

研究碳十四 (Carbon-14) 之放射 射性測定法及其重要應用

戴運軌
呂世宗

A Study on Radioactive Carbon-14 for the Application to the Researches in Geophysics and Archaeology.

Y. K. Tai and S. C. Lu

Abstract

Radioactive carbon-14 contained in woods, coals, shells and other organic compounds can be measured by the Precise Low-Beta counting system.

Results of measurements are useful for the studies in Geophysics and Archaeology. By the way we calculated the age of its products and the annual variation of the cosmic-rays in the atmosphere.

In the experiment, the writer had collected the wood specimen from Tsu-Shan (竹山), a mountain in Nan-Tau(南投) District. The result obtained in analysis was 9.87-11.52 d.p.m. per gram carbon.

一、前 言

碳十四雖然瀰漫吾人之身邊，並保持 5600 餘年之半化期，而且由宇宙射線之核反應，在繼續產生多的碳十四，但因其放射性為微弱的貝他射線，甚難測出，所以自古以來並未為人類所注意。

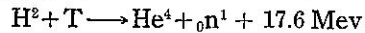
至1947年，W. F. Libby, E. C. Anderson, A.V. Grosse 等氏，以實驗方法證實 $[N^{14}(n,p)C^{14}]$ 反應以來，微弱的碳十四始被世人所注意。因在植物或動物之主要成分均為有機物，而且這些有機物中之碳，均由空氣中吸收二氧化碳為其原料。因此，如果在空氣中始終保持定量之碳時，則所有生物體內亦有相等比率的碳量存在着，尤其是近幾年來各國相繼舉行原子試爆，當在爆發時，產生多量的中子，由中子照射而誘起碳十四的產生，而以二氧化碳的形狀，被人體吸收而造成人體內的一部份，對遺傳學上之研究，加上一個重要的因素，但是因其放射性微弱，甚難測定，近年來，其測定法則為世人研究的中心。

本研究的目的則自有效的資料，處理設備與測定儀器，以測定碳十四之含量。茲將年來所研究之結果，簡述如下，以供參考。

二、碳十四之產生與分佈

碳十四之產生可分為二種，即於 1934 年 A.V. Grosse 等所推察的，宇宙射線之核反應，與自 1950 年以後，由原子彈爆炸所誘起而生成的兩種，其反應方式雖然均可寫為 $[N^{14}(n,p)C^{14}]$ ，但中子之來源則不

相同，宇宙射線所產生之中子，則為高能量之微粒與大氣中之原子核所產生的二次射線，大部份在平流層之下部或對流層頂，這些中子則以 $[N^{14}(n,p)C^{14}]$ 之反應，產生碳十四。而且亦即與氧氣結合成為二氧化碳。另一方面即在原子彈爆炸時，在核對裂 (Fission) 的過程中，以 180Mev 之能量約可產生 1.5 個之中子，如果其為氫彈爆發者 (即核子融合反應 (Fusion))：



即以 18Mev 之能量就可產出中子一個，由此可見核融合反應時，在相等能量之下，即可產生七倍的中子，同時亦可推知，當爆炸時，所產生之碳十四則多在核融合反應時所產生的。這些碳十四則均生成在高溫的爆炸中心附近，而且大部份被衝入 20~30km 上空之平流層。因此現在之資料均有受到原子爆炸之影響，不過在對流層的碳則每年從大氣中被植物所吸收，而固定為有機物，因此我們亦可測到未受原子爆炸所影響之資料，如果其濃度有突異變化者，則表示宇宙射線之強度或二氧化碳濃度之變動。1900 年以後，工業發達，煤、煤油之使用激增，因此所放出的二氧化碳則佔原來大氣中二氧化碳總量之 13 % 左右，這些二氧化碳所含有的碳十四甚少，因此對碳十四之含量會產生稀薄效應，其稀薄值雖然尚無得到詳細的數值，但自 1900 年至今似有 1 % 左右，這些稀薄效應即稱為 Suess 效應，從 Suess 效應之大小，可推出二氧化碳自大氣移至海水之速度。Suess 效

應與原子試爆均可影響碳十四在大氣中之濃度，經 Suess 等取 1800 年之資料研究結果，在樹木中之碳十四原子比約為 1.24×10^{-2} 比 1，如將大氣中之同位體效應計算在內，即可得到 1.28×10^{-12} ，換為蛻變數即每分鐘每克中有 15.3 (d.p.m)。

在大氣中，於 10 至 15 km 處之碳十四產生率最高，但因季節變化之關係，在甚短的期間（與碳十四之半化期相比）與氧氣結合，並作均勻的分佈。至目前所研究之結果，其垂直分佈在 1200 m 以下者，其相差當無發現超過 2~4 % 以上者。經 Libby 等之研究，碳十四在貝殼中之含量，比大氣中高出 1.09 ± 0.03 倍，又根據 A. O. Nier 等之研究，貝殼中 C^{12} 與 C^{13} 發生部份分離作用 (Fractionation)，在貝殼中 C^{13} 較高 1.03 倍，由其結果可推出貝殼中之 C^{14} 約比大氣中高出 1.06 倍，這些計算值與 Libby 之實驗值相當接近。（如表一）

表一：碳十四在海產物之含量 (Libby)

測 驗 資 料	碳十四之含量 (dpm/g Carbon)
Florida 西岸之貝殼	17.1 ± 0.5
Chesapeake 灣之貝殼	15.1 ± 0.5
1150 m 深海沉澱物	17.1 ± 0.6
平 均	1.65 ± 0.5

因此可推出海水之碳十四含量，約為 16.2 dpm/g carbon 左右，同時在深度 4000m 以下者，其濃度大約相同。

三、碳十四含量之推定

在大氣中，由宇宙射線誘起之中子，大部份被吸收而參加 $[N^{14} (n,p) C^{14}]$ 之反應造成碳十四，例如地球上每一平方公里每秒間，中子之生成量為 \bar{Q} neutron/cm²/sec 時。即有 $5.1 \times 10^{18} \bar{Q}$ 個之碳十四在每一秒間產生，以 5600 年為碳十四之半化期時，其在平衡狀態時碳十四之總量即有 $30 \times \bar{Q}$ 噸，大氣與陸上生物之碳含量為 A 噸，海水中之含量為 B 噸時，碳十四之含量，即可以下式示之。

$$[30\bar{Q} / (A + 1.06B)] \text{ g./g. carbon.}$$

宇宙射線對中子之生成。易受地磁場（緯度）之影響而變化，但僅求其平均值即每平方公分每秒約為 1.1 neutron/cm²/sec，如果將在能量消失過程中，被 N^{14} 所吸收之中子一併計算在內，中子之生成量即約有前者之 2.36 倍，因此 $\bar{Q} = 2.6$ ，不過其推定值，未免有 20% 之誤差。

關於上述兩項數值，根據地球化學，求出甚多的

推定值，茲將具有代表性的，示於表二，表中對生物中之二氧化碳之含量測驗值較為正確，其誤差僅在百分數以下，但對生物中碳含量之測驗，因此須考慮生物一年中之碳，固定量與平均壽命等，所以其誤差較大。假如 Libby 之證明為真實的，碳十四在海水中均勻分佈時，大氣中之碳十四濃度約為 1.7×10^{-12} g/g carbon (約 18 dpm/g)，這種推定值與實測值 15.3 dpm/g 相當接近。

表二 (1)：碳在大氣與陸上生物之含量 (10^{10} g)

大 氣	0.062
生 物	0.02
合 計 (A)	0.08

表二 (2)：碳在海水之含量 (10^{10} g)

溶為碳酸鹽	3.6
溶為有機物	0.40
生 物	0.16
合 計 (B)	4.2

四、實驗結果與檢討

(一) 測驗資料之處理：

因碳十四之能量微小 (0.16 Mev)，在測驗量對資料之處理，必須要有充分之注意。本實驗中，因測儀之限制，筆者等即將測定資料，處理為固定體形態，然後裝入氣流計數器 (Gas flow counter) 測定之。茲將測驗資料之處理順序簡述如下：

- (1) 首先選擇測定資料 (本實驗採用木片)，並以蒸餾水洗淨後，從新以 HCl 淨洗之。
- (2) 將淨洗後之木片，裝入金屬盒，燃燒成碳。
- (3) 碳化木片秤量 10g，裝入特設氧化設備 (如圖 1)，以氨水吸收二氧化碳。
- (4) 為精製碳起見，將含有二氧化碳之氨水與氯化鈣溶液反應，並造成碳酸鈣之沈澱。
- (5) 乾燥之碳酸鈣即盛入二氧化碳之發生設備 (如圖 2)，並以乾冰、液化氮等精製二氧化碳後，以鎂粉使之還元。
- (6) 將乾燥之碳粉盛入鋁皿，以氣流計數器 (NRD DR-15) 測定之。

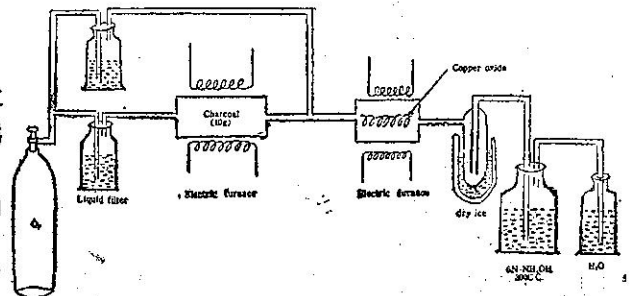


圖 1：碳十四測驗資料收集設備

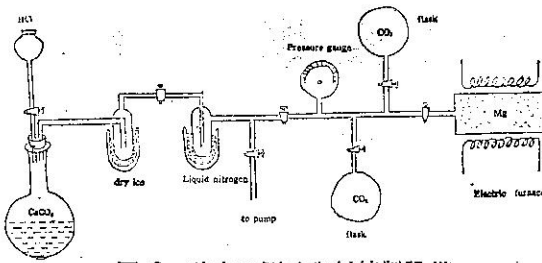


圖 2：碳十四測驗資料精製設備

(二)測驗結果與檢討：

茲將測驗結果示在表三

表三：碳十四在樹木之含量

樹木成長之年代	碳十四之含量(dpm/g carbon)	備註
1933~4	9.87	本試驗樣品，為南投縣竹山鎮產之柳杉。
1934~5	10.50	
1935~6	10.23	
1936~7	10.70	
1937~8	11.20	
1938~9	11.52	
1939~0	10.70	

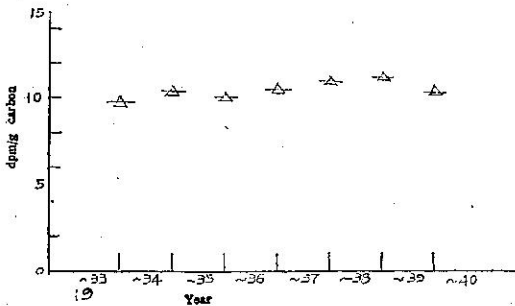


圖 3：碳十四之含量與年代關係

在本實驗中，因測定儀器之限制，不得不將測定資料，調製為固體形態，以其形狀來講，測定效率比較差（本次所用之測定儀為 33.7% 之測定效率），而且誤差亦要大，蓋必須考慮其自身吸收，在實驗中，以碳十四之能量計算，其厚度不得超過 20 mg/cm²，為避免本身吸收，各項測定資料均處理為 20 mg/cm² 以下，惟因測定儀器本身之自然計數較高，其誤差亦大，實為遺憾。

經本實驗，發現對測驗資料，如果取固體形態者，必須用背景低微計數器（Low Back Counter），其自然計數以 10 cpm 以下為佳，同時為減少測定誤差，必須將測定時間拉長，惟因其一次能測驗之資

料微小，實為難以避免之缺點。以測定資料之處理經驗，其形狀以氣體狀態者似為方便，惟必須具有特設之測定儀器，才能勝任。

五、碳十四對各種研究之應用

因碳在大氣、生物、水界等，均有一定之含量，因此如果研究碳十四之移動情形，則可瞭解許多現象，如測定大氣中碳十四之含量與變化情形，即可知大氣環流之途徑與宇宙射線之變化，生物中碳十四之增減情形同樣的給吾人在生物生理的求證，海水中碳十四之移動情形，即使人了解海流之甚多難題等。

又因碳十四保持 5600 餘年之半化期，如果吾人能精確的加以計測，則其結果能貢獻在考古學、地質學上，甚多的求證，經芝加哥（Chicago）大學、Libby 研究室、哥倫比亞（Columbia）大學、密歇根（Michigan）大學等之研究，以碳十四已能求證 2~30,000 年前之資料，這種結果，不單在考古學上有用，在地質學上亦非常寶貴。

此後主要的問題則期待延長古代之測定限度，這種研究如果成功，對地質學（尤其是對地下資源之開發）、地球化學等則有無限的貢獻。

誌謝：本研究計劃承蒙國家長期發展科學委員會之資助，上項研究僅屬於初步的成果，在研究過程中會獲得林松雲、周木春、許玉釧諸先生的協助，萬分感激，特此誌謝。

六、參考文獻

- Willard F. Libby (1955): Radiocarbon dating.
- Melvin Calvin et al (1949): Isotopic carbon.
- Kunihiko Kigoshi (1960): Recent variation in the atmospheric radiocarbon and the problem of transfer of radiocarbon into hydrosphere.
- R. Nydal and R.S. Sigmund (1953): Radiocarbon dating in trondheim.
- H. R. Brannon et al (1954): Proportional counting of carbon dioxide for radiocarbon dating.
- G. J. Ferguson (1957): Reduction of atmospheric radiocarbon concentration by fossil fuel carbon dioxide and the mean life of carbon dioxide in the atmosphere.
- T. A. Rafter (1953): The preparation of carbon for C-14 age measurements.
- G. J. Ferguson (1953): Activity measurement of samples for radiocarbon dating.
- K. Kigoshi and Y. Tomikura (1960): Bull. Chem. Soc. Japan 33: 1576.
- K. Kigoshi (1960): The distribution of radiocarbon in nature. Bull. Chem. and Industry 9: 373.

(完)