

# **Akceleratorowa spektrometria mas (AMS)**

Metoda AMS powstała w końcu lat 70-tych ubiegłego wieku, kiedy zaczęto szukać nowych zastosowań dla uniwersyteckich akceleratorów (Müller, 1977). Metoda AMS pojawiła się jako alternatywa do pomiarów radiometrycznych niskich stężeń izotopów długożyciowych w środowisku ( $^{14}\text{C}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{129}\text{I}$ )

Mierząc promieniowanie emitowane przez izotop promieniotwórczy w funkcji czasu, mierzymy jego **aktywność**:

$$I(t) = I_o \cdot \exp(-\lambda t)$$
$$A(t) = \left| \frac{dI(t)}{dt} \right| = \lambda I_o \exp(-\lambda t) = \lambda \cdot I(t)$$

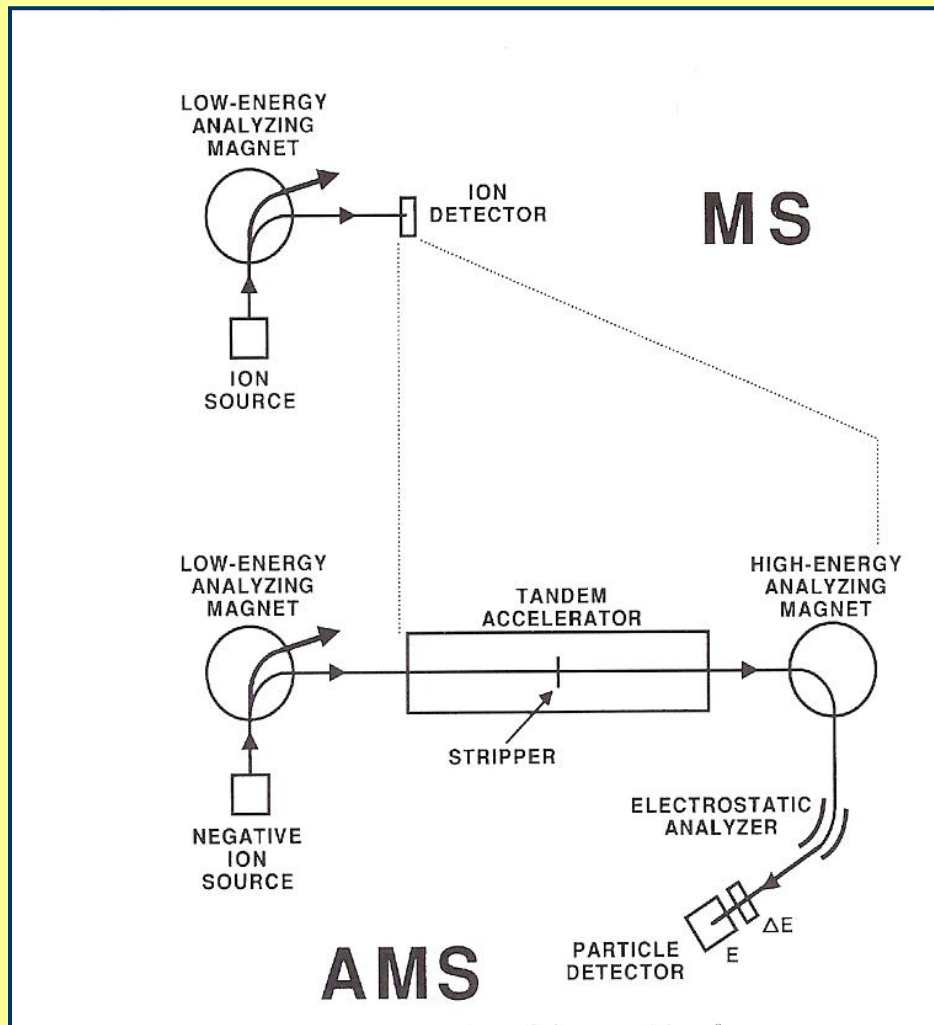
Przy bardzo małych wartościach  $\lambda$  (izotopy długożyciowe) pomiar A poprzez pomiar promieniowania emitowanego przez izotop promieniotwórczy staje się bardzo trudny, a w niektórych przypadkach wręcz niemożliwy (wielkość próbki, tło pomiaru, czas pomiaru).

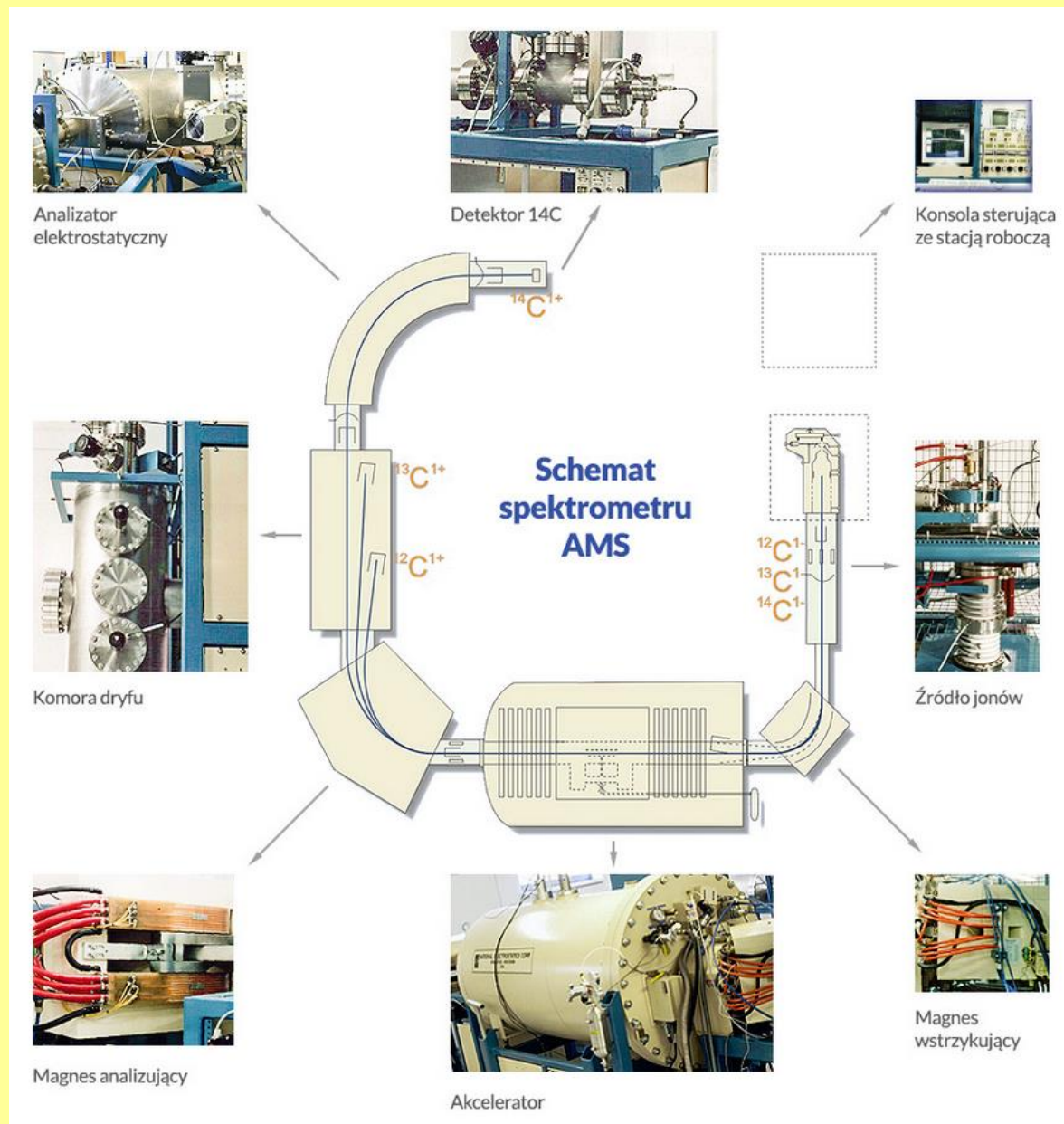
Metoda AMS rozwiązuje ten problem ponieważ wielkością mierzoną jest  $I(t)$ , a nie  $di(t)/dt$ .

### **Warunek:**

**Musimy wyseparować wiązki jonowe odpowiadające izotopom promieniotwórczym !!**

# Schemat ideowy metody AMS





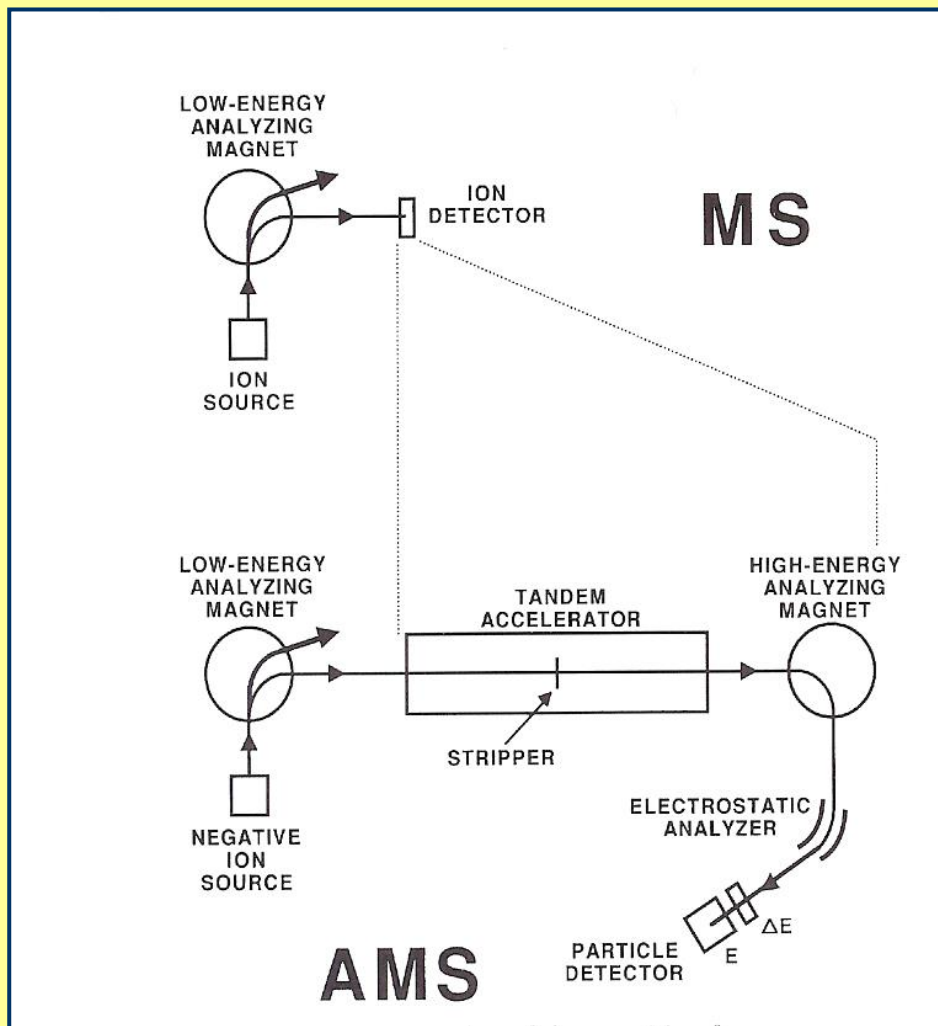
## Etapy procesu pomiarowego AMS:

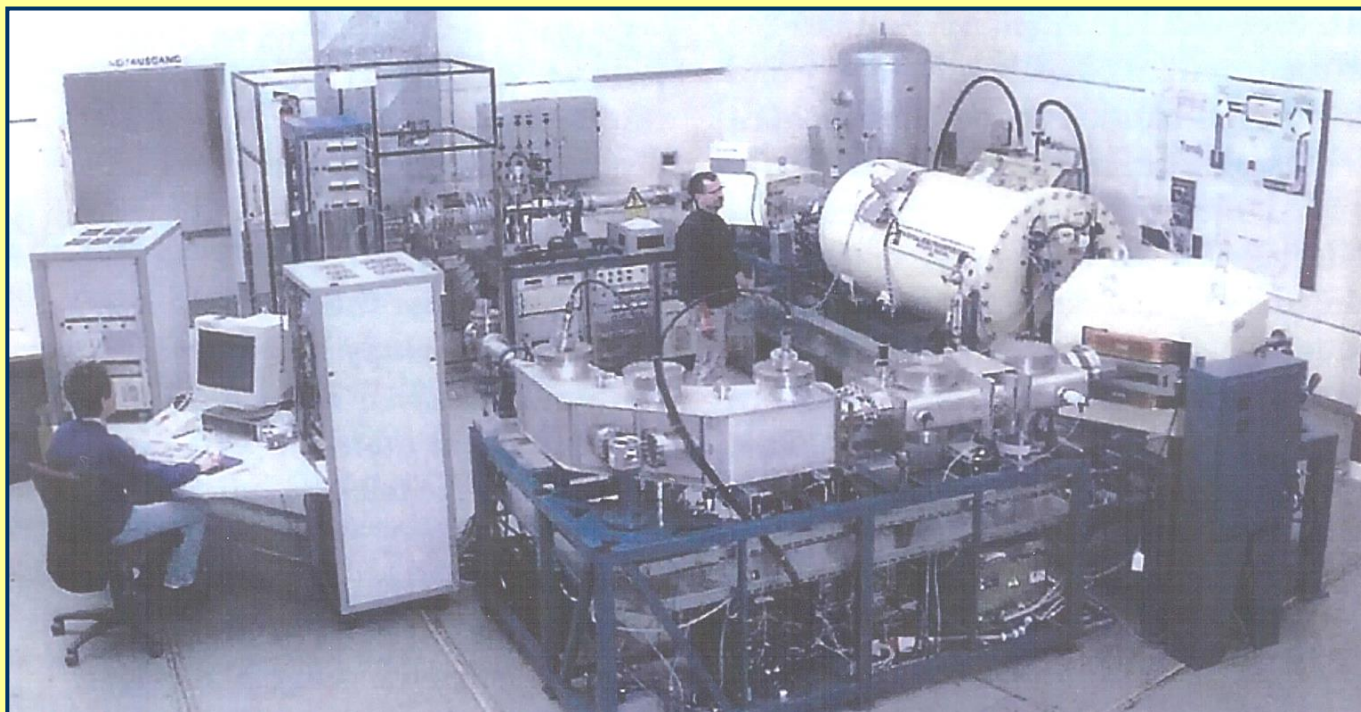
- produkcja jonów ujemnych
- rozdzielanie jonów (selekcja)
- przyspieszanie jonów
- przeładowanie jonów (stripping)
- przyspieszanie jonów
- rozdzielanie jonów (selekcja)
- identyfikacja cząstek

Wykrywalność przy pomiarach stosunków izotopowych:

MS  $\sim 10^{-6}$

AMS  $\sim 10^{-12}$





W klasycznej spektrometrii mas, wykrywalność metody (minimalna masa bądź ilość atomów substancji analizowanej) jest silnie ograniczona poprzez wymaganie wysokiej rozdzielczości masowej koniecznej do rozdzielenia izobarów. Aby analizować  $^{14}\text{C}$  przy pomocy klasycznej spektrometrii mas, wymagana byłaby rozdzielczość rzędu  $M/\Delta M = 84000$ , aby rozdzielić izobary  $^{14}\text{C} - ^{14}\text{N}$ . Taka rozdzielczość może być uzyskana w analizatorze sektorowym tylko przy bardzo wąskich szczelinach. Wąskie szczeliny prowadzą do spadku jasności i natężenia wiązki.

W spektrometrii AMS wysoka wykrywalność jest uzyskiwana przez otwarcie szczelin (wysoka jasność systemu transmisji wiązki) i wykorzystanie innych sposobów usuwania atomowych i molekularnych interferencji. Typowa rozdzielczość masowa AMS jest na poziomie 200 do 400.

**Trudności** jakie musi rozwiązać AMS aby uzyskać wymagany próg detekcji przy stosunkowo niskiej rozdzielczości masowej:

**Rozpraszanie** – wpływ jonów które rozpraszają się od powierzchni wewnętrznych i jonów które zmieniają stan ładunkowy na skutek oddziaływania z gazem resztkowym w spektrometrze mogą być zredukowane do dowolnego poziomu przez zastosowanie wielokrotnych stopni separacji.

**Interferencje molekularne** – główny problem klasycznej spektrometrii mas. Interferencje molekularne mogą być całkowicie usunięte przez przyspieszenie jonów do wysokich energii. Jeżeli jony o energiach rzędu MeV zostaną przepuszczone przez cienką folię bądź gaz, następuje z reguły proces wielokrotnej jonizacji oraz dysocjacji molekuł. Jeżeli następnie zastosowany jest stopień separacji który separuje jony o wyższym stopniu jonizacji (3 lub większym), przez analizator przepuszczone zostaną tylko jony atomowe.

**Izobary atomowe** – dyskryminacja w odniesieniu do stabilnych atomowych izobarów jest najtrudniejszym problemem analitycznym techniki AMS. Stosuje się tutaj równolegle wiele sposobów:



**Izobary atomowe** – dyskryminacja w odniesieniu do stabilnych atomowych izobarów jest najtrudniejszym problemem analitycznym techniki AMS. Stosuje się tutaj równolegle wiele sposobów:

(a) oczyszczanie na etapie przygotowanie próbki (praktyczny limit na poziomie  $10^{-6}$  –  $10^{-8}$ ).

(b) wykorzystanie detektorów ( $dE/dx$ ) – w obszarze energii rzędu MeV szybkość strat energii jest funkcją liczby atomowej  $Z$ .

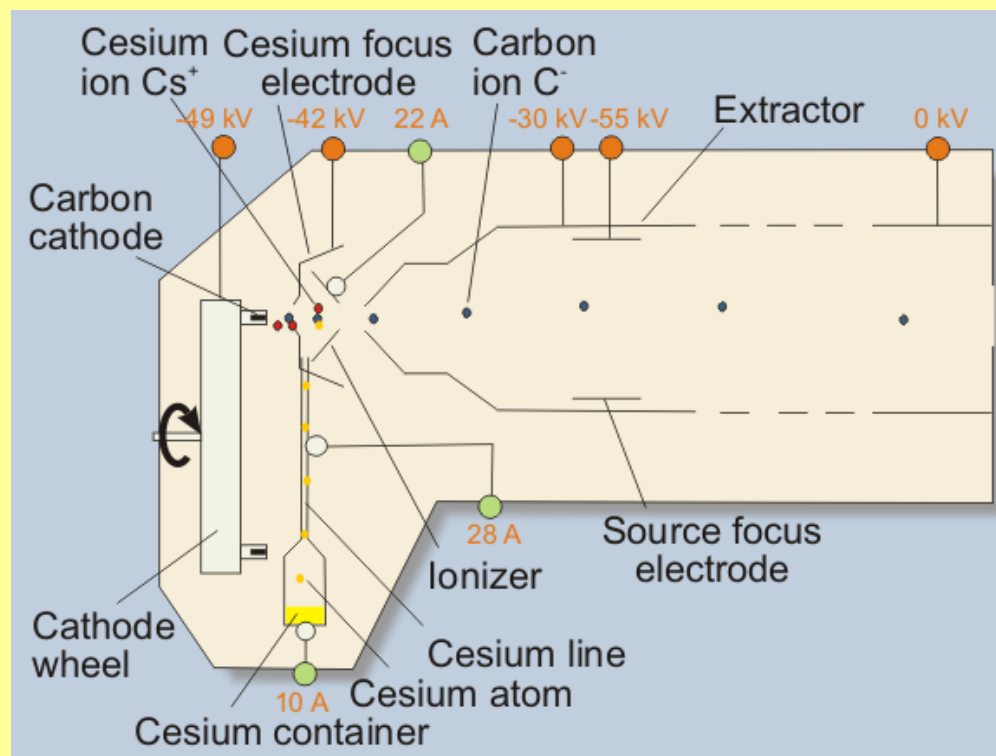
(c) wykorzystanie gazowych magnesów - ładunek jonu poruszającego się w obszarze pola magnetycznego wypełnionego gazem fluktuuje wokół wartości średniej która jest funkcją  $Z$ .

## Główne elementy funkcjonalne spektrometru AMS

### A. Źródło jonów

Technika akceleracji przy użyciu akceleratora Van de Graffa wymaga ujemnych jonów na wejściu. Stąd w technice AMS stosuje się wyłącznie źródła jonów ujemnych. Jest to zasadniczo spektrometr jonów wtórnych (SIMS), który został zoptymalizowany do produkcji wiązek jonów wtórnych o dużym natężeniu.

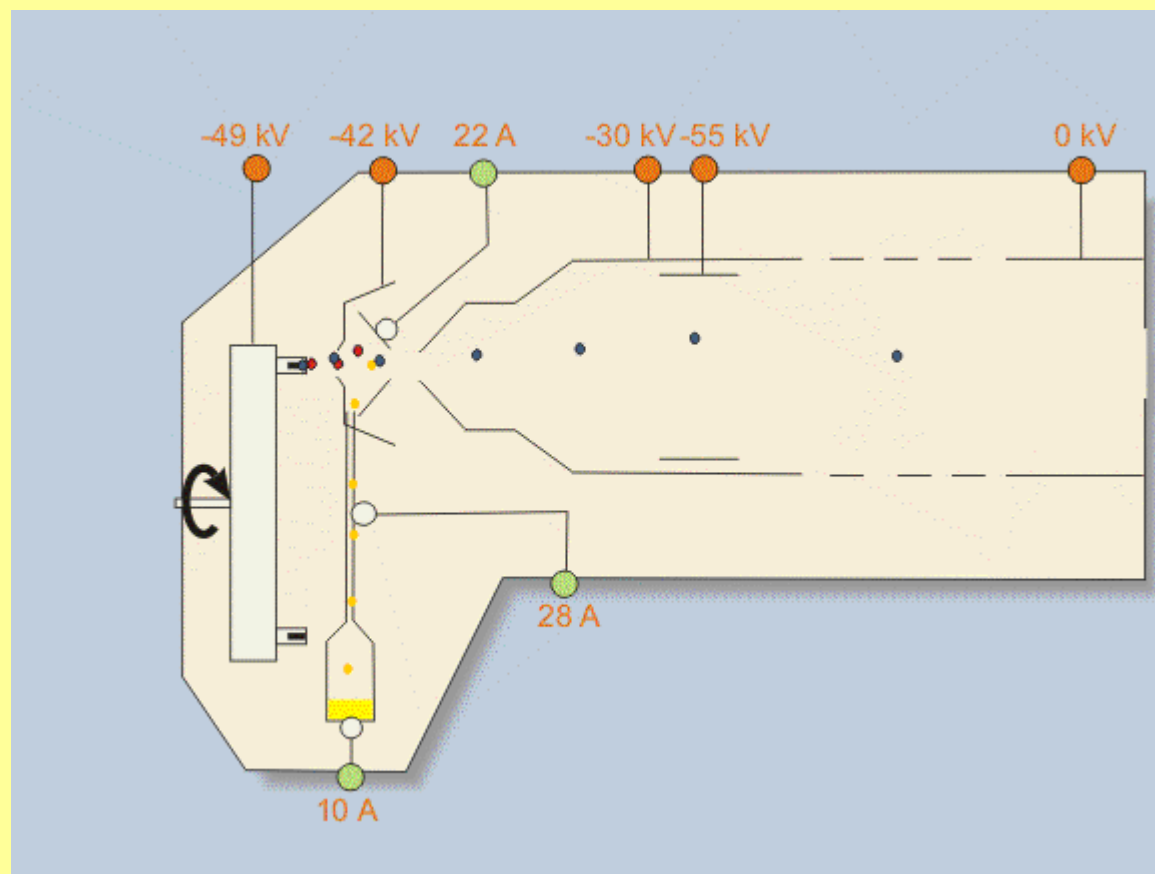
Zastosowanie jonów naładowanych ujemnie jest ważnym elementem techniki  $^{14}\text{C}$  AMS. W klasycznej spektrometrii mas stosuje się źródła jonów dodatnich. Produktem ubocznym takich źródeł są dodatnie jony azotu ( $^{14}\text{N}$ ), o masie nieodróżnialnej od masy  $^{14}\text{C}$ . Choć w układach wysokiej próżni koncentracja azotu jest niezmiernie mała, liczba jego jonów jest jednak znacząca w stosunku do liczby jonów  $^{14}\text{C}$ , co uniemożliwia precyzyjne pomiary  $^{14}\text{C}$ . Na szczęście, azot nie tworzy stabilnych jonów ujemnych.



Źródło jonów MC-NSICS wytwarza prąd jonów  $^{12}\text{C}^-$  o natężeniu do 100 mikroamperów. W źródle, atomy węgla są rozpylane z powierzchni katody przez jony cezu. Atomy cezu pochodzące z rozgrzanego (ok.  $190^\circ\text{C}$ ) zbiorniczka z cezem, docierają do centrum źródła, gdzie łatwo tracą elektrony w silnym polu elektrycznym w pobliżu gorącej powierzchni jonizatora.

Konfiguracja pola elektrycznego ogniskuje wiązkę jonów cezu  $\text{Cs}^+$  na obszarze o średnicy 0.5mm na powierzchni katody. Rozpylone atomy węgla przyłączają swobodne elektrony, ładują się ujemnie, i są wyciągane ze źródła. Dodatkowa elektroda służy ogniskowaniu wiązki jonów. Większość wytworzonych jonów ma ładunek pojedynczego elektronu ( $^{12}\text{C}^-$ ,  $^{13}\text{C}^-$  i  $^{14}\text{C}^-$ ) i energię ok.

50keV Schemat źródła jonów NEC MC-SNICS

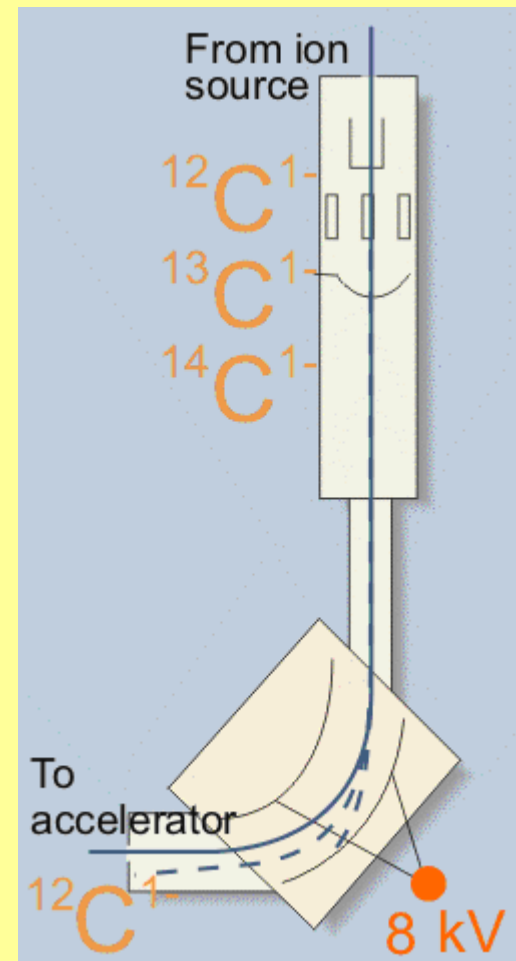


(<https://radiocarbon.pl/spektrometr-ams-zrodlo-jonow/>)

## B. Analizator niskoenergetyczny (injektor)

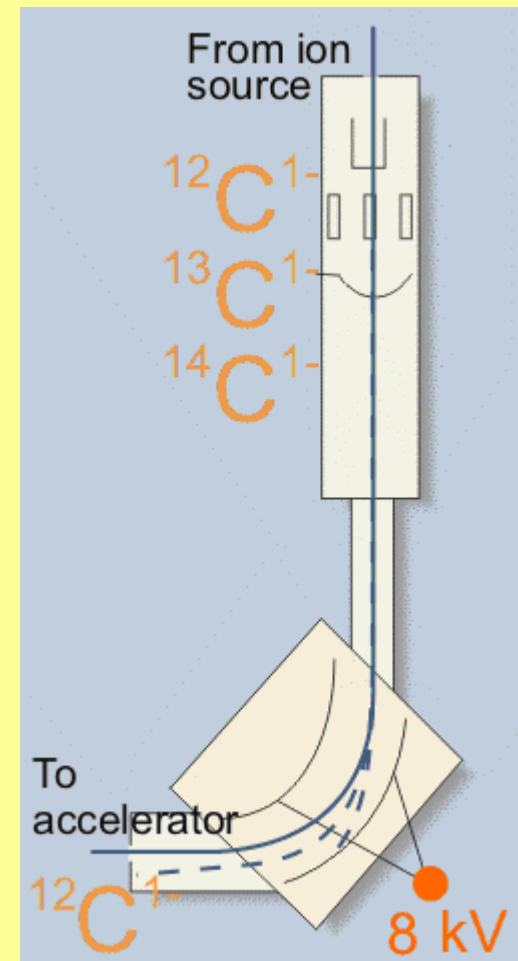
Analiza mas wytworzonych jonów ujemnych z rozdzielczością masową wystarczającą do separacji izotopów pierwiastków ciężkich jest konieczna przed etapem przyspieszania jonów w akceleratorze.

Magnes wstrzykujący zakrzywia tory jonów tak, że do akceleratora kierowane są tylko jony o określonej masie. Jest on zwykle nastawiony tak, by wstrzykiwać do akceleratora jony o masie atomowej 14. Stosowanie wstrzykiwania dodatkowo zmniejsza zaburzający udział resztkowych atomów i cząsteczek (obecnych zawsze, nawet w komorach wysokiej próżni) w sygnale  $^{14}\text{C}$ . Datowanie radiowęglowe wymaga znajomości stosunków izotopowych  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  i  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ , a więc spektrometr AMS musi również mierzyć prąd jonów  $^{12}\text{C}$  i  $^{13}\text{C}$ . Z tego powodu układ wstrzykujący jest sekwencyjnie przełączany na wstrzykiwanie lżejszych atomów węgla. Czas wstrzykiwania  $^{13}\text{C}$  i  $^{12}\text{C}$  musi być krótki – aby uniknąć znaczącego rozładowania terminalu akceleratora.



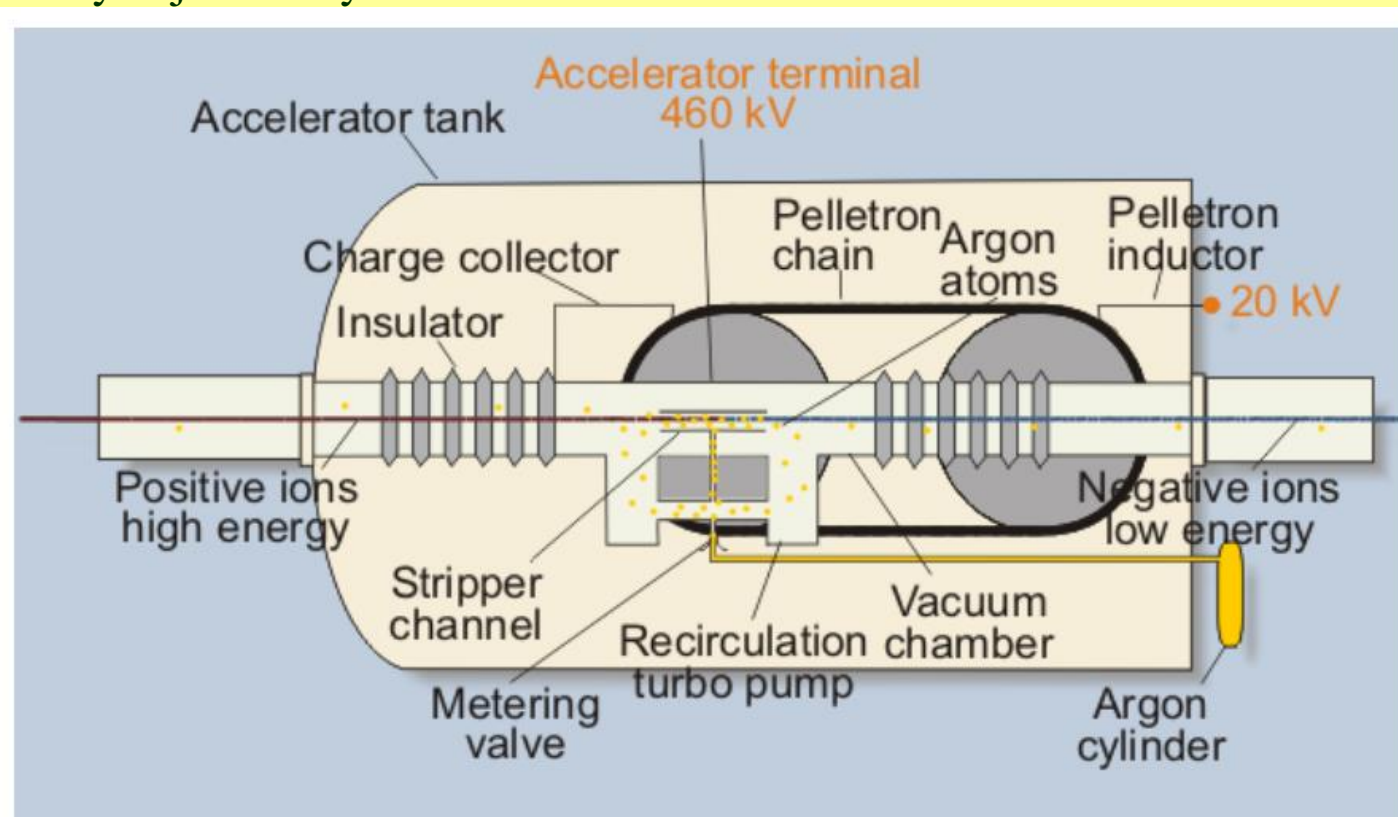
## B. Analizator niskoenergetyczny (injektor)

Sekwencyjny przełącznik wiązki okresowo przełącza wartość masy jonów wstrzykiwanych do akceleratora. Jest to realizowane przez przykładanie zmiennego dodatniego napięcia do próżniowej komory wewnątrz magnesu. Naładowana komora działa na jony siłą elektrostatyczną, nadając jonom przechodzącym przez magnes dodatkową energię. W praktyce, im wyższe jest przyłożone napięcie, tym lżejsze atomy są kierowane (przez siłę oddziaływania magnetycznego o stałej wartości) do akceleratora. Przełączanie sekwencyjne jest bardzo szybkie. W jednym cyklu, jony  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  i  $^{14}\text{C}$  są wstrzykiwane odpowiednio przez 1/10, 10 i 90 milisekund.



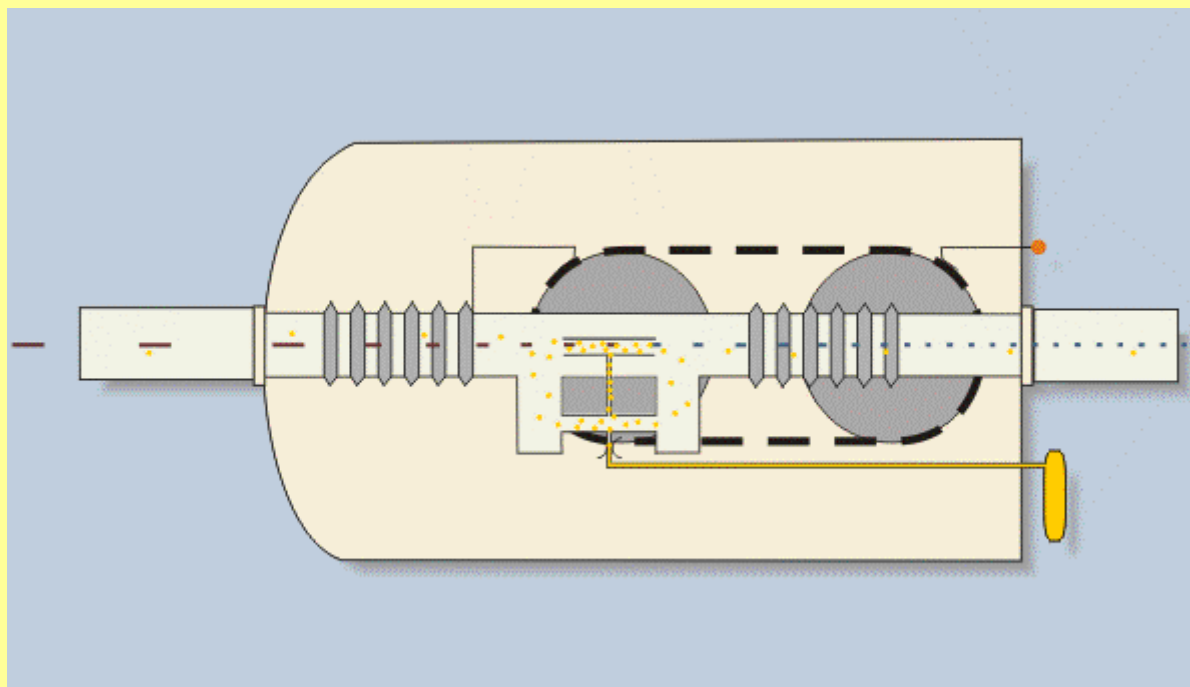
### C. Akcelerator

Najczęściej stosowany jest akcelerator Van de Graffa typu Tandem bądź Tandetron. 1.5 SDH Pelletron jest akceleratorem elektrostatycznym typu tandem. Akcelerator wciąga wstrzyknięte jony ujemne w głąb terminalu akceleratora, gdzie jony są obdzierane z elektronów i zmieniają ładunek na dodatni. Dodatnie jony są następnie wypychane z terminalu, w kierunku magnesu analizującego. Końcowa energia przyspieszonych jonów wynosi 1 MeV.



Wysokie napięcie terminalu akceleratora (ok. 460 kV) jest podtrzymywane przez ładunki elektryczne dostarczane przez łańcuch pelletronowy. Ogniwa łańcucha (pellets) są ładowane w induktorze i przenoszą ładunek do kolektora. Silne pole elektryczne przyciąga w głąb terminalu ujemne jony węgla, docierające od strony magnesu wstrzykującego.

W terminalu jony przechodzą przez kanał strippingu, gdzie zderzają się z atomami argonu przepływającego przez kanał. W tych zderzeniach jony tracą część elektronów i zmieniają ładunek na dodatni. W dalszym ciągu, jony są wypychane z terminalu, w kierunku wysokoenergetycznej końcówki akceleratora.



Argon (stripper) jest przepompowywany dwiema pompami turbomolekularnymi, które pozwalają utrzymać wysoką próżnię na zewnątrz kanału strippingu.

Stripping jest ważnym mechanizmem w technice  $^{14}\text{C}$  AMS. W praktyce, niezmiernie niska liczba atomów  $^{14}\text{C}$  jest porównywalna z liczbą cząsteczek  $^{12}\text{CH}_2$  i  $^{13}\text{CH}$  (obecnych w układach próżniowych), których nie da się odseparować od  $^{14}\text{C}$  przy pomocy magnesów (taka sama masa) i które trzeba wyeliminować innym sposobem.

W starszych systemach  $^{14}\text{C}$  AMS stosowano znacznie wyższe napięcie terminalu (do 5000 kV). Przy tych energiach, ujemne jony węgla najczęściej traciły po cztery elektrony, przekształcając się w jony  $\text{C}^{3+}$ . Ponieważ cząsteczki  $^{12}\text{CH}_2$  i  $^{13}\text{CH}$ , nie tworzą jonów o takim ładunku, można było je łatwo wyeliminować w magnesie analizującym.

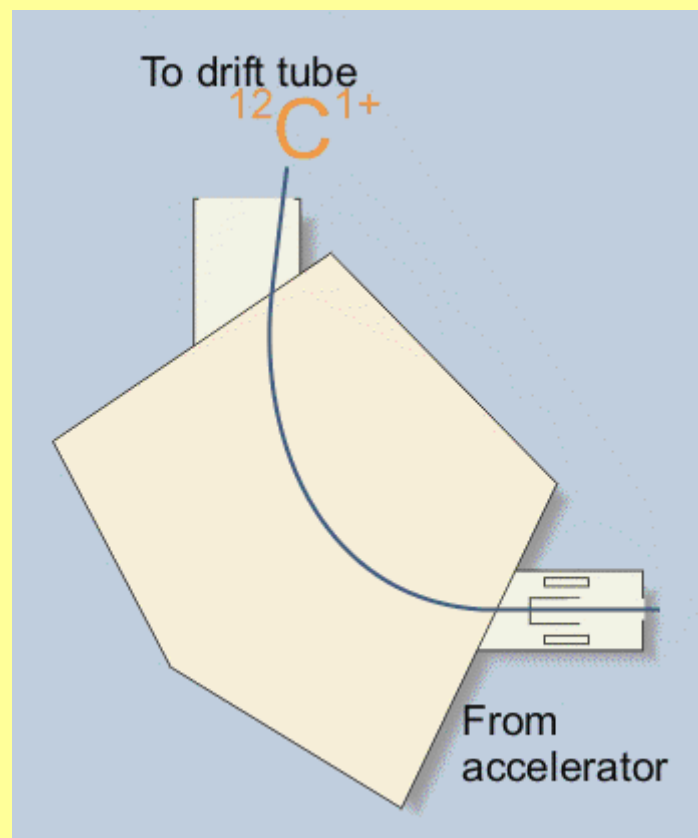
W spektrometrze „Compact Carbon AMS” zastosowano znacznie niższe napięcie akceleratora. Przy tej energii jony tracą wskutek strippingu po dwa elektrony, przekształcając się w jony  $\text{C}^{1+}$ . Cząsteczki  $^{12}\text{CH}_2$  i  $^{13}\text{CH}$  również mogą tworzyć jony o takim ładunku. Na szczęście cząsteczki te są skutecznie rozbijane jeśli kanał strippingu jest wystarczająco długi. Atomy rozbitych cząsteczek mają masy mniejsze niż 14 i rzecz jasna nie zaburzają sygnału  $^{14}\text{C}$ .



## D. Magnes analizujący

Magnes analizujący separuje wiązki jonów o różnych masach. Docierające z akceleratora jony węgla  $^{14}\text{C}^+$ ,  $^{13}\text{C}^+$  i  $^{12}\text{C}^+$  są kierowane w różne miejsca w komorze dryfu.

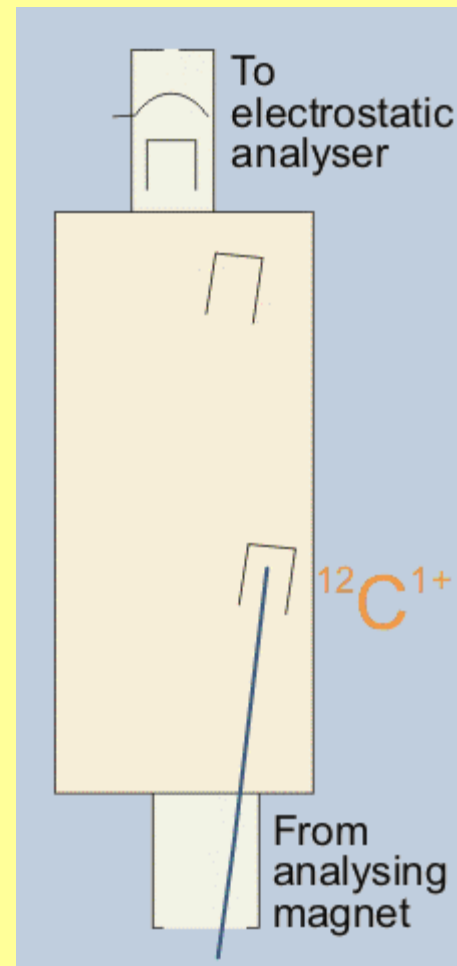
Pole magnetyczne działa na naładowaną cząstkę siłą o kierunku prostopadłym do prędkości cząstki. Powoduje to zakrzywienie toru cząstki. Promień krzywizny toru zależy od masy cząstki – jest tym większy im cięższa jest cząstka. Promień krzywizny zależy również od energii kinetycznej cząstki – jest on większy dla szybszych cząstek. Prawo to zostało wykorzystane w systemie wstrzykiwania sekwencyjnego.



## E. Komora dryfu

W komorze dryfu, po przejściu przez magnesu analizującego, jony węgla o różnych masach poruszają się po różnych trajektoriach. W komorze zbierane są jony ( $^{13}\text{C}^+$  i  $^{12}\text{C}^+$ ) i mierzone są ich prądy elektryczne. Natomiast jony  $^{14}\text{C}^+$  swobodnie przechodzą do analizatora elektrostatycznego.

Na drodze jonów  $^{12}\text{C}^+$  i  $^{13}\text{C}^+$  umieszczone są puszkki Faradaya, które zbierają i mierzą ładunek elektryczny przyniesiony przez jony. Ponieważ wiązki jonów są przepuszczane impulsowo, prąd elektryczny w każdym impulsie mierzony jest oddzielnie. Typowe natężenia prądów impulsowych wynoszą 30 mikroamperów i 300 nanoamperów, odpowiednio dla  $^{12}\text{C}$  i  $^{13}\text{C}$ .

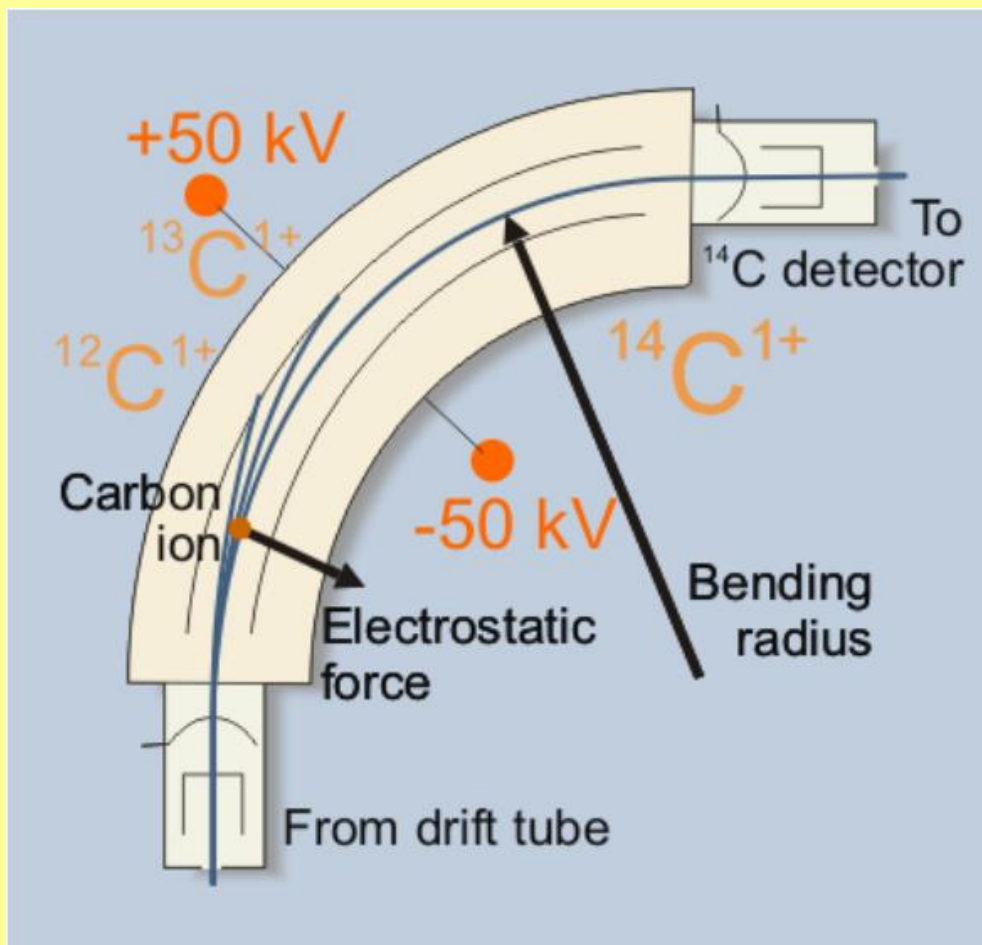


## F. Analizator elektrostatyczny

Analizator elektrostatyczny w torze wiązki  $^{14}\text{C}^+$  jest potrzebny do ostatecznego usunięcia z wiązki innych jonów, którym udało się przejść przez magnes analizujący. Wśród nich są np. lżejsze jony węgla, które wskutek wielokrotnych zmian ładunku przypadkowo uzyskały wyższą energię w akceleratorze. Dzięki analizatorowi, do detektora  $^{14}\text{C}$  docierają niemal wyłącznie jony  $^{14}\text{C}$ .

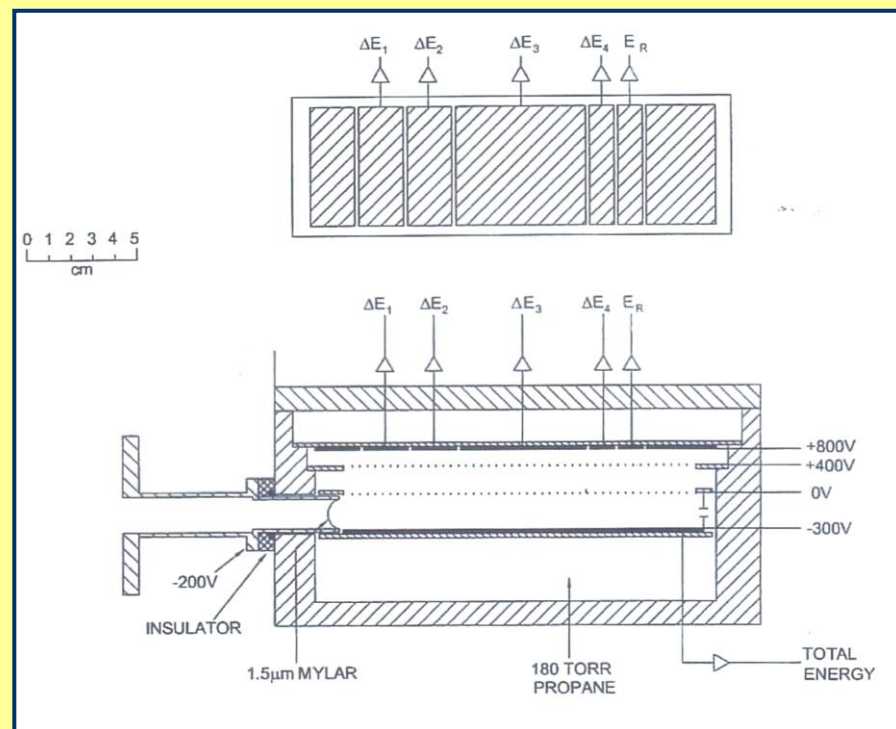
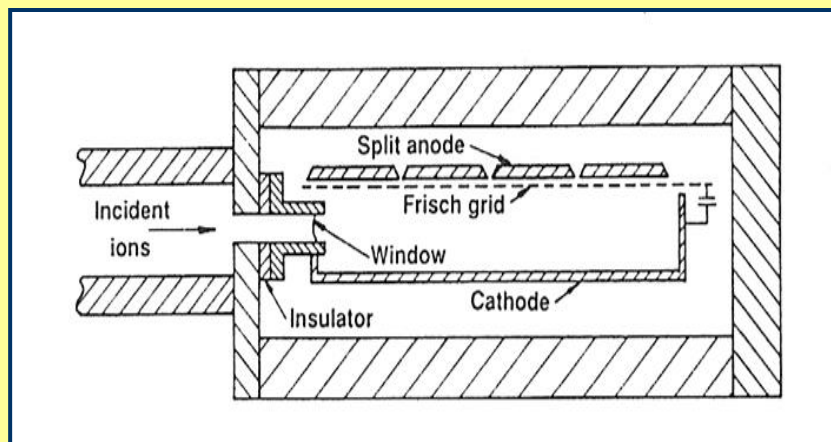
Niektóre jony  $^{12}\text{C}$  i  $^{13}\text{C}$  wychodzące z akceleratora mogą przejść przez magnes analizujący po trajektorii  $^{14}\text{C}$ . Mogą to być jony które wskutek wielokrotnych zmian ładunku uzyskały w akceleratorze wyższą energię.

Choć prawdopodobieństwo uzyskania odpowiedniej energii przez takie jony jest bardzo niewielkie, ich liczba może być znacząca w stosunku do niezmiernie małej liczby atomów  $^{14}\text{C}$ .



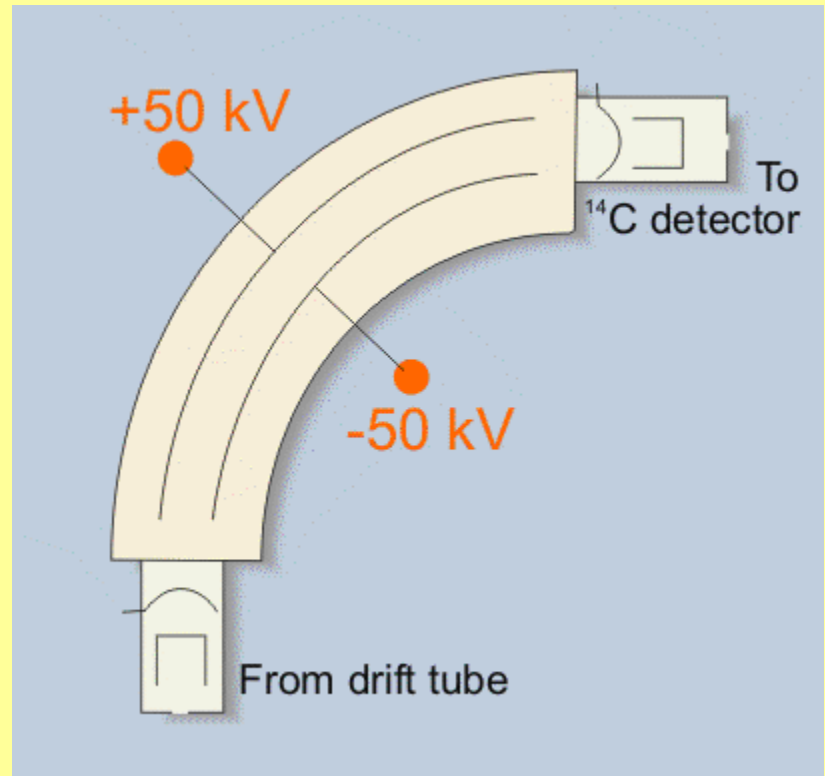
## G. System detekcji

Stosuje się komory jonizacyjne (gazowe), bądź krzemowe detektory barierowe, bądź kombinację obydwu metod.



## F. Analizator elektrostatyczny

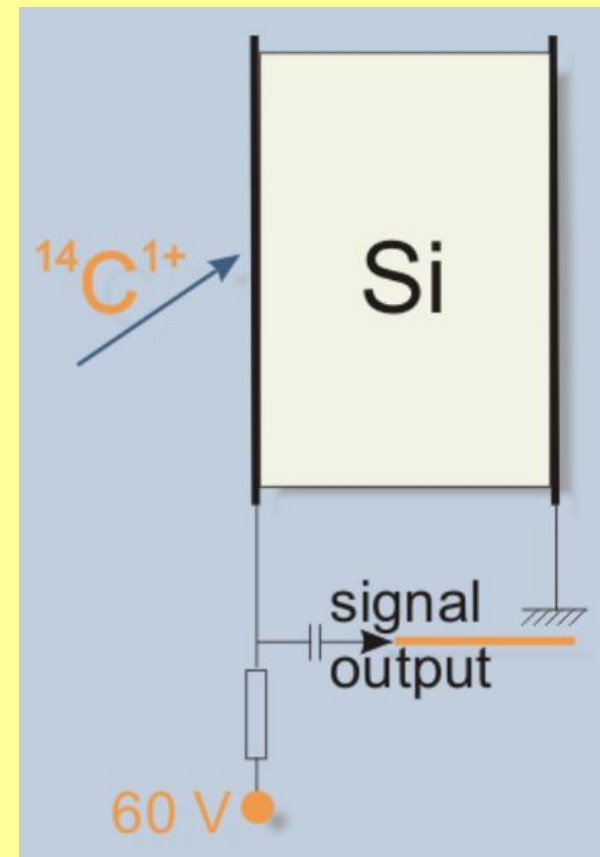
W analizatorze elektrostatycznym na cząstki naładowane działa siła elektrostatyczna, która zakrzywia tory cząstek. Promień krzywizny toru zależy od energii i ładunku, lecz nie zależy od masy cząstki. Dzięki temu jony o niewłaściwej masie (tj. innej niż 14), które, by przejść przez magnes analizujący, musiały uzyskać niewłaściwą energię (lub ładunek), nie są w stanie przedostać się przez analizator elektrostatyczny.



## G. Detektor

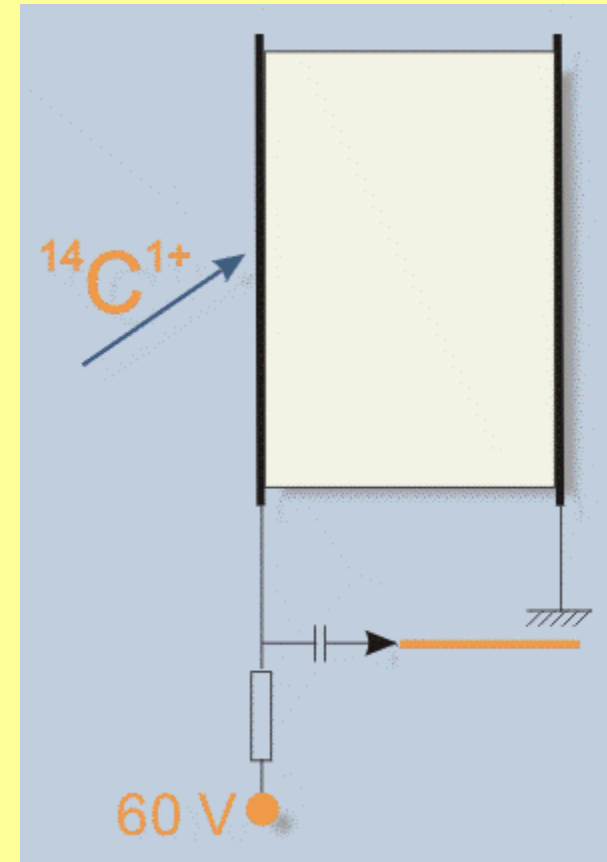
Detektor  $^{14}\text{C}$  potrafi zliczać i mierzyć energię pojedynczych jonów. W spektrometrze „Compact Carbon AMS” jest on wykorzystywany do zliczania jonów  $^{14}\text{C}$  które przeszły przez analizator elektrostatyczny. Informacja o energii pozwala uniknąć zliczania cząstek innych niż  $^{14}\text{C}$ , którym udało się dotrzeć do detektora.

W spektrometrze „Compact carbon AMS” detektor zlicza jony  $^{14}\text{C}$  o energii ok. 950 keV. Dla próbek materiału współczesnego, detektor zlicza przeciętnie 12000 jonów  $^{14}\text{C}$  na minutę. Dla próbek bardzo starych, daje on mniej niż 10 zliczeń na minutę.



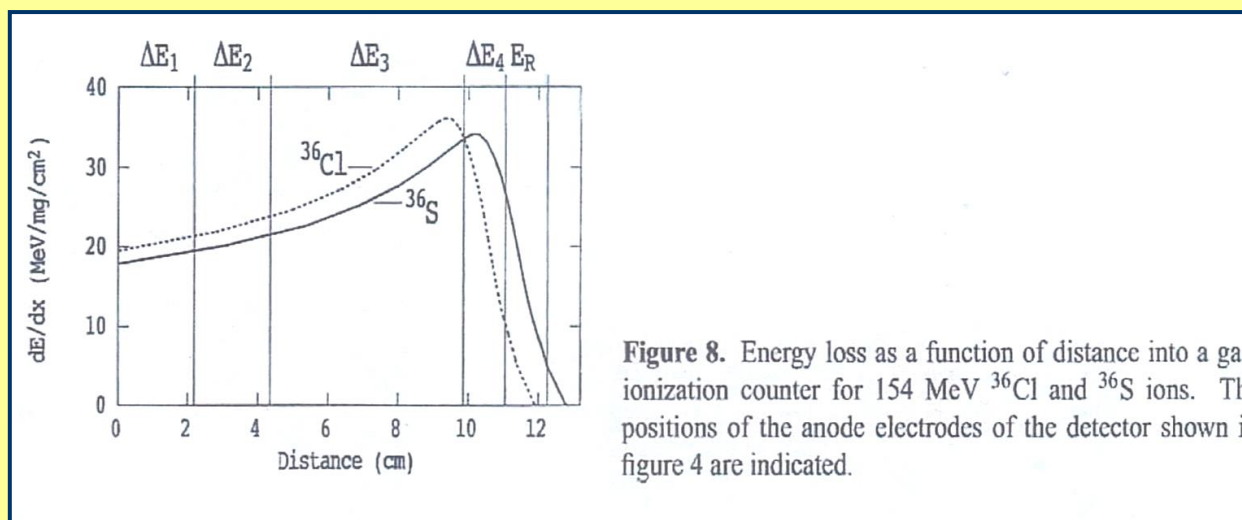
## G. Detektor

Detektor  $^{14}\text{C}$  jest krzemowym detektorem półprzewodnikowym z barierą powierzchniową. Obszar czynny detektora ma powierzchnię  $1\text{ cm}^2$ , a energetyczna zdolność rozdzielcza wynosi  $25\text{ keV}$ . Detektor półprzewodnikowy jest zbudowany jak dioda półprzewodnikowa o dużych rozmiarach. Detektor jest podłączony do stałego napięcia tak, że normalnie nie przewodzi prądu elektrycznego. Przelatująca cząstka naładowana o dużej energii (taka jak np. jon  $^{14}\text{C}$  w spektrometrze AMS), uwalnia pewną ilość swobodnych nośników ładunku elektrycznego (elektronów i „dziur”) powodując niewielkie wyładowanie elektryczne w obszarze półprzewodnika. To wyładowanie można zarejestrować jako pojedynczy krótkotrwały spadek (impuls) napięcia.



## D. System detekcji

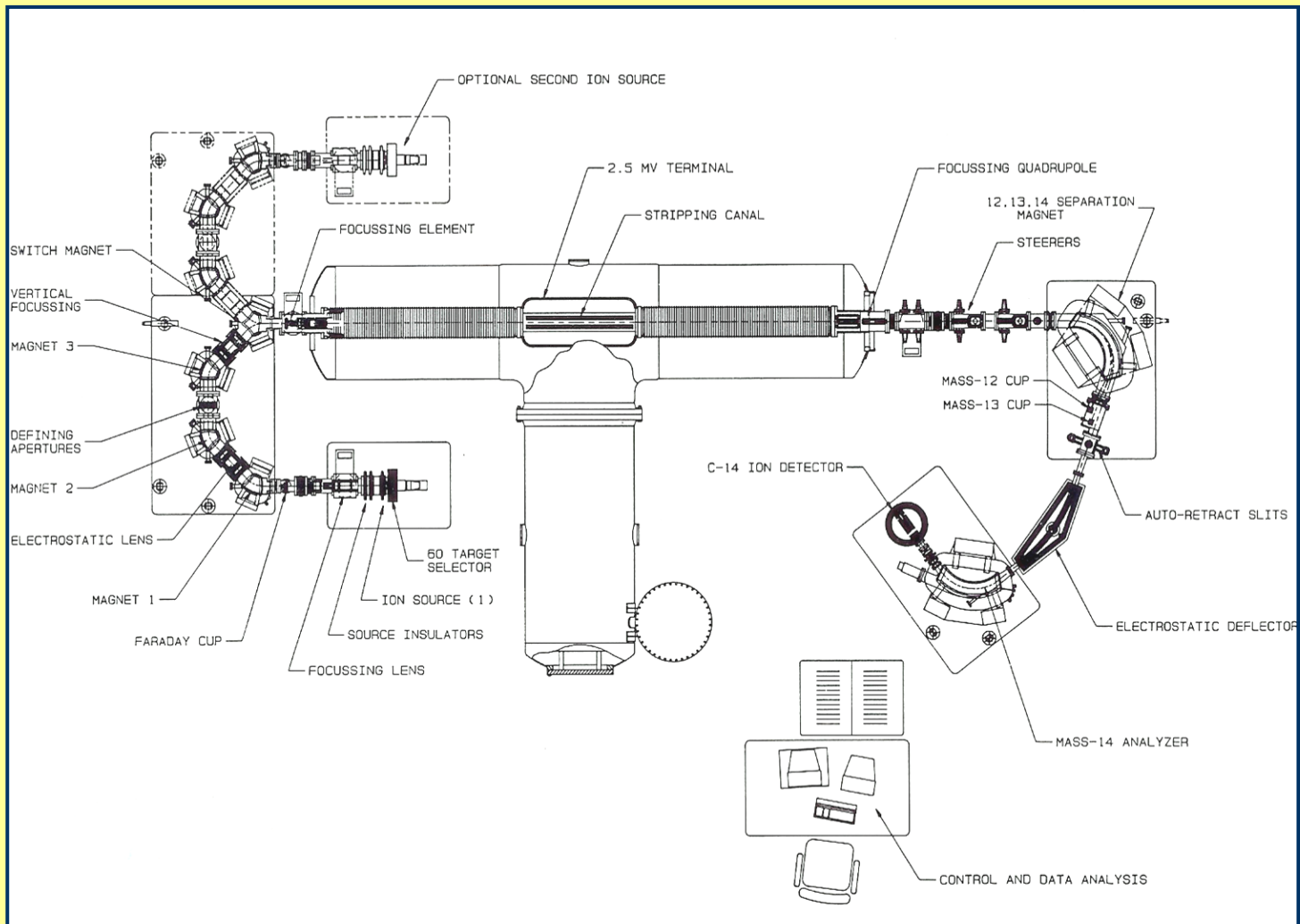
Stosuje się komory jonizacyjne (gazowe), bądź krzemowe detektory barierowe, bądź kombinację obydwu metod.



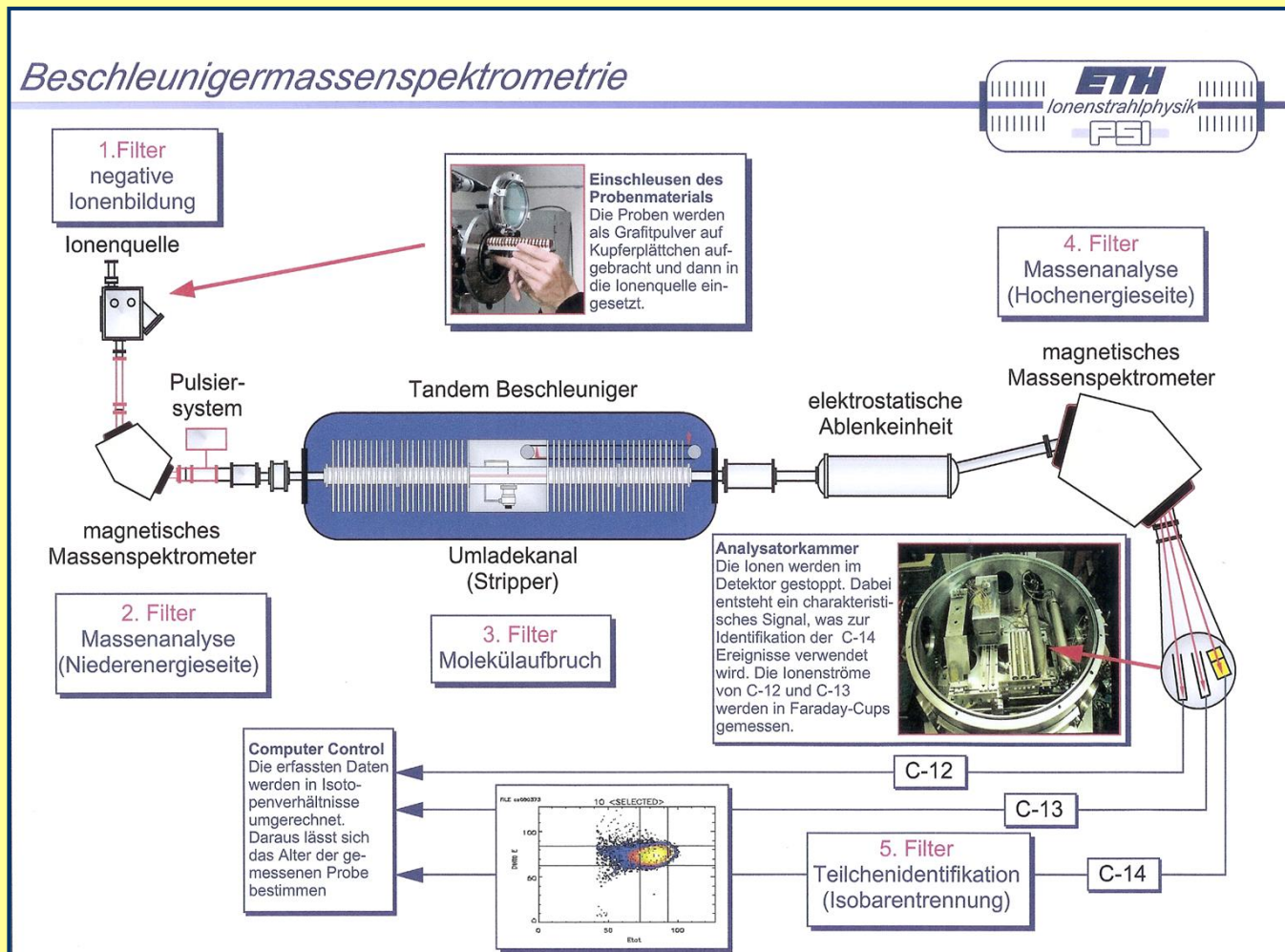
**Figure 8.** Energy loss as a function of distance into a gas-ionization counter for 154 MeV <sup>36</sup>Cl and <sup>36</sup>S ions. The positions of the anode electrodes of the detector shown in figure 4 are indicated.



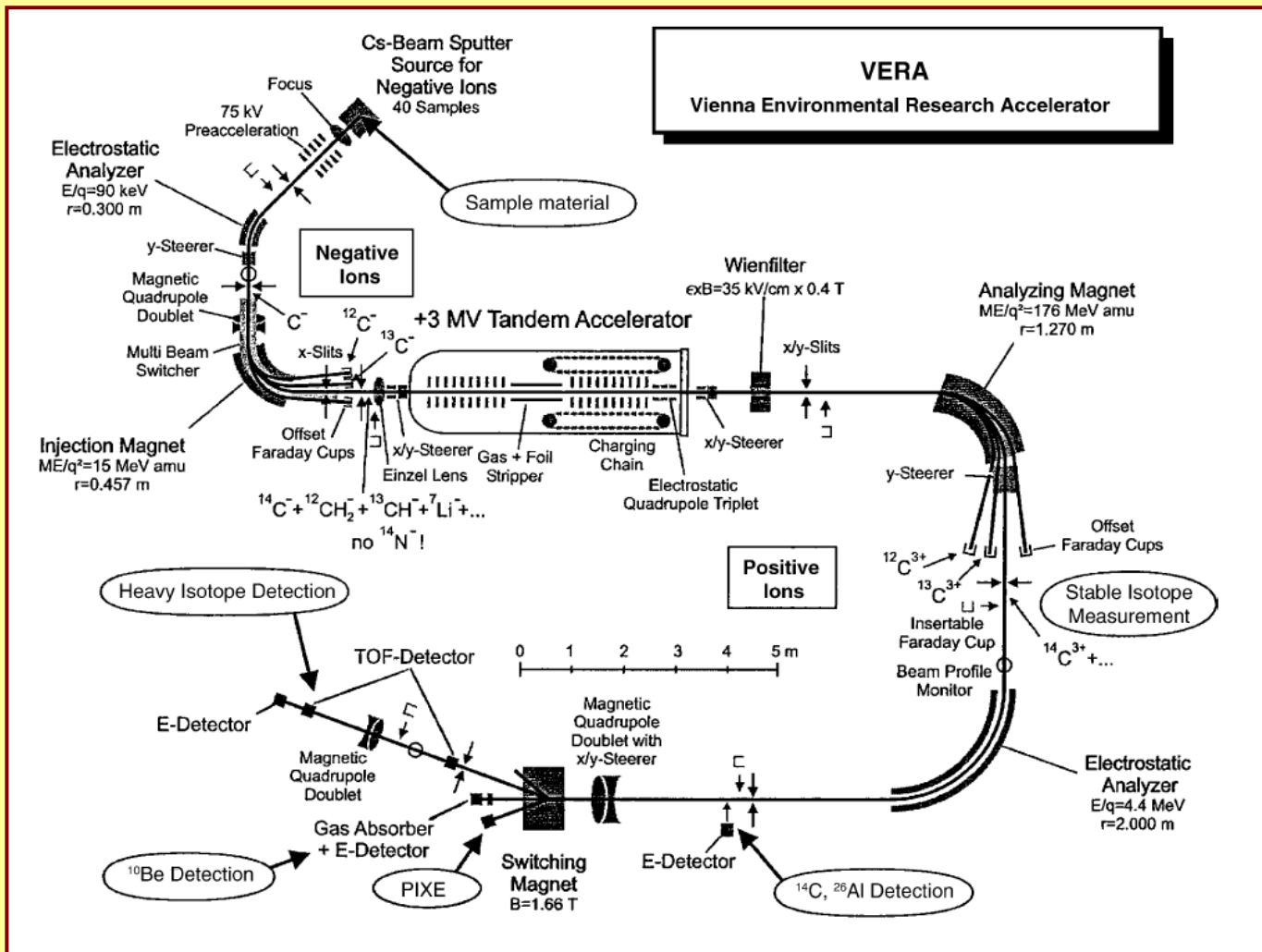
# RÓŻNE ROZWIĄZANIA KONSTRUKCYJNE SPEKTROMETRÓW AMS



# RÓŻNE ROZWIĄZANIA KONSTRUKCYJNE SPEKTROMETRÓW AMS



# RÓŻNE ROZWIĄZANIA KONSTRUKCYJNE SPEKTROMETRÓW AMS



## Podstawowe charakterystyki metody AMS

	Radioisotope				
	<sup>10</sup> Be	<sup>14</sup> C	<sup>26</sup> Al	<sup>36</sup> Cl	<sup>129</sup> I
Half-life (years)	$1.6 \times 10^6$	5730	$7.05 \times 10^5$	$3.0 \times 10^5$	$1.57 \times 10^7$
Stable isotopes	<sup>9</sup> Be	<sup>12</sup> C, <sup>13</sup> C	<sup>27</sup> Al	<sup>35</sup> Cl, <sup>37</sup> Cl	<sup>127</sup> I
Stable isobars	<sup>10</sup> B	<sup>14</sup> N*	<sup>26</sup> Mg*	<sup>36</sup> Ar*, <sup>36</sup> S	<sup>129</sup> Xc*
Chemical form†	BeO	C‡	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AgCl	AgI
Terminal voltage (MV)	7.3	2	7.5	8	5
Charge state	3	3	7	7	5
Energy (MeV)	24.7	8	60	64	30
Sample size (mg)§	0.2	0.25	3	2	2
Background ( $\times 10^{-15}$ )	3	7	1	2	20
Ion source current ( $\mu$ A)	12	7	1.5	8	3
Ion source efficiency	$5 \times 10^{-3}$	$\approx 0.05$	$2.5 \times 10^{-3}$	$\approx 0.03$	$\approx 0.01$
Stripper yield	0.54	0.42	0.35	0.32	0.10
Accelerator efficiency	0.28	0.71	0.43	0.18	0.23
Overall efficiency	$7.5 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$3.8 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-3}$	$2.3 \times 10^{-4}$
Run time (minutes)¶	10	7	40	30	20
Atoms per sample¶¶	$2 \times 10^5$	$2 \times 10^5$	$4 \times 10^5$	$5 \times 10^5$	$2 \times 10^6$
Decay counting interval (years)	1100	3	250	86	1130

## OBSZARY ZASTOSOWAŃ METODY AMS

1. Archeologia ( $^{14}\text{C}$ )
2. Malarstwo jaskiniowe ( $^{14}\text{C}$ )
3. Potwierdzanie autentyczności obiektów ( $^{14}\text{C}$ )
4. Kalibracja skali radiowęglowej ( $^{14}\text{C}$ )
5. Exposure-age dating ( $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ )
6. Rozwój i erozja gleb ( $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ )
7. Badania klimatyczne ( $^{14}\text{C}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  w rdzeniach lodowych)
8. Oceanografia ( $^{14}\text{C}$ )
9. Emisje z elektrowni jądrowych ( $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{129}\text{I}$ )
10. Zastosowania biomedyczne ( $^{14}\text{C}$ ,  $^{26}\text{Al}$ )
11. Hydrologia ( $^{14}\text{C}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{81}\text{Kr}$ )
12. Badania meteorytów ( $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{41}\text{Ca}$ ,  $^{59}\text{Ni}$ )
13. Fizyka jądrowa i badania materiałowe

## OBSZARY ZASTOSOWAŃ METODY AMS

Table 2  
Overview of AMS applications in the seven large domains of the environment

Domain	Area of application <sup>a</sup>
Atmosphere	Cosmogenic and anthropogenic radionuclides in the atmosphere ( <sup>3</sup> H $t_{1/2} = 12.3$ a), <sup>3</sup> H, <sup>7</sup> Be (53 d), <sup>10</sup> Be ( $1.5 \times 10^6$ a), <sup>14</sup> C (5730 a), <u><sup>14</sup>C</u> , <sup>26</sup> Al ( $7.1 \times 10^5$ a), <sup>32</sup> Si (140 a), <sup>36</sup> Cl ( $3.01 \times 10^5$ a), <u><sup>36</sup>Cl</u> , <sup>39</sup> Ar (269 a), <sup>81</sup> Kr ( $2.3 \times 10^5$ a), <u><sup>85</sup>Kr</u> (10.8 a), <sup>129</sup> I ( $1.7 \times 10^7$ a), <u><sup>129</sup>I</u> ) Study of trace gases: CO <sub>2</sub> , CO, OH, O <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub> ( <sup>14</sup> C) Transport and origin of carbonaceous aerosols ( <sup>14</sup> C, <u><sup>14</sup>C</u> ) and loess ( <sup>10</sup> Be) Exchange of stratospheric and tropospheric air ( <sup>7</sup> Be, <sup>10</sup> Be)
Biosphere	Dating in archaeology and other fields ( <sup>14</sup> C, <sup>41</sup> Ca ( $1.04 \times 10^5$ a)) Calibration with tree rings, corals, lake and ocean sediments, spaleothems ( <sup>14</sup> C) Studies in forensic medicine through bomb-peak dating ( <u><sup>14</sup>C</u> ) In vivo tracer studies in plants, animals, and humans ( <sup>14</sup> C, <u><sup>26</sup>Al</u> , <sup>41</sup> Ca, <sup>79</sup> Se ( $3.0 \times 10^5$ a), <u><sup>99</sup>Tc</u> ( $2.11 \times 10^5$ a), <sup>129</sup> I)
Hydrosphere	Dating of groundwater ( <sup>14</sup> C, <sup>36</sup> Cl, <sup>39</sup> Ar, <sup>81</sup> Kr, <sup>129</sup> I) Global ocean circulation pattern ( <sup>14</sup> C, <u><sup>14</sup>C</u> , <sup>39</sup> Ar, <u><sup>99</sup>Tc</u> , <sup>129</sup> I) Paleoclimatic studies in lake and ocean sediments ( <sup>14</sup> C)
Cryosphere	Paleoclimatic studies in ice cores from glaciers and polar ice sheets ( <sup>10</sup> Be, <sup>14</sup> C, <sup>26</sup> Al, <sup>32</sup> Si, <sup>36</sup> Cl, <sup>39</sup> Ar, <sup>81</sup> Kr) Variation of cosmic-ray intensity with time ( <sup>10</sup> Be, <sup>14</sup> C, <sup>36</sup> Cl) Bomb-peak identification ( <u><sup>36</sup>Cl</u> , <sup>41</sup> Ca, <sup>129</sup> I)
Lithosphere	Exposure dating and erosion studies of surface rocks ( <sup>10</sup> Be, <sup>14</sup> C, <sup>26</sup> Al, <sup>36</sup> Cl) Neutron flux monitor in uranium minerals ( <sup>236</sup> U ( $2.34 \times 10^7$ a)) Paleoclimatic studies in loess ( <sup>10</sup> Be) Tectonic plate subduction studies through volcanic rock measurements ( <sup>10</sup> Be)
Cosmosphere	Cosmogenic radionuclides in meteorites and lunar material ( <sup>10</sup> Be, <sup>14</sup> C, <sup>26</sup> Al, <sup>36</sup> Cl, <sup>41</sup> Ca, <sup>44</sup> Ti (60 a), <sup>59</sup> Ni ( $7.5 \times 10^4$ a), <sup>60</sup> Fe ( $1.5 \times 10^6$ a), <sup>129</sup> I), Possible live supernovae remnants on Earth ( <sup>60</sup> Fe, <sup>146</sup> Sm ( $1.08 \times 10^8$ a), <sup>182</sup> Hf ( $8.9 \times 10^6$ a), <sup>244</sup> Pu ( $8.1 \times 10^7$ a), <sup>247</sup> Cm ( $1.56 \times 10^7$ )) Stable trace isotope ratios in presolar grains (Pt, Os) Geochemical solar neutrino detection ( <sup>99</sup> Tc, <sup>205</sup> Pb $1.5 \times 10^7$ a)) Search for exotic particles (superheavy elements, fractionally charged particles, anomalously heavy isotopes, strange matter, dark matter)
Technosphere	Releases from nuclear fuel reprocessing ( <sup>85</sup> Kr, <u><sup>99</sup>Tc</u> , <sup>129</sup> I) Half-life measurements ( <sup>32</sup> Si, <sup>41</sup> Ca, <sup>44</sup> Ti, <sup>60</sup> Fe, <sup>79</sup> Se, <u><sup>126</sup>Sn</u> ) Temperature measurement of fusion plasma ( <u><sup>26</sup>Al</u> ) Neutron flux of the Hisoshima bomb ( <u><sup>36</sup>Cl</u> , <sup>41</sup> Ca, <sup>63</sup> Ni (100 a)) Nuclear safeguards ( <sup>233</sup> U ( $1.59 \times 10^5$ a), <sup>236</sup> U, <sup>237</sup> Np ( $2.14 \times 10^6$ a), <sup>239</sup> Pu ( $2.41 \times 10^4$ a), <u><sup>240</sup>Pu</u> ( $6.56 \times 10^3$ a), <sup>242</sup> Pu ( $3.73 \times 10^5$ ), <u><sup>244</sup>Pu</u> )

<sup>a</sup> Radionuclides measured in the respective area of application are listed in parenthesis. Underlined radionuclides indicate an anthropogenic origin. Half-lives are also given when they first appear.

**LABORATORIA AMS NA ŚWIECIE (2014)**

<b>1. Ameryka Północna</b>	<b>-</b>	<b>29</b>
<b>2. Europa</b>	<b>-</b>	<b>42</b>
<b>3. Ameryka Południowa i Centralna</b>	<b>-</b>	<b>5</b>
<b>4. Bliski Wschód i Afryka</b>	<b>-</b>	<b>3</b>
<b>5. Daleki Wschód, Australia i Nowa Zelandia</b>	<b>-</b>	<b>36</b>
<hr/>		
<b>Razem:</b>		<b>115</b>

**(w tym 58 laboratoriów mierzących tylko  $^{14}\text{C}$ )**

## Uzupełnienie: Datowanie materiałów środowiskowych z wykorzystaniem izotopów promieniotwórczych.

Rozpad jądrowy ma charakter stochastyczny - stała rozpadu jest charakterystyczna dla danego izotopu promieniotwórczego i jest **stała w czasie!**

Zmiana ilości jąder pierwiastka promieniotwórczego w czasie:

$$N(t) = N_o \cdot e^{-\lambda t} \quad \longrightarrow \quad t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{N_o}{N(t)}$$

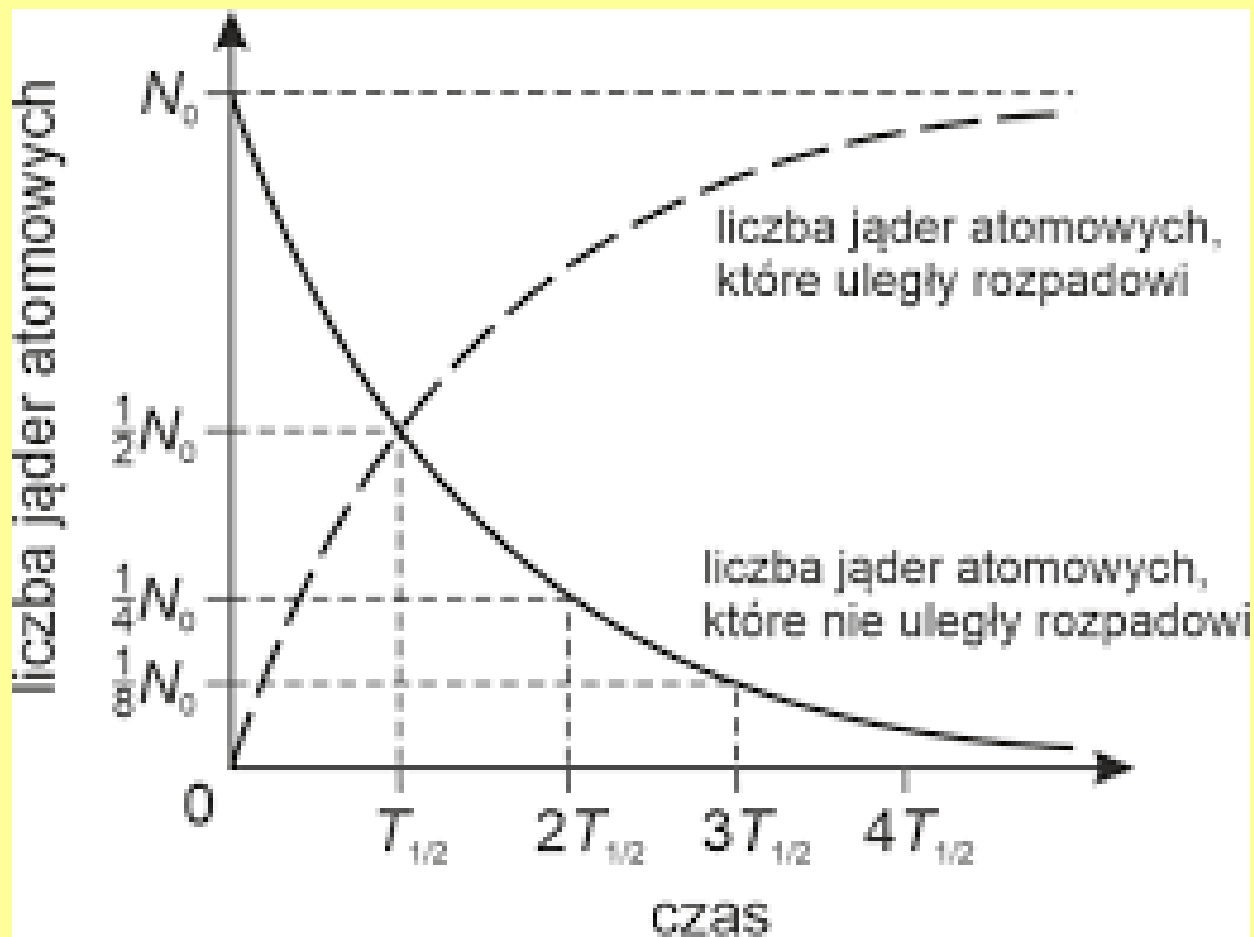
Narost produktu rozpadu w czasie:

$$N_k(t) = N_{(o)} - N(t) = N_{(o)} \cdot (1 - e^{-\lambda t}) \quad \longrightarrow \quad t = \frac{1}{\lambda} \ln \left( 1 + \frac{N_k(t)}{N(t)} \right)$$

### Założenia:

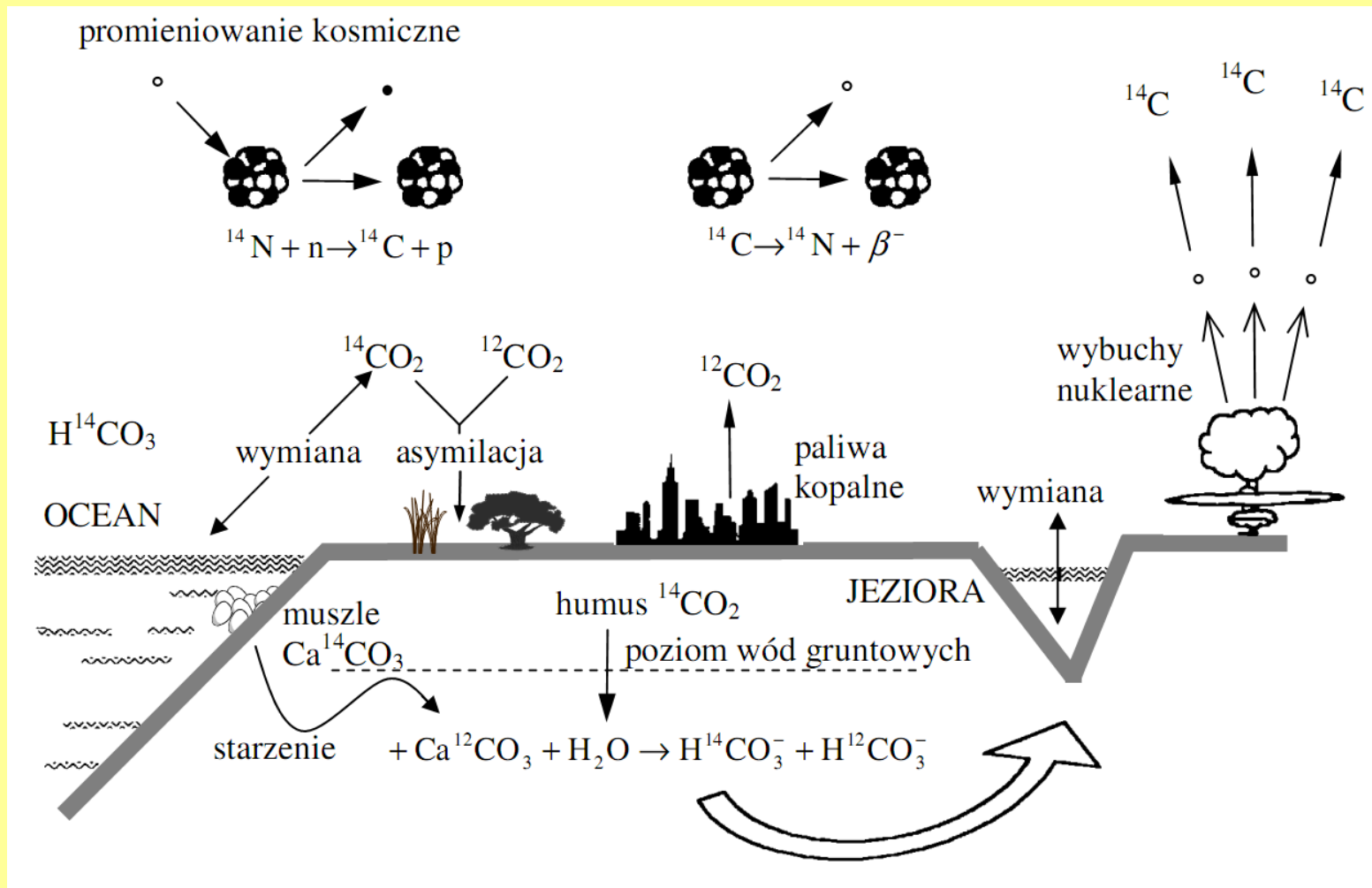
- musi być znana stała rozpadu  $\lambda$
- należy ocenić początkową zawartość izotopu w próbce ( $N_o$ )
- datowany układ jest systemem zamkniętym ze względu na oba rodzaje nuklidów (macierzysty i pochodny)
- pomiary  $N(t)$  i  $N_k(t)$  muszą być możliwie precyzyjne i reprezentatywne dla datowanej próbki materiału





## METODA RADIOWĘGLOWA ( $^{14}\text{C}$ )

### Izotop promieniotwórczy węgla $^{14}\text{C}$ (izotop kosmogeniczny)



Produkcja i transport radiowęglu w środowisku (Mook, 2000)

**Izotop promieniotwórczy węgla  $^{14}\text{C}$  (izotop kosmogeniczny)**

Okres połowicznego zaniku:

$$T_{1/2} = \ln 2 / \lambda = 0,693 / \lambda = 5730 \text{ lat} \rightarrow \lambda = 0,000121 \text{ rok}^{-1}$$

Uwaga: ze względów historycznych przyjmuje się wartość okresu połowicznego zaniku równą:

$$T_{1/2} = \ln 2 / \lambda = 0,693 / \lambda = 5568 \text{ lat} \rightarrow \lambda = 0,000124 \text{ rok}^{-1}$$

**Podstawowe równanie do wyznaczenia wieku badanego obiektu:**

$$t = -\frac{1}{\lambda} \ln \frac{A(t)}{A_0} = -8033 \ln \frac{A(t)}{A_0}$$

**1. Ile wynosi  $A_0$  ?**

Na drodze umowy międzynarodowej przyjęto, że  $A_0$  to 95% aktywności międzynarodowego standardu (NBS Oxalic Acid I - kwas szczawiowy) zmierzonego w 1950 roku (zero skali radiowęglowej). Odpowiada to aktywności drewna rosnącego w 1890 roku.

## 1. Ile wynosi $A_0$ ?

Na drodze umowy międzynarodowej przyjęto że  $A_0$  to 95% aktywności międzynarodowego standardu (NBS Oxalic Acid I - kwas szczawiowy) zmierzonego w 1950 roku (zero skali radiowęglowej). Odpowiada to aktywności drewna rosnącego w 1890 roku.

$$A_0 = 0.29 \text{ Bq/gram C} \quad (100\% \text{ węgla współczesnego})$$

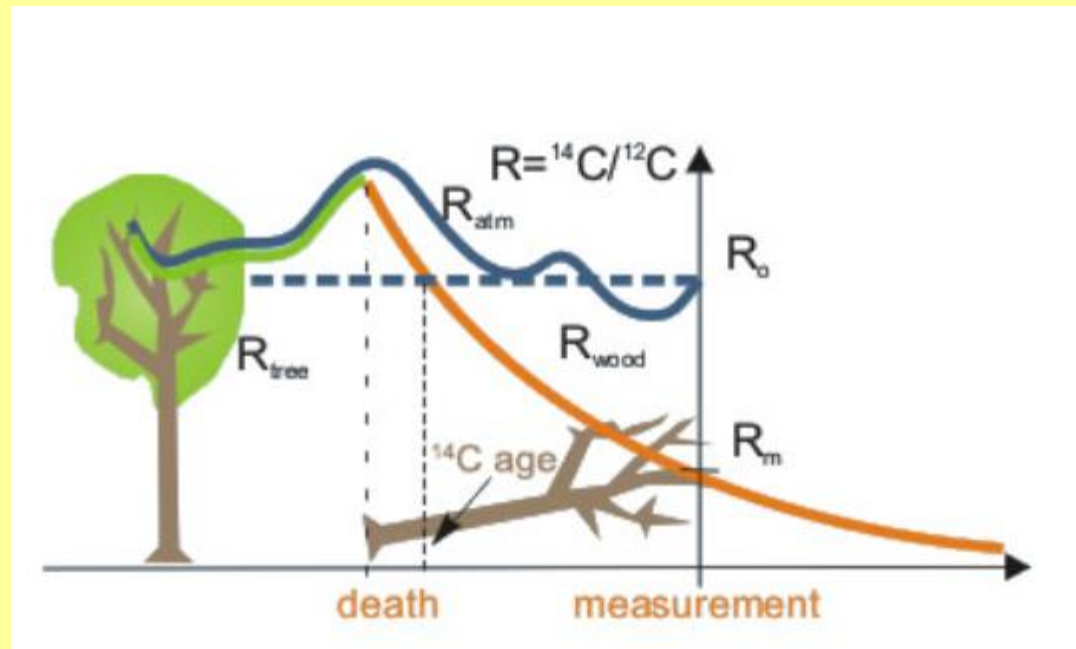
## 2. Zasięg metody:

ok. 50 tysięcy lat ( ok. 10 okresów połowicznego zaniku  $^{14}\text{C}$ )

### 3. Problem stałości $A_0$ w przeszłości:

$A_0$  nie było (niestety) stałe w przeszłości.

Wiek radiowęglowy określa się zakładając, że początkowa koncentracja  $^{14}\text{C}$  (tj. koncentracja w momencie obumarcia organizmu) była taka jak w standardzie współczesnej biosfery (z uwzględnieniem poprawki na frakcjonowanie izotopowe). Jest to równoważne założeniu, że koncentracja  $^{14}\text{C}$  w atmosferze była zawsze taka sama. Założenie to nie jest jednak spełnione. Określenie związku między wiekiem radiowęglowym a kalendarzowym jest przedmiotem kalibracji radiowęglowej skali czasu.



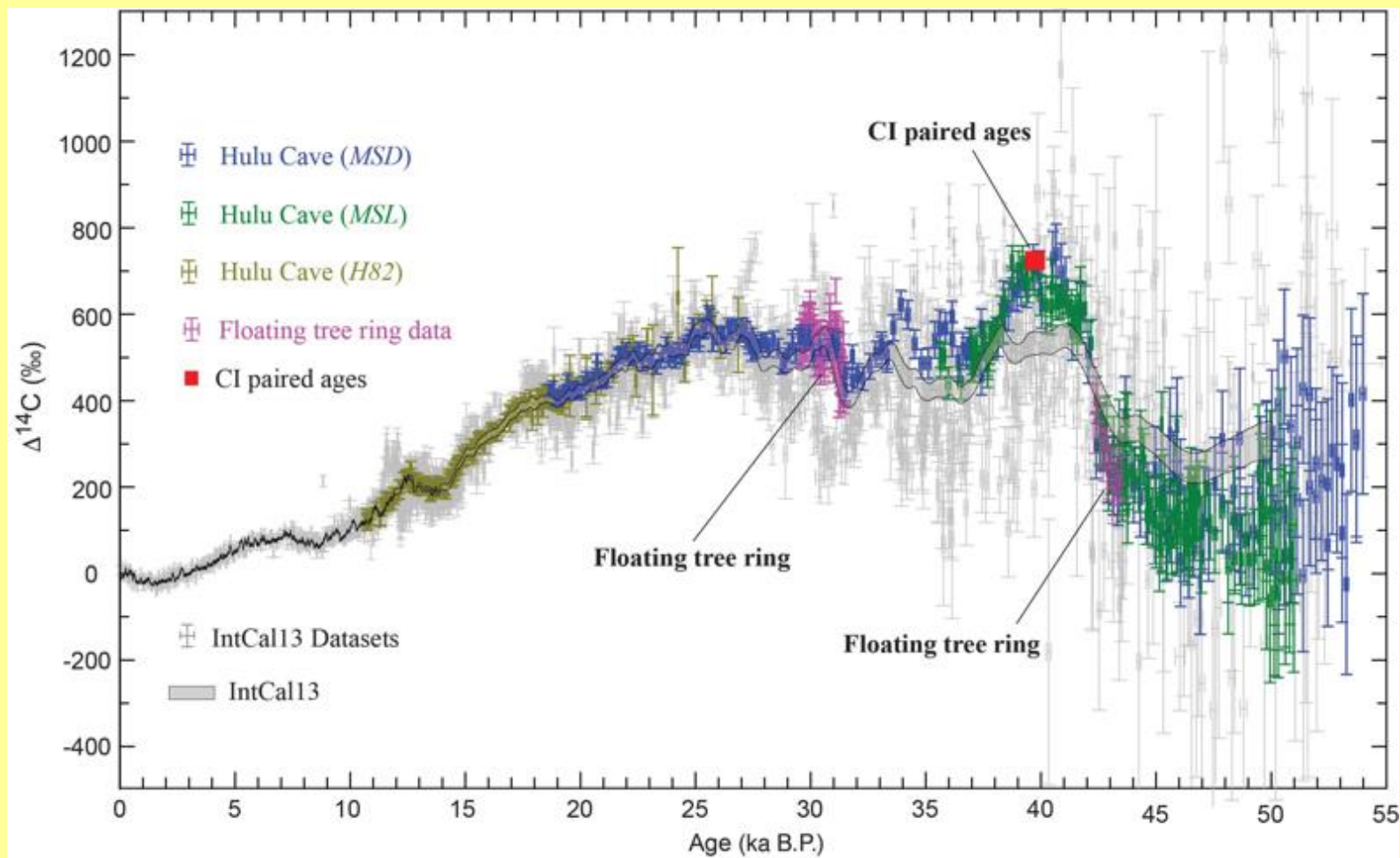
## Przyczyny niestłości $A_0$ :

- zmienna produkcja  $^{14}\text{C}$  w atmosferze z powodu zmian natężenia ziemskiego pola magnetycznego oraz zmiennej aktywności Słońca
- zmiany w dynamice wymiany węgla między atmosferą a oceanem światowym

## Materiały na podstawie których rekonstruuje się zmiany stężenia $^{14}\text{C}$ w atmosferze w przeszłości:

- przyrosty roczne (słoje) drzew
- korale oceaniczne
- osady jeziorne
- inne

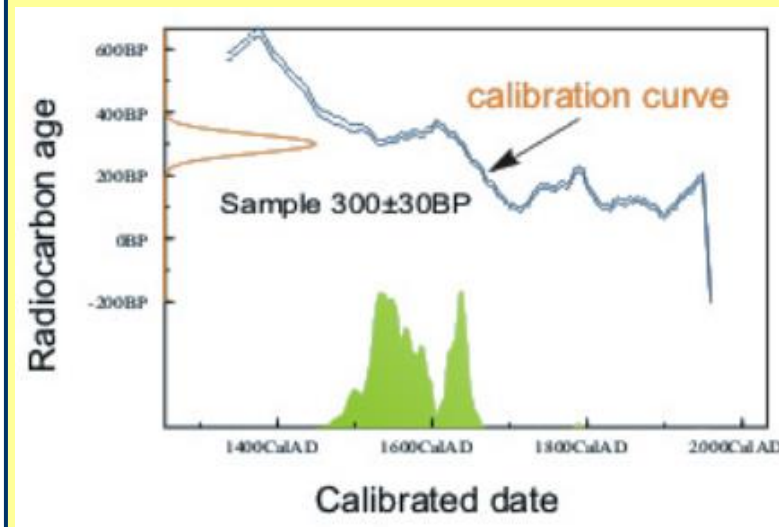
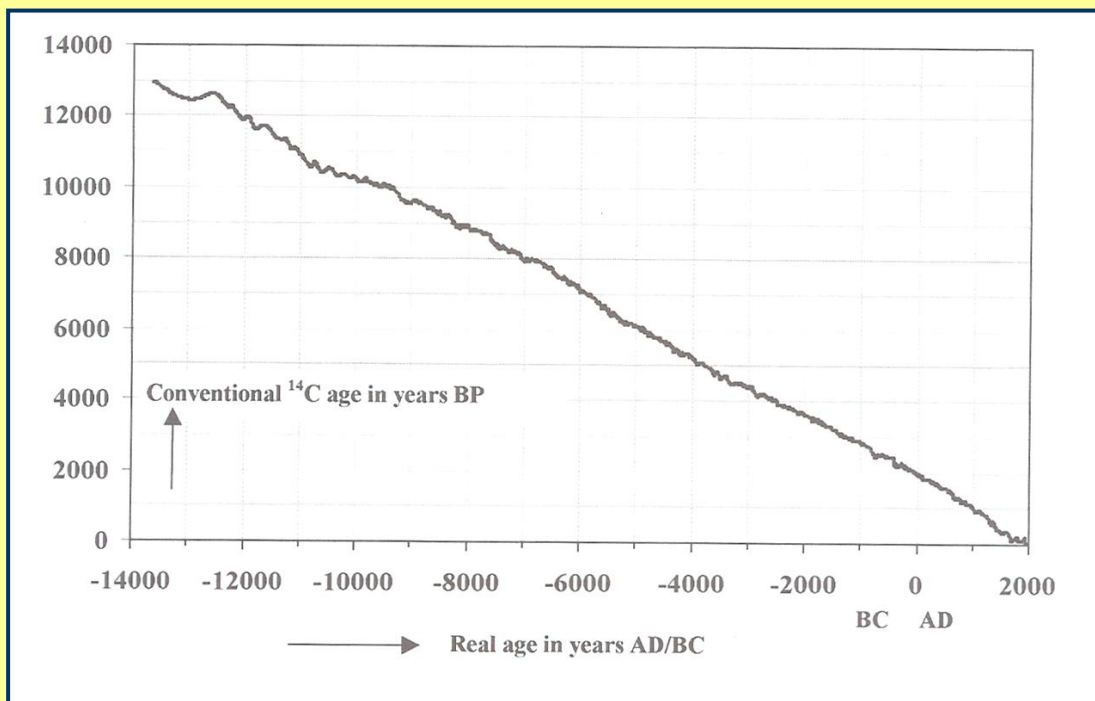


Problem stałości  $A_0$  w przeszłości:

(Chang et al., 2018)

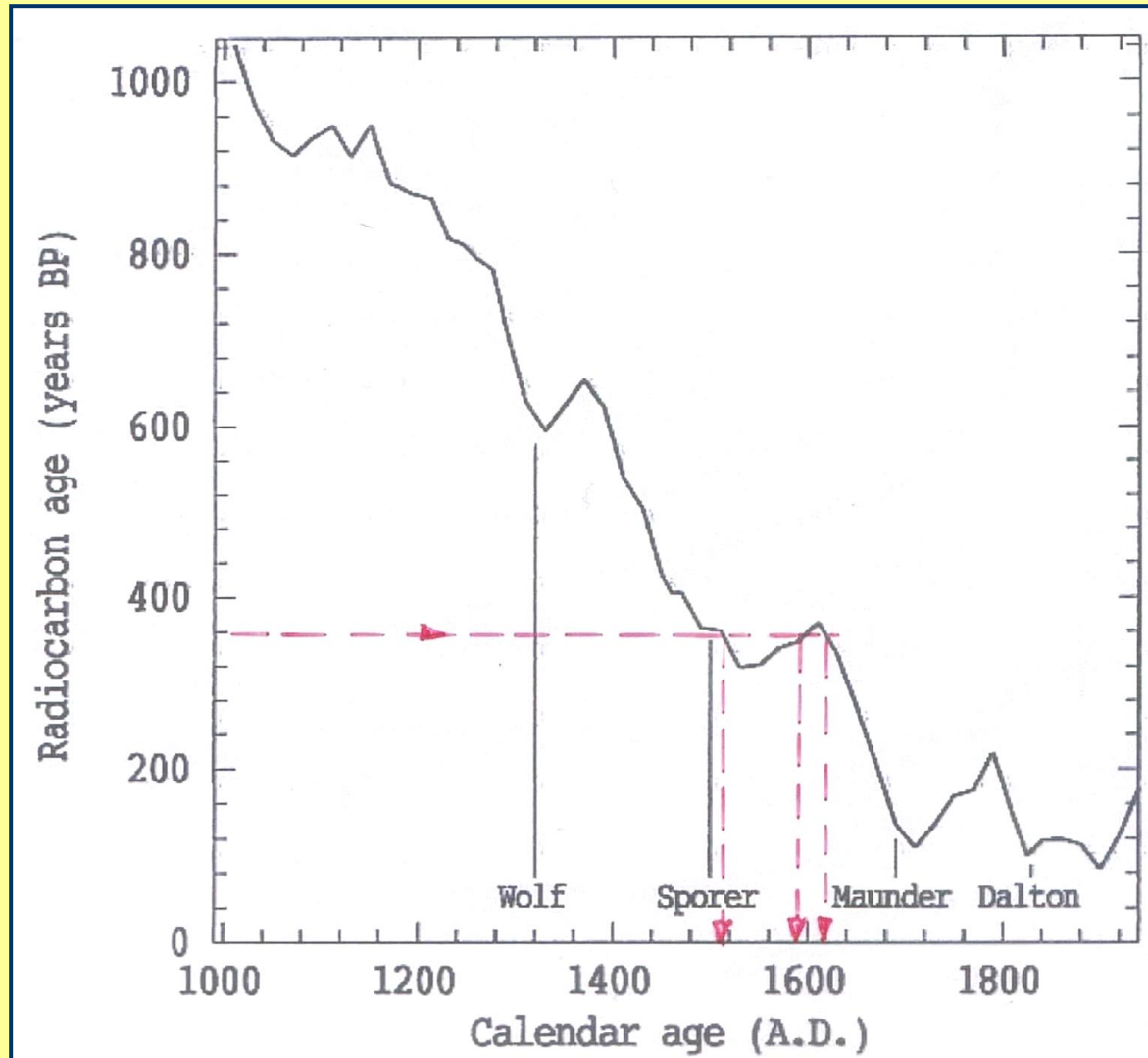
## Krzywa kalibracyjna, problem niejednoznaczności wieku radiowęglowego

Precyzyjne datowania  $^{14}\text{C}$  próbek o dokładnie znanym wieku kalendarzowym (głównie rocznych przyrostów drzew, rocznych przyrostów osadów morskich i jeziornych, koralu) umożliwiły skonstruowanie krzywej kalibracyjnej  $^{14}\text{C}$ . Pozwala ona na odczytanie wieku kalendarzowego jeżeli znany jest wiek radiowęglowy. Tak odczytany wiek wyrażany jest w latach „cal BP”, „cal BC” lub „cal AD”.





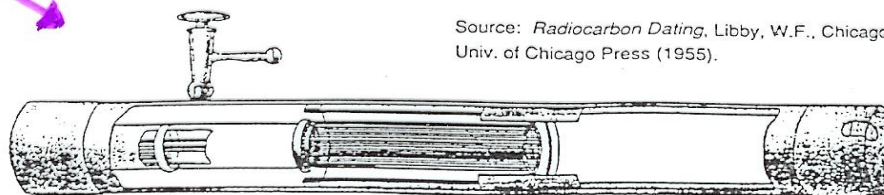
Niestety, wynik kalibracji nie zawsze jest jednoznaczny.



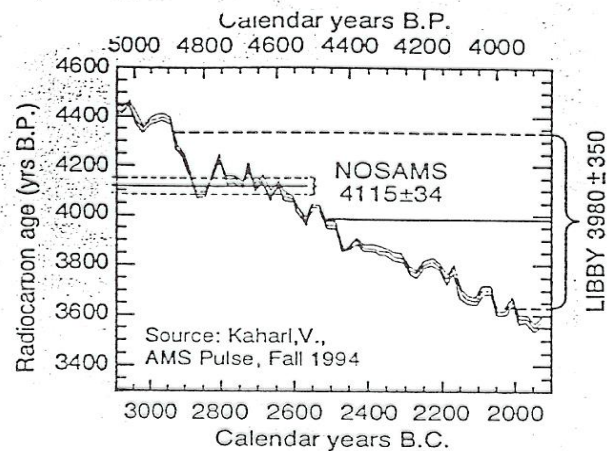
## 5. Jak wyznaczamy $A(t)$ ?

- poprzez pomiar emitowanego promieniowania  $\beta$  (metoda konwencjonalna)
- poprzez bezpośrednie zliczanie atomów  $^{14}\text{C}$  w próbce (metoda akceleratorowa)

Licznik Geigera-Müllera używany przez Libbego w pierwszych pomiarach radiowęglu



Source: *Radiocarbon Dating*, Libby, W.F., Chicago, Univ. of Chicago Press (1955).

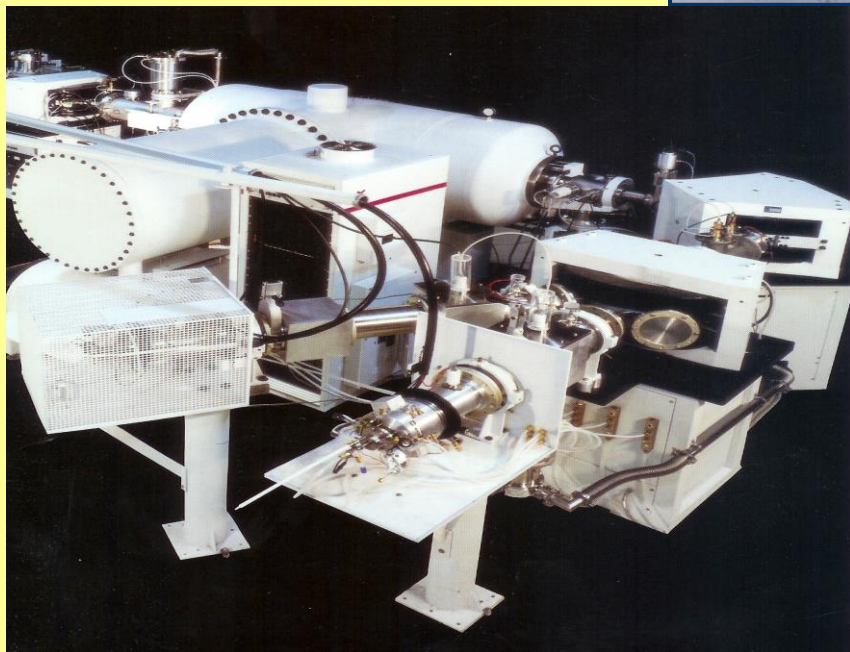
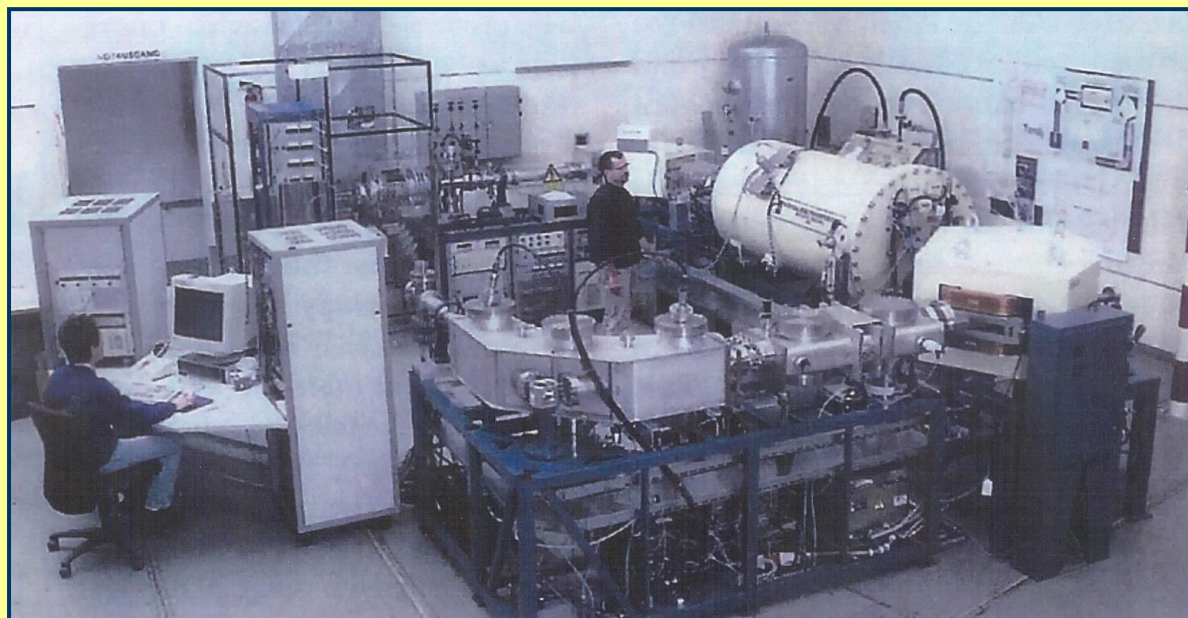


**Początki.**

Proporcjonalny licznik gazowy



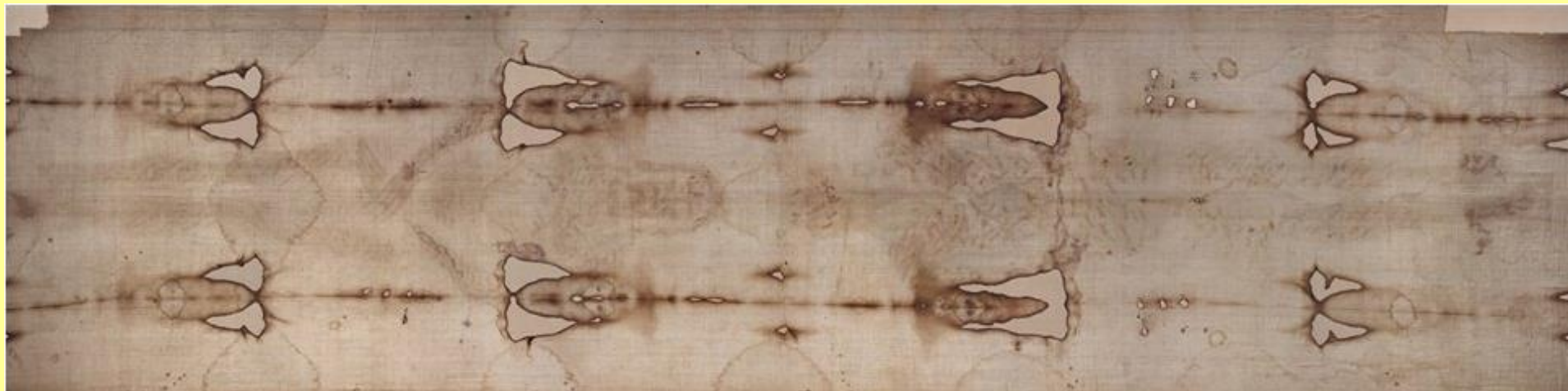
Stan obecny



## SPEKTAKULARNE PRZYKŁADY WYKORZYSTANIA METODY C-14

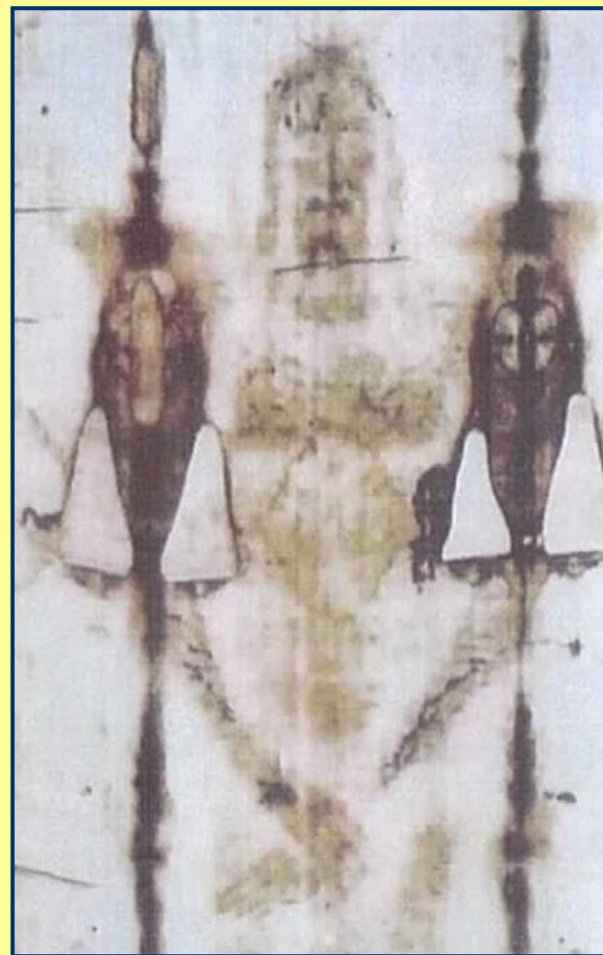
### Przykład 1: DATOWANIE CAŁUNU TURYSKIEGO

Kawałek lnianego płótna (437 x 112 cm) przechowywany w katedrze Turyńskiej, uważany za całun grobowy Chrystusa.

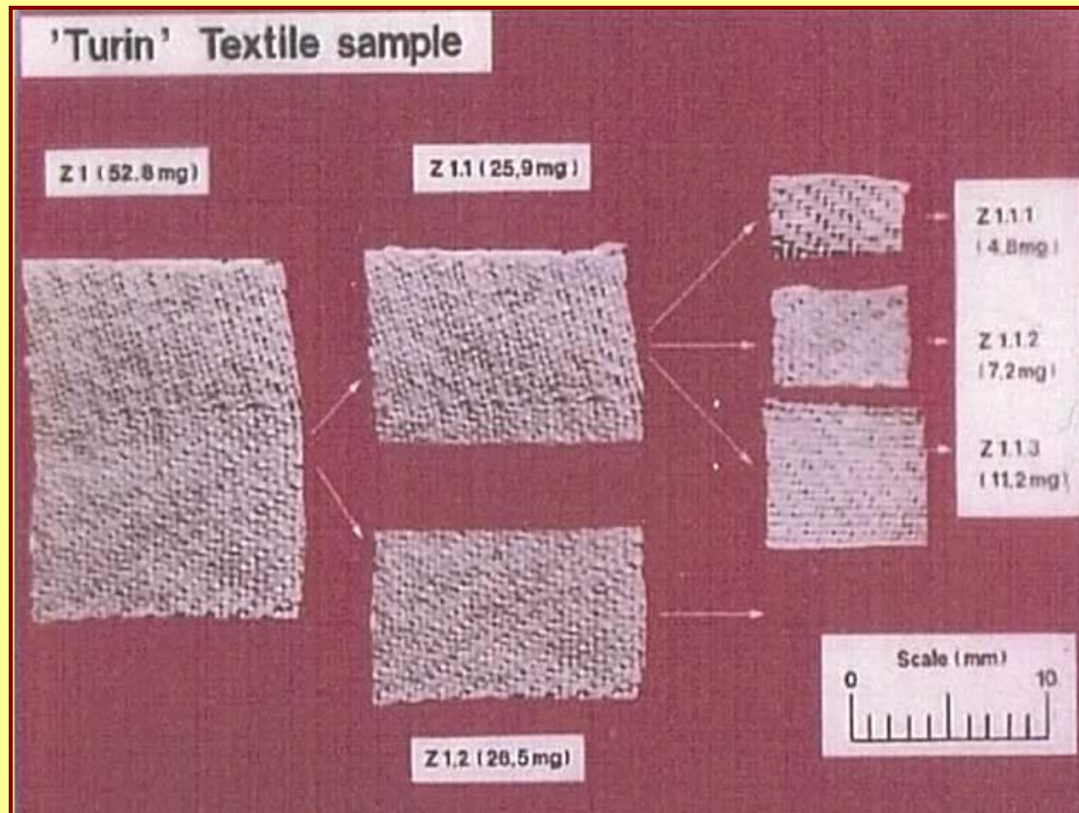


W 1987 roku zrealizowano międzynarodowy projekt mający na celu datowanie Całunu. Wzięły w nim udział trzy laboratoria AMS:

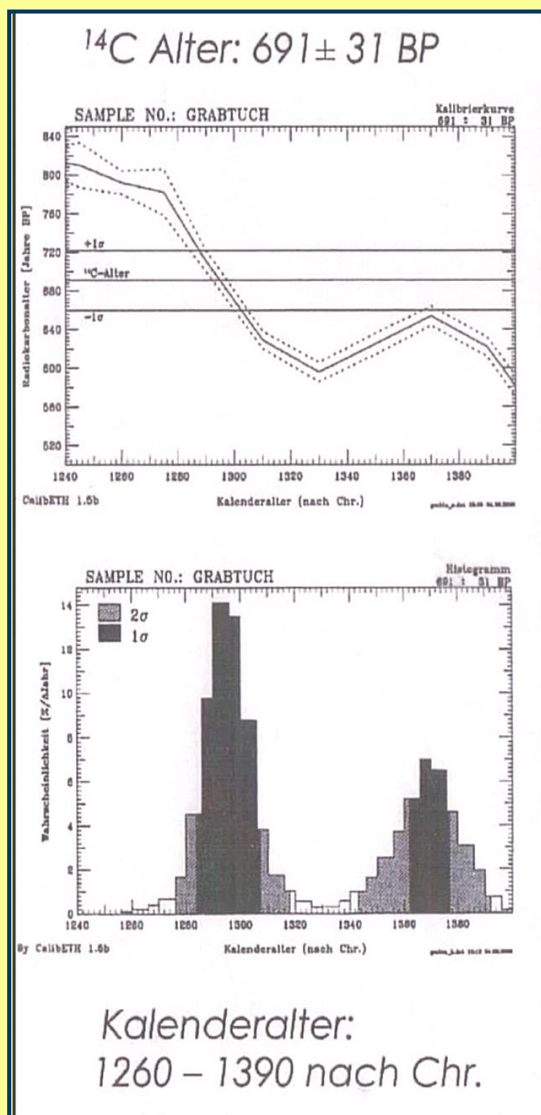
- Laboratorium Uniwersytetu w Arizonie
- Laboratorium Uniwersytetu w Oksfordzie
- Laboratorium ETH w Zurichu



Przygotowanie próbek (ETH Zurich)



Wynik pomiaru (ETH Zurich)



Wyniki wszystkich trzech laboratoriów:

Arizona (USA):  $646 \pm 31$  lat

Oxford (GB):  $750 \pm 30$  lat

ETH (Zurich):  $676 \pm 24$  lat

-----  
Wartość średnia:  $691 \pm 31$  lat

Data powstania Całunu:

**1260 - 1390 rok**



Datowanie radiowęglowe Całunu, które miało miejsce w 1988 roku, a które wykazało średniowieczne pochodzenie płótna, jest dziś krytykowane ze względu na jego sposób przeprowadzenia: jedna próbka, zamiast kilku próbek z różnych miejsc; z prawego górnego rogu, który był zanieczyszczony oraz mógł być naprawiany, zamiast z miejsca w głębi płótna i z dala od dziur oraz wyraźnych zanieczyszczeń. Odkrycie w pobranej wówczas próbce bawełnianych nici oraz analiza masy i gęstości materiału z próbki w stosunku do materiału Całunu, wydaje się faktycznie takie naprawy potwierdzać. Inne zaś badania wieku płótna, jak analiza stopnia utleniania waniliny, badania spektroskopii ramanowskiej i fourierowskiej oraz poziom degradacji krwi wskazują na starożytne pochodzenie materiału.

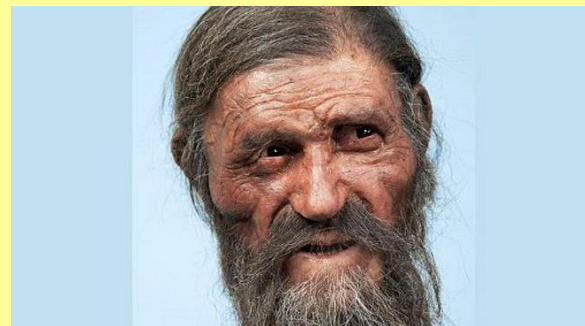
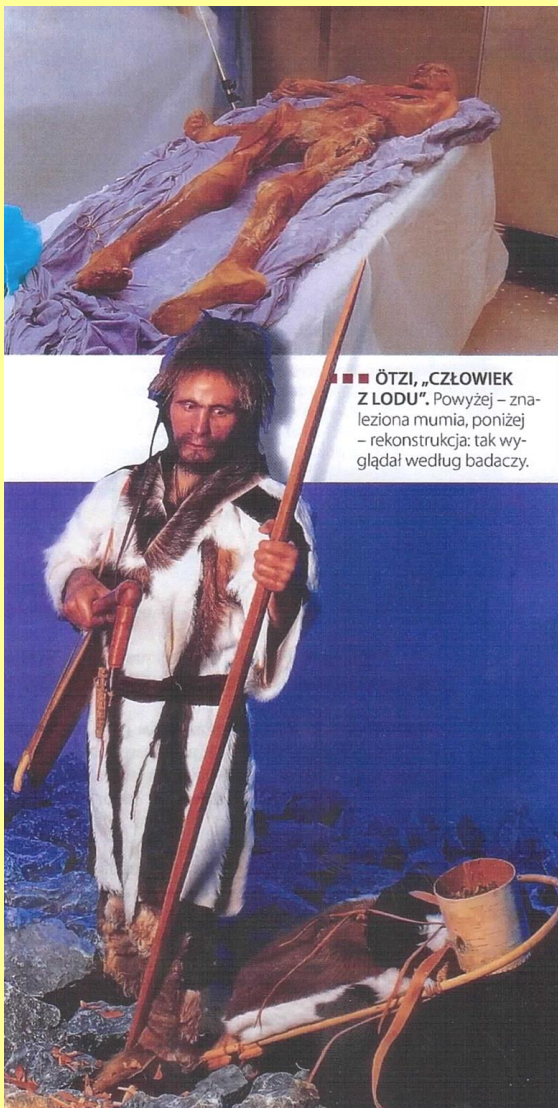
Wiele przeprowadzonych na Całunie badań wydaje się wskazywać na jego autentyczność. Poza wyjątkowością samego wizerunku (właściwość negatywu, obrazu trójwymiarowego, izotropowość) uderza szczególnie jego zbieżność z wczesnochrześcijańskimi przedstawieniami Chrystusa, w opinii niektórych badaczy Całun – a przynajmniej jego część przedstawiająca twarz – mógł pełnić rolę „matki wszystkich ikon”.

Na Całunie odkryto także: pyłki roślin z Palestyny i Azji Mniejszej (ponad 30 gatunków; byłoby to zgodne z przypuszczeniami historyków, którzy twierdzą, że Całun nim w XIV wieku odnalazł się we Francji znajdował się w Bizancjum) oraz Francji i Włoch (po kilka gatunków); aragonit (rzadki rodzaj wapiennej skały) z domieszką strontu i żelaza, którego złoża w starożytności eksploatowano pod Jerozolimą, i który był używany tam jako budulec. Ponadto wokół ciała odbiły się kwiaty, kwitnące w okolicach Jerozolimy na przełomie marca i kwietnia, które zostały najwyraźniej zawinięte wraz ze zwłokami.

## Przykład 2: „ÖTZI”

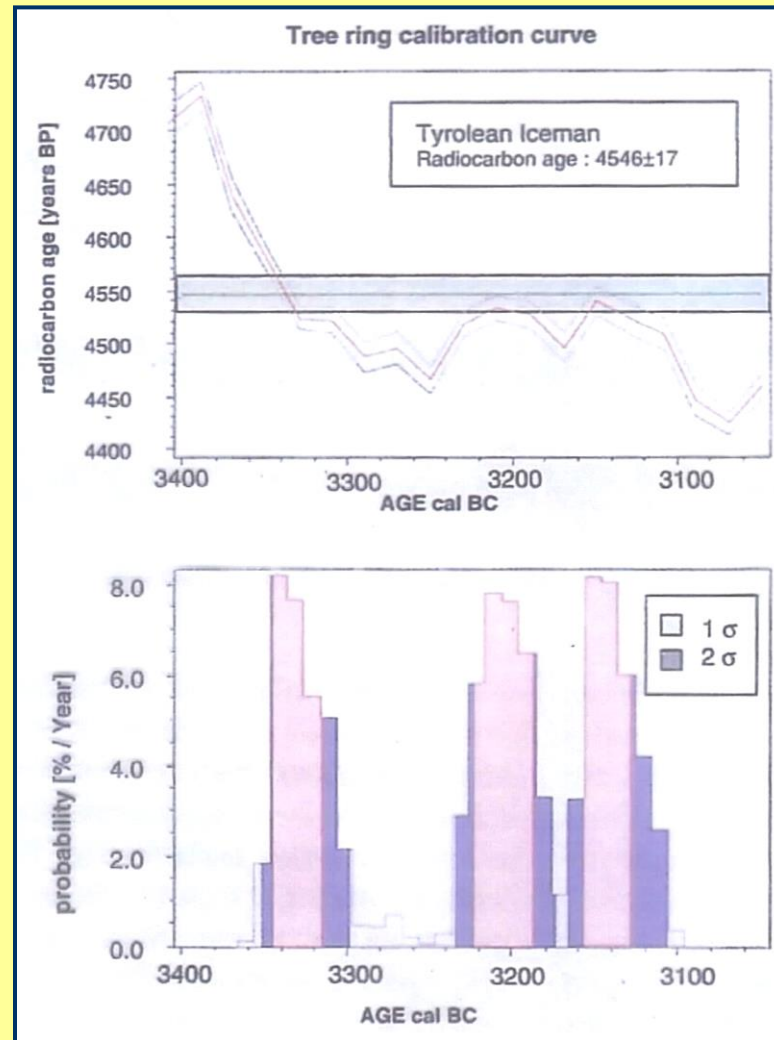


"Człowiek z lodu" znaleziony w Alpach Ötztalskich we wrześniu 1991 roku na wysokości 3210 m n.p.m.



"Człowiek z lodu" znaleziony w Alpach Ötztalskich we wrześniu 1991 roku na wysokości 3210 m n.p.m.

## Wynik datowania $^{14}\text{C}$ "Ötzi":



Wiek Ötzięgo:

pomiędzy **5100 a 5300 lat !**

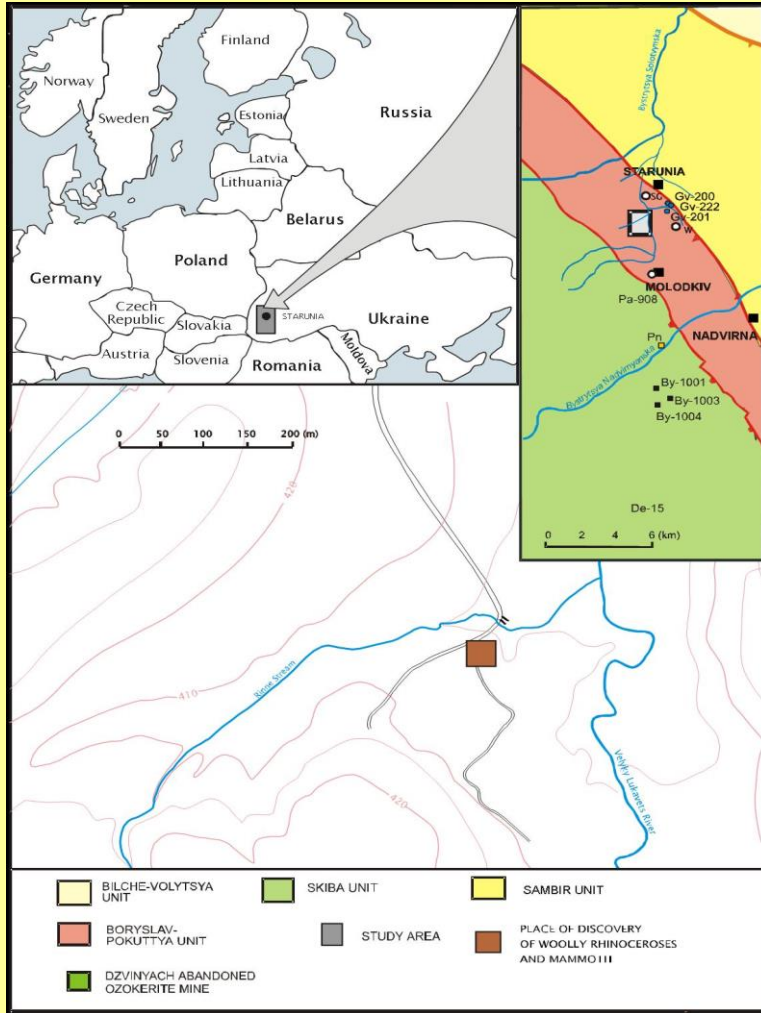
### Przykład 3. Nosorożec ze Staruni



NOSOROŻEC WŁOCHATY ZE STARUNI

(Obecnie w Muzeum Przyrodniczym w Krakowie - ul. Sebastiana 9)

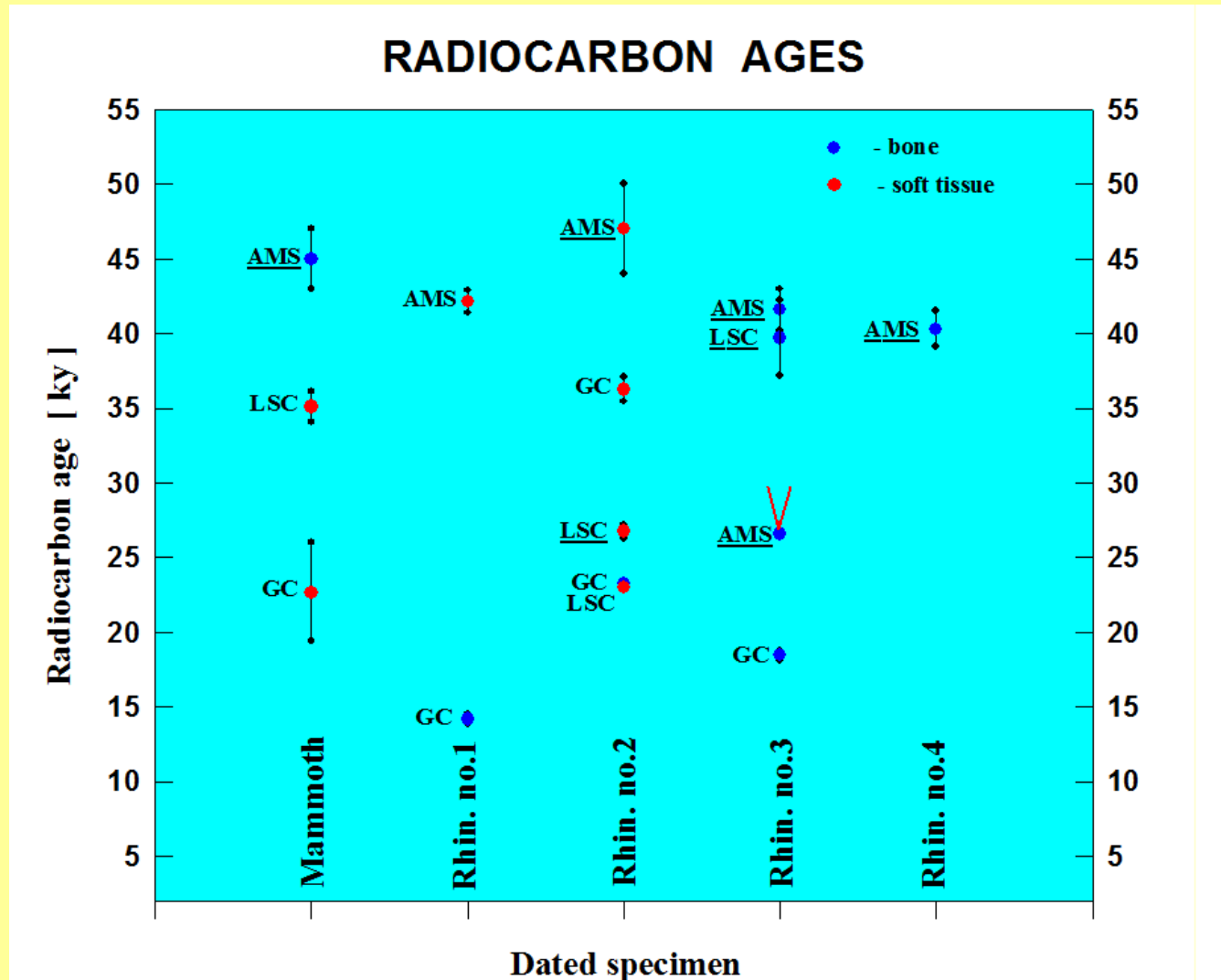
## Przykład 3. Nosorożec ze Staruni



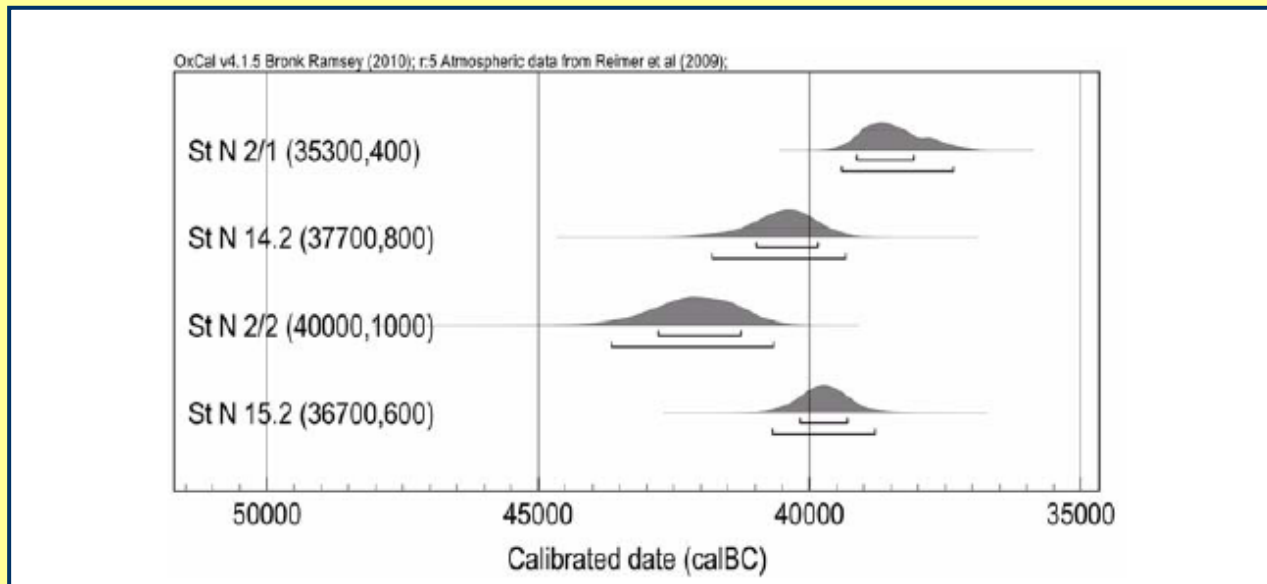


**Datowane fragmenty kości i skóry**

## WYNIKI DATOWAŃ <sup>14</sup>C MATERIAŁU ZE STARUNI

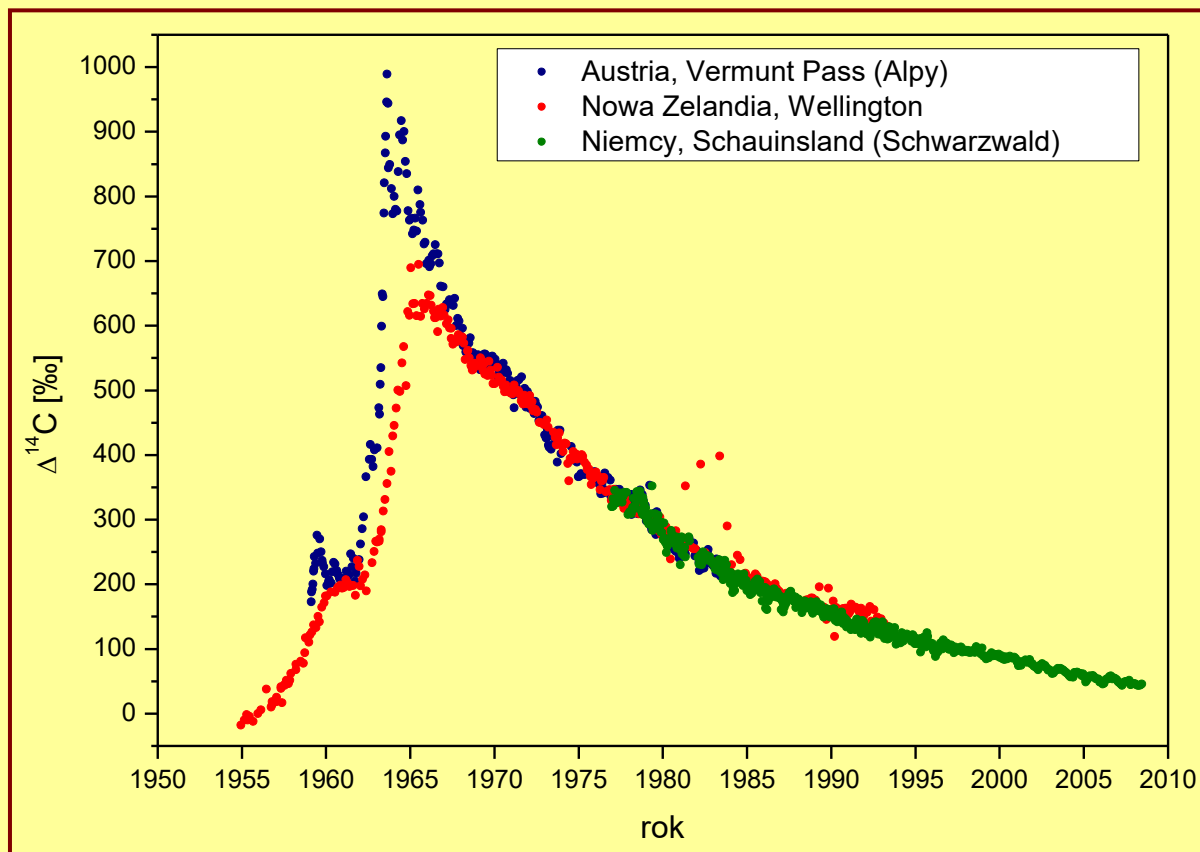




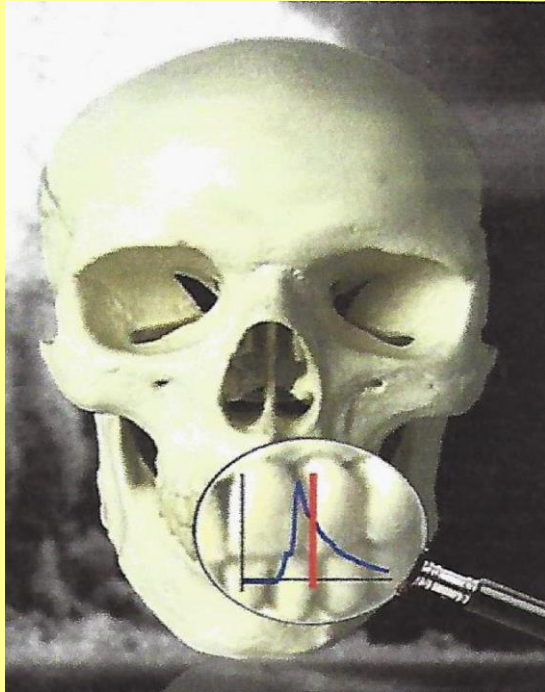
WYNIKI DATOWAŃ  $^{14}\text{C}$  MATERIAŁU ZE STARUNI

(Kuc et al., 2011)

## ZASTOSOWANIA "BOMBOWEGO" RADIOWĘGLA



## 1. Oznaczanie wieku niezidentyfikowanych zwłok



### Radiowęgiel w szkliwie zębów

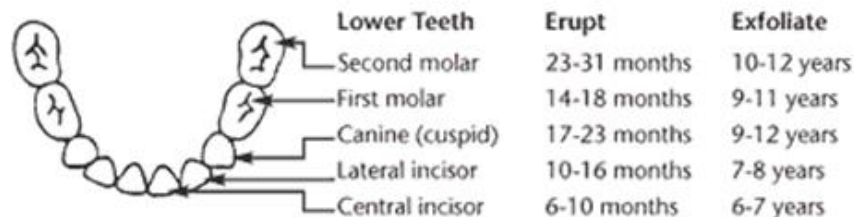
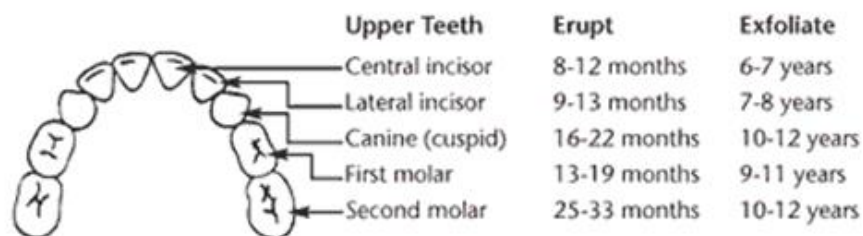
Węgiel odkłada się m.in. w szkliwie zębów, najtwardszej tkance ludzkiego organizmu.

Składa się ona z 96-98% fosforanu wapnia (dwuhydroksyapatyt -  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), 2 - 4% związków organicznych (zawierających węgiel) i wody.

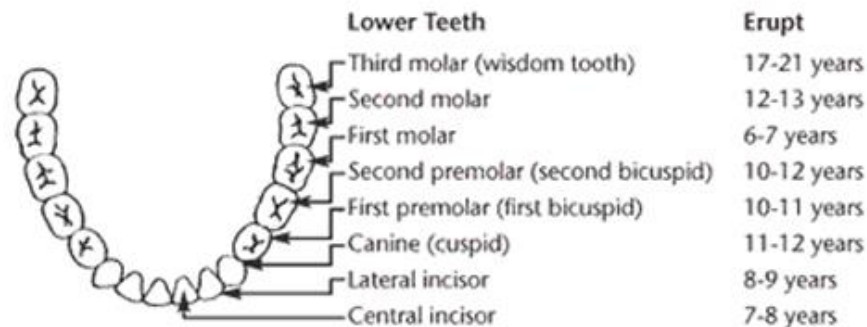
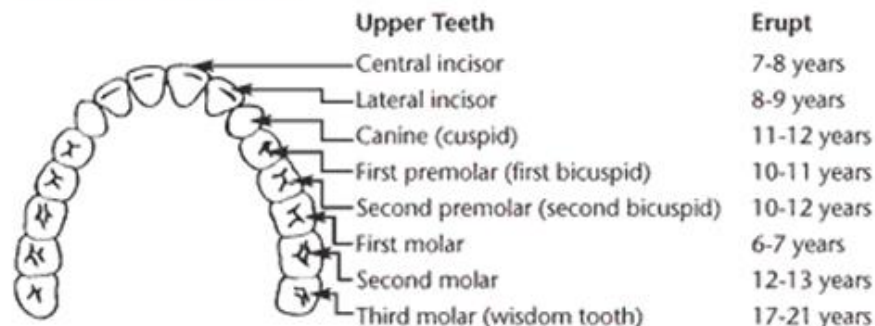
Szklivo powstaje z komórek zwanych ameloblastami które pojawiają się już w 16-17 tygodniu ciąży.

## Tooth eruption chart

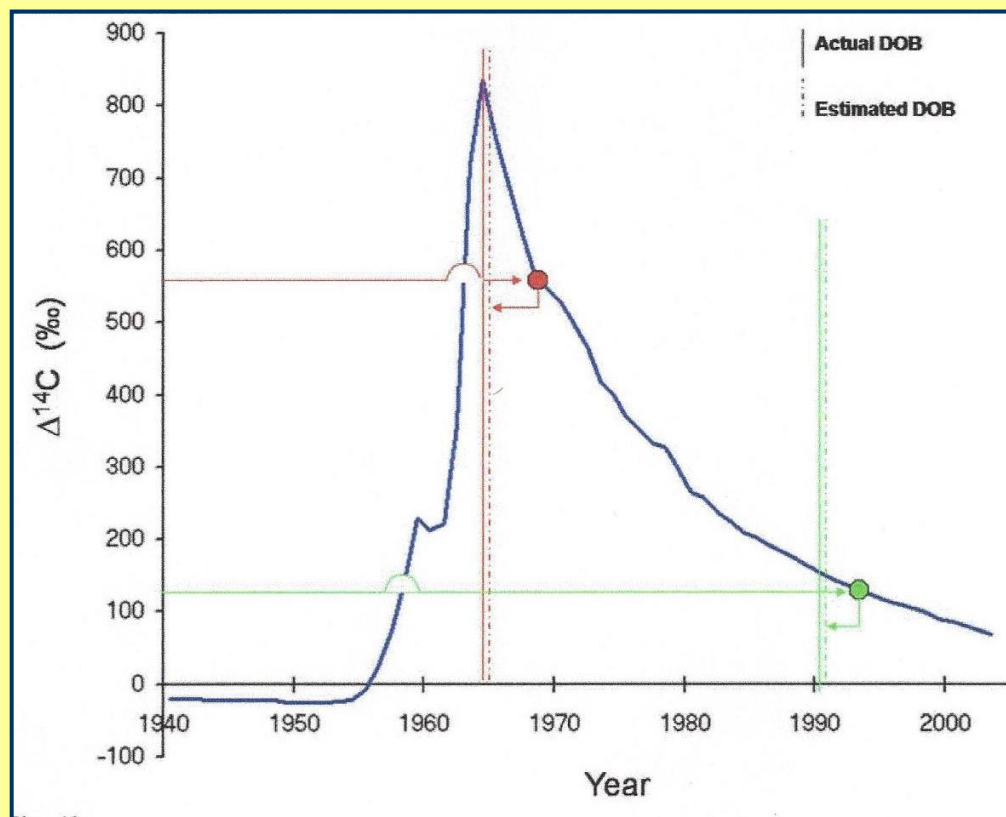
### PRIMARY DENTITION



### PERMANENT DENTITION



Noworodki z drugiej połowy XX wieku mają zawiązki zębów trwałych wzbogacone w radiowęgiel



Określenie wieku z dokładnością rzędu **~1.5 roku !!!**

Zastosowania:

- identyfikacja ofiar tsunami z 2004 roku oraz trzęsienia ziemi na Haiti w 2010 r.
- Liczne zastosowania w medycynie sądowej.

## 2. Określanie wieku komórek w organizmie człowieka

Możliwe poprzez wykonanie pomiaru zawartości radiowęglu w DNA komórek.

### a) wiek komórek tłuszczowych

Liczba komórek tłuszczowych rośnie do wieku ok. 20 lat i pozostaje stała. Odchudzanie prowadzi do zmniejszenia wielkości komórek tłuszczowych, a nie ich liczby.

### b) wiek neuronów w hipokampie

Każdego dnia powstaje ok. 1400 nowych neuronów !!!!! (tyle samo umiera)

## 3. Określanie autentyczności roczników win i whisky

## 4. Handel kością słoniową



**DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ**

