زیر واکنش نشان می‌دهند [۲]:

$$^{14}N + n \rightarrow {}^{14}C + p$$

اتم‌های ^{14}C در حالت داغ در طبقات فوقانی جو بعد از تولید سریعاً با اکسیژن ترکیب شده و گاز دی‌اکسیدکربن پرتوزا ($^{14}CO_2$) بوجود می‌آید. دی اکسید کربن پرتوزا همراه با CO_2 معمولی جو در اثر نفوذ به لایه‌های پایینی جذب گیاهان می‌شوند و با خورده شدن گیاهان وارد بدن موجودات زنده می‌گردند. جهت تصحیح در محاسبه سن فرض می‌شود که شار نوترونی برهمکنش‌دهنده با جو زمین در مدتی طولانی[۱] ثابت بوده است، بطوری که متعاقب آن سرعت تولید ^{14}C ناشی از آن نیز ثابت در نظر گرفته شده است [۳ و ۴].

نسبت $^{14}C/^{12}C$ در هر موجود زنده معادل نسبت جرمی $۱/۶\times۱۰^{-۱۲}$ است که منجر به ۱۵/۸±۰/۳ تجزیه بر دقیقه بر گرم کربن خواهد بود. در طول مدت زندگی، تعادلی از نظر میزان ^{14}C و از نظر دریافت و واپاشی بین موجودات زنده و جو زمین وجود دارد. وقتی موجود زنده پس از مرگ از تعادل جوی جدا می‌گردد، دیگر کربن ۱۴ از محیط وارد بافتهای آن موجود نشده و تنها واپاشی با نیمه‌عمر حدود ۵۷۳۰ سال وجود خواهد داشت. میزان غلظت پرتوزایی ^{14}C بصورت تابعی از زمان از هنگام مرگ کاهش می‌یابد. با اندازه‌گیری غلظت کربن ۱۴ یا میزان پرتوزایی باقی‌مانده از یک نمونه فسیلی و مقایسه آن با یک استاندارد جدید، پرتوزایی نمونه بر اساس تعداد واپاشی بر گرم کربن بدست می‌آید [۵].

کربن ۱۴ در اثر واپاشی، ذره بتای ضعیفی با انرژی متوسط ۱۶۰keV تابش می‌کند.

$$^{14}C \rightarrow {}^{14}N + \beta^- + \bar{\nu}$$

در طبیعت سه نوع ایزوتوپ ^{12}C، ^{13}C، ^{14}C یافت می‌شوند. بقیه ایزوتوپ‌های کربن از جمله ^{9}C، ^{10}C، ^{11}C، ^{15}C، ^{16}C فقط در آزمایشگاه تولید می‌شوند.

۳- روش اندازه‌گیری

برای اندازه‌گیری غلظت پرتوزایی کربن ۱۴ به منظور مطالعات زمین‌شناسی و شناسایی قدمت سواحل، تعداد ۸ نمونه فسیل صدف بدست آمده از سواحل جنوبی کشور به همراه استاندارد مدرن اگسالیک اسید[۲] انتخاب گردید. سن‌یابی صدف‌های فسیلی به منظور مطالعه در زمینه تعیین زمان پیشروی و پسروی آب دریاها در دوران‌های گذشته و بدست آوردن قدمت مناطق ساحلی صورت می‌گیرد. مقدار ۳۰ گرم از هر نمونه صدف با نیتریک اسید بسیار رقیق شستشو و خشک شد و بصورت پودر در آمد. عملیات احتراق تر[۳] با کلریدریک اسید 6M در محفظه خلأ دستگاه سنتز بنزن انجام شد. برای کنترل واکنش و تنظیم فشار داخلی میزان ریزش اسید با سرعت مناسبی صورت گرفت. بخارهای آب بوجود آمده درون دو تله استوانه‌ای از جنس پیرکس در دمای $-۷۵^{\circ}C$ جمع‌آوری گردید. CO_2 در مرحله

www.SID.ir

Archive of SID

بعد، توسط سیلیکا ژل آب‌زدایی کامل شد و در دمای $-۱۹۲^{\circ}C$ بصورت یخ خشک درون تله سوم جمع‌آوری گردید.

در مرحله بعد CO_2 درون محفظه اتاقک واکنش با لیتیوم فلزی مذاب در دمای $۶۵۰^{\circ}C$ ترکیب و لیتیوم کربید (Li_2C_2) تولید شد. این مرحله یکی از حساس‌ترین مراحل در مدت عملیات سنتز بنزن است، بطوری که در صورت عدم کنترل عواملی از جمله دمای انجام واکنش، تنظیم نبودن سرعت جاری شدن گاز و عدم کنترل مدت انجام واکنش، بازده تولید کم شده و در خیلی از مواقع بدون تولید محصول به پایان می‌رسد. در طول مدت اندازه‌گیری، آزمایش‌های زیادی بر روی نمونه‌های مختلف انجام گرفت و بهترین دما برای انجام کار محدوده دمایی $۶۵۰-۶۲۵^{\circ}C$ در شرایط محیط آزمایشگاه بدست آمد. همچنین بهترین زمان لازم برای انجام واکنش، حدود ۲۵ دقیقه تعیین شد.

$$2CO_2 + 10Li \rightarrow Li_2C_2 + 4Li_2O$$

بعد از اتمام واکنش، محصول بدست آمده تا دمای اتاق خنک شد و در حالت خلأ بر اساس فرایند زیر هیدرولیز گردید:

$$Li_2C_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow C_2H_2(g) + 2LiOH(l)$$

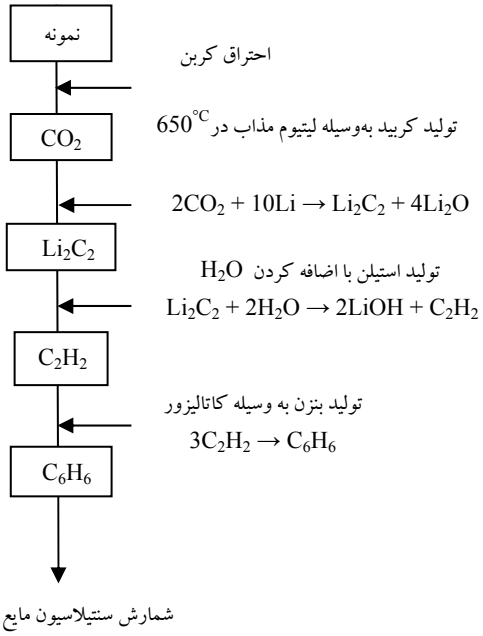
در طول مدت عملیات هیدرولیز، لیتیوم کربید جامد (Li_2C_2) با آب واکنش داده و گاز استیلن (C_2H_2) تولید شد. استیلن در دمای $-۷۵^{\circ}C$ آب‌زدایی شد و در تله سومی در دمای ازت مایع بصورت خشک جمع‌آوری گردید.

در مرحله بعد استیلن به محفظه حاوی کاتالیزور وانادیوم پنتا اکسید (V_2O_5) فرستاده شد و با عمل تریمریزاسیون بنزن سنتز گردید. بعد از اتمام واکنش ستون کاتالیزور حرارت داده شد و بخارهای بنزن در دمای $-۹۰^{\circ}C$ جمع‌آوری گردید.

شمای کلی مراحل سنتز بنزن در شکل ۱ نشان داده شده است.

۴- تهیه نمونه جهت شمارش

بنزن سنتز شده به داخل یک ویال تفلونی منتقل و به دقت وزن گردید. سپس با مقدار ۱۲ میلی‌لیتر سنتیلاتور تجاری Hisafe3 مخلوط شد. نمونه‌ها قبل از شمارش به مدت ۳ تا ۴ هفته در یک

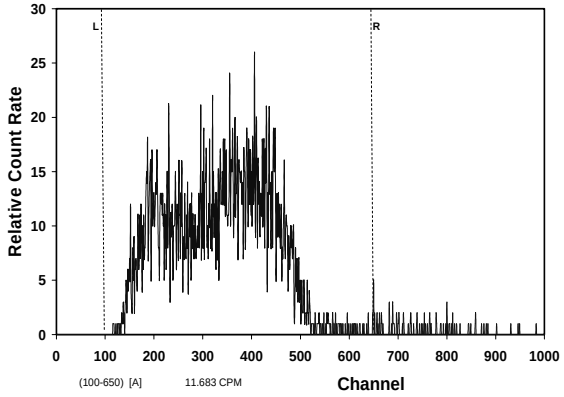


شکل ۱- مراحل سنتز بنزن.

محیط تاریک و خنک نگهداری شدند تا در صورت آلودگی احتمالی به ^{222}Rn با نیمه‌عمر ۳/۸۲ روز واپاشی لازم انجام گیرد و خطای شمارش به حداقل برسد. در نهایت نمونه‌ها به مدت حداقل ۱۰ ساعت به وسیله دستگاه شمارنده سنتیلاسیون مایع شمارش شدند. در شکل‌های (۲ تا ۵) طیف نمونه‌های اندازه‌گیری شده دیده می‌شود.

۵- شمارش دستگاهی

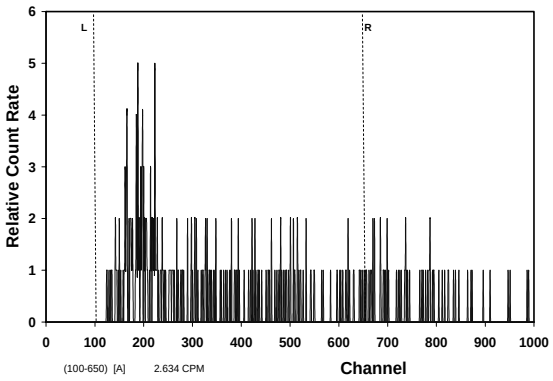
برای شمارش نمونه‌ها دستگاه شمارنده سنتیلاسیون مایع Quantulus™ 1220; Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometry مورد استفاده قرار گرفت.



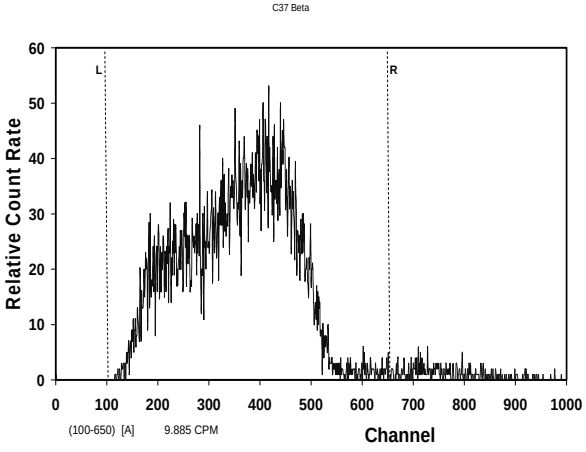
شکل ۲- طیف شمارش نمونه استاندارد اگسالیک اسید مدرن.

www.SID.ir

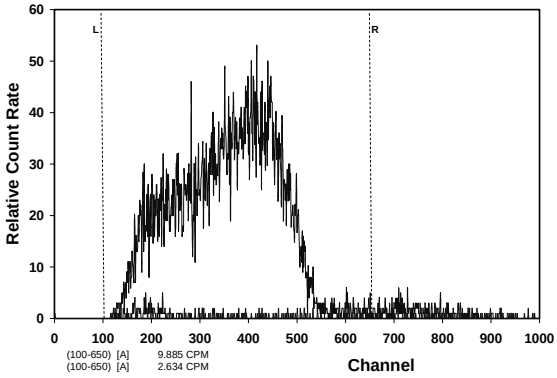
Archive of SID



شکل ۳- طیف شمارش نمونه شاهد.



شکل ۴- طیف شمارش نمونه صدف (AB102).



شکل ۵- طیف شمارش نمونه صدف (AB102) همراه با طیف نمونه شاهد.

در این دستگاه برای کاستن شمارش زمینه، از یک حفاظ سربی با پرتوزایی کم به جرم ۶۴۰kg با ضخامت ۲۰cm استفاده شده است. دو دستگاه فتومولتی‌پلایر جهت شمارش پالس‌های نوری ساطع شده از نمونه وجود دارد، که تنها وقایع تطابق همزمانی در شمارش بتا پذیرفته شده و نوفه‌های حرارتی تصادفی بوجود آمده در لامپ تکثیرکننده فوتونی در تحلیلگر حذف می‌شوند. دستگاه با داشتن تحلیلگر چند کاناله (MCA) تا ۴ طیف همزمان را مورد آنالیز قرار می‌دهد. با دستگاه شمارنده سنتیلاسیون مایع می‌توان میزان غلظت پرتوزایی نمونه‌هایی را که حاوی ذرات آلفا و بتا هستند، بطور همزمان مورد اندازه‌گیری قرار داد [۶].

سن نمونه‌های سنتز شده با استفاده از رابطه $t = -8033 \ln\left(A_{sn}/A_{on}\right)$ حساب شده است و بعد از اعمال تصحیحات خطای آزمایش و خطای محاسبات بصورت BP (سال ۱۹۵۰ به عنوان زمان حاضر در نظر گرفته می‌شود) گزارش می‌گردد [۷] که در آن:

A_{sn} = میزان پرتوزایی ^{12}C اندازه‌گیری شده در نمونه صدف سنتز شده (شمارش برحسب دقیقه بر هرگرم)

A_{on}= میزان پرتوزایی ^{12}C اولیه بر اساس پرتوزایی استاندارد مدرن اکسالیک اسید (شمارش برحسب دقیقه بر گرم)

t = زمان شمارش

۶- بحث و نتیجه‌گیری

تعداد ۸ نمونه سطحی و عمقی از نمونه‌های صدف فسیلی سواحل جنوبی کشور با استفاده از دستگاه سنتز بنزن مورد سنتز قرار گرفتند. برای هر نمونه، عملیات سنتز بنزن ۳ بار تکرار شد. با تکرار آزمایشها، مشکلات اساسی، از جمله یافتن حالت بهینه دمای واکنش در مرحله کربیداسیون و بدست آوردن شرایط بهینه در مرحله تریمریزاسیون بطور مؤثری بر طرف گردید. پس از شمارش نمونه‌های سنتز شده غلظت پرتوزایی آنها بدست آمد و با در نظر گرفتن شمارش زمینه دستگاه شمارنده و شمارش نمونه شاهد، تجزیه و تحلیل طیف‌ها صورت گرفت و در نهایت محاسبات تعیین سن انجام گرفت. با تعیین مقدار شمارش بر دقیقه در هر گرم کربن نمونه صدف فسیلی و مقایسه آن با شمارش بر دقیقه در هر گرم کربن نمونه اگسالیک اسید مدرن استاندارد، سن نمونه های مورد بررسی تعیین شد.

محاسبه سن برای ۸ نمونه فسیلی صدف مورد اندازه‌گیری مقادیری از ۲۱۰ تا ۳۸۹۰ سال را نشان داد. بازده دستگاه شمارنده سنتیلاسیون مایع بکار رفته در این اندازه‌گیری برای شمارش ذرات بتای رادیوکربن حدود ۹۲٪ و میزان خطای محاسبه نتایج

www.SID.ir

Archive of SID

برای نمونه‌های با سن کم ۴۰± سال و برای نمونه های با قدمت بالا ۱۰۰± سال بدست آمد. برای تعیین بازده دستگاه شمارنده سنتیلاسیون مایع از یک نمونه استاندارد ^{12}C با پرتوزایی مشخص استفاده شد.

میزان خطای شمارش با استفاده از فرمول زیر حساب شد:

$$S_n = \sqrt{S_T^2 + S_B^2}$$

که در آن:

$$S_T^2 = \frac{R_T}{t}$$

$$S_B^2 = \frac{R_B}{t}$$

و

S_n = خطای شمارش خالص نمونه (R_n) برحسب cpm

S_T = خطای شمارش کل نمونه (R_T) برحسب cpm

S_B = خطای شمارش زمینه (R_B) برحسب cpm

تفسیرهای مربوط به هر منطقه ساحلی بر اساس سن نمونه‌های صدف بدست‌آمده در زمینه تعیین زمان پیشروی و پسروی آب دریاها در دوران‌های گذشته و بدست آوردن قدمت مناطق ساحلی قابل انجام است. همچنین کاربردی کردن روش سالیابی با رادیوکربن و توسعه و بهینه‌سازی آن با توجه به شرایط موجود در آزمایشگاه و در کنار آن بدست آوردن نتایج مورد نظر برای نمونه‌های تحت آزمایش، مهمترین دستاورد این تحقیق می‌باشد.

پی‌نوشت‌ها:

۱- این مدت در برخی از مراجع حدود بیش از ۳۰۰۰۰ سال تعیین شده است

۲- Oxalic Acid Modern Standard

۳- Wet Combustion

References:

1. H. Nada, B. Jadranha, "Measurement of low ^{14}C activities in a liquid scintillation counter," radiocarbon, **46** (1), 105-116 (2004).
2. H. Toyoizum, KH.A. Arslanove, M. Kato, K. Masuda, H. Miyahara, Y. Muraki, T. Murata, T. Uemura, "The application of radiocarbon techniques to environmental monitoring," Proceeding of ICRC (2001).
3. M. Stuiver and P.D. Quay, "Atmospheric 14C changes resulting from fossil fuel CO_2 release and cosmic ray flux variability," Earth plan. Sci. LETT, **53**, 349-362 (1981).
4. E. Bard, B. Hamelin, R.G. Fairbanks, A. Zindler, "Calibration of the 14C time scale over the past 30000 years using mass spectrometric U-Th ages from Barbados corals," Nature, **345**, 405-410 (1990).
5. Mc Cormac, F.G, "Liquid scintillation counter characterization, optimization and benzene purity correction," Radiocarbon, **37**, 2, 593-599 (1992).
6. H. Kojola, H. Polach, J. Nurmi, Oikari, "High resolution low-level liquid scintillation beta-spectrometer," Int. J. Appl. Rad. Isot, **35**, 949-952 (1984).
7. M. Stuiver, H. Polach, "Discussion reporting of ^{14}C data," Radiocarbon, Vol. **19**, No. 3 (1977).

www.SID.ir