

Geochronologia izotopowa – datowanie szczątków skamielin

Bogdan Skwarzec ¹

Wraz z rozwojem cywilizacji i nauki człowiek pragnie uzyskać odpowiedzi na fundamentalne pytania dotyczące powstania Kosmosu i Ziemi, jak również życia i jego ewolucji na naszej planecie. Gwałtowny rozwój nauk przyrodniczych (chemii, biologii, fizyki, matematyki czy geologii) w ostatnim 50-leciu spowodował, że dostaliśmy do ręki nowe instrumenty, które pozwalają na badanie historii Ziemi i śladów ludzkiej aktywności na niej na przestrzeni ostatnich tysięcy, milionów i miliardów lat. W oparciu o analizę skał, skamielin, minerałów czy też szczątków organicznych istnieje możliwość określenia wieku procesów, które zachodziły na naszej planecie oraz poznania rozwoju i wędrówek człowieka na Ziemi. W ten sposób coraz bardziej i dokładniej poznajemy oraz rozumiemy przeszłość a także rolę jaką w niej pełniliśmy. Badania przeszłości oraz śladów bytności człowieka na Ziemi, służą również wzajemnej komunikacji między ludźmi zarówno w obrębie obecnie żyjących pokoleń jak również w odniesieniu do przyszłych pokoleń.

1. Geochronologia i datowanie skał

W porównaniu z długością naszego życia czas trwania wielu procesów zachodzących w przyrodzie wydaje się trudny bądź wręcz niemożliwy do wyobrażenia. W szczególności dotyczy to zjawisk geologicznych. Dobrym przykładem tego są próby określenia wiek Ziemi.

Pierwsze szacowania wieku naszej planety czyniono na podstawie źródeł biblijnych. W średniowieczu powszechnie uznawano, że Wszechświat został stworzony 6 tys. lat temu. Dopiero na początku renesansu, gdy nauką zaczęli zajmować się ludzie świeccy, szybko okazało się, że fakty naukowe pozostają w rażącej sprzeczności z popieraną przez Kościół doktryną dotyczącą wieku Ziemi. Źródłem wątpliwości były obserwacje geologiczne i rodząca się fizyka. Pomimo to Kościół nie rezygnował ze swego stanowiska. Żyjący na przełomie

¹ Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej.

XVI i XVII wieku arcybiskup Armagh i prymas Irlandii James Usseher wykazał ogromną odwagę, ogłaszając publicznie, że świat zaczął się dokładnie w południe 23 października 4004 roku p.n.e. Wynikało to z jego własnych obliczeń opartych na tekście Starego Testamentu. Siła autorytetu Usshera była tak znaczna, że przez 200 lat nikt nie ośmielił się otwarcie poddać w wątpliwość tego twierdzenia. Dopiero w 1841 roku angielski geolog Charles Lyell ogłosił obowiązujący do dziś podział dziejów Ziemi na ery i epoki geologiczne, podkreślając przy tym znaczną długość czasu geologicznego (Pieńkowski, 1998). Dalszy rozwój nauki pozwolił na wyodrębnienie nowej dziedziny zwanej geochronologią, która zajmuje się wyznaczaniem czasu oraz datowaniem zjawisk i procesów, które miały miejsce w odległej historii naszej planety. W geochronologii możemy wydzielić (Eicher, 1979):

1. Geochronologię względną – określa ona wiek skał w czasie oraz okres trwania zjawisk geologicznych według następstwa występowania warstw, albo względem tych warstw, które przyjęto za wzorcowe. Geochronologia względna posługuje się przede wszystkim metodą paleontologiczną. Dzieli ona dzieje naszej planety na jednostki czasu (eony, ery, okresy, epoki, wieki), charakteryzuje ją występowanie identycznych grup, rodzajów i gatunków zwierząt. Wiek skał i skamieniałości można określić posługując się:

- Metodą przyrostów rocznych w pniach drzew – można zbadać przeszłość do około 3 000 lat (dendrochronologia),
- Metodą warstwową – polega ona na liczeniu rocznych warstw iłów warstwowych; na przemian jaśniejszych w lecie i ciemniejszych w zimie, które odłożyły się w jeziorach położonych blisko czwartorzędowych lodowców – można zbadać przeszłość do około 15 000 lat (chronologia warwowa)

2. Geochronologią bezwzględną – określa ona w latach wiek skał, a tym samym pozwala ustalić skalę chronologiczną dla wydarzeń geologicznych. Wykorzystuje ona najczęściej metody izotopowe oparte na rozkładzie promieniotwórczym radionuklidów zawartych w skałach i skamielinach (geochronologia izotopowa). Można przy ich pomocy badać chronologie zjawisk zachodzących na Ziemi.

2. Geochronologia izotopowa

Datowanie izotopowe skał prowadzi się od ponad stu lat wraz z odkryciem pod koniec XIX wieku promieniotwórczości. Fizyk Ernest Ru-

therford stwierdził, że zjawisko radioaktywności można zastosować do oznaczania wieku bezwzględnego skał. Początkowo do pomiarów radioaktywności skał i skamielin posługiwano się prostymi licznikami promieniowania, potem nastąpiła era spektrometrów mas, które wykorzystuje się do chwili obecnej. Zastosowanie nowych technik pomiarowych: spektrometrii alfa i beta daje obecnie możliwość dokładnego oznaczania aktywności pierwiastków α i β promieniotwórczych do datowania w geochronologii izotopowej, po ich uprzednim wyodrębnieniu z analizowanych próbek skał, skamielin i szczątków organicznych.

Wykorzystywane obecnie metody radioizotopowe można podzielić na 4 grupy (Polański, 1979; Skwarzec, 2002):

1. Metody wykorzystujące zanik izotopu radioaktywnego zgodnie z prawem rozpadu promieniotwórczego

$$A_t = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

gdzie:

A_0 - aktywność izotopu promieniotwórczego w chwili $t=0$

A_t - aktywność izotopu promieniotwórczego pozostała po upływie czasu t

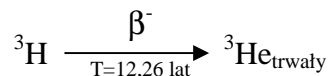
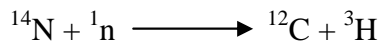
λ - stała przemiany promieniotwórczej ($\lambda=0.693/T$)

Szukany czas obliczamy ze wzoru

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A_0}{A_t}$$

W tej grupie metod znajdują się:

metoda trytowa – stosowana jest do określania wieku wody, odciętej od możliwości wymiany z innymi zbiornikami wód oraz z parą wodną atmosfery. Powstający w stratosferze tryt ^3H



utlenia się do HTO i wchodzi do obiegu w organizmach w cyklu wodnym oraz gromadzi się w zbiornikach wody (wodach powierzchniowych, gruntowych, lodzie). Tryt w wodzie (HTO) znajduje się w równowadze z

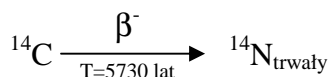
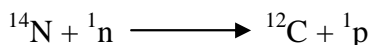
trytem w atmosferze. W momencie utraty kontaktu z atmosferą zmniejsza się zawartość ^3H w wodzie na skutek rozpadu promieniotwórczego β^- . Wody w głębi mórz zawierają mniej trytu niż wody powierzchniowe. Dlatego metodę tę stosuje się do badań cyrkulacji wód w oceanach. Okres przechowywania wody w zamkniętym pojemniku można określić, mierząc w niej zawartość trytu. Metodą tą oznacza się wiek wód podziemnych, ale także można nią oznaczać np. wiek win zamkniętych w szczelnych butelkach. Niestety od 1954 roku znaczne ilości trytu zostały wytworzone w atmosferze w wyniku prób jądrowych (głównie termojądrowych), co znacznie utrudnia interpretację wyników. Obecnie ilość ^3H jest nadal większa niż sprzed 1954 roku i dopiero za około 50 lat spadnie ona do poziomu aktywności sprzed wybuchów jądrowych. Z tego też powodu metodę trytową można stosować do oznaczania wielu lodowców w głębszych warstwach, gdzie wpływ wybuchów jądrowych można zaniedbać. Stosowanie metody wymaga bardzo dokładnego określenia zawartości ^3H w próbce. Tryt oznacza się bezpośrednio w licznikach beta po wstępnym zateżaniu w wielogodzinnej elektrolizie, wykorzystując fakt, że podczas elektrolizy łatwiej następuje rozkład H_2O , co powoduje wzbogacenie wody w HTO. Innym sposobem jest oznaczanie powstającego produktu rozpadu ^3He (trwały) w spektrometrze mas. Metoda ta ma zastosowanie do określania wieku w granicach od 1 roku do 80 lat. Oznaczenie wieku w metodzie trytovej oblicza się w oparciu o wzór:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{N_0}{N_t} = 17,7 \ln \frac{\text{zawartość } ^3\text{H w wodach powierzchniowych przed 1954 r.}}{\text{obecna zawartość } ^3\text{H w wodzie podziemnej}} \text{ [lat]}$$

gdzie:

$$\lambda - \text{stała rozpadu } ^3\text{H} \left(\lambda = \frac{\ln 2}{T} = \frac{0,693}{12,26 \text{ lat}} \right)$$

metoda radiowęglą ^{14}C (zegar archeologiczny) – izotop węgla ^{14}C tworzy się w przyrodzie wskutek oddziaływania neutronów pochodzących z promieniowania kosmicznego na azot w atmosferze.



W przyrodzie znajdują się około 63 tony ^{14}C (głównie w postaci $^{14}\text{CO}_2$). $^{14}\text{CO}_2$ wchodzi w obieg ditlenku węgla w przyrodzie i zachowuje się podobnie jak naturalny $^{12}\text{CO}_2$. Metodę oznaczania wieku materiałów biologicznych za pomocą radiowęgla opracował Willard Frank Libby, za którą w 1960 roku otrzymał Nagrodę Nobla (Arnold i Libby, 1949). Naturalny węgiel zawierający promieniotwórczy izotop ^{14}C ulega asymilacji przez rośliny w postaci CO_2 . Następnie poprzez pożywienie dostaje się do organizmu zwierząt i człowieka w stałych proporcjach (stosunek $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ w atmosferze i organizmach żywych wynosi 10^{-12}). Z chwilą obumarcia organizmu nie ma wymiany węgla z powietrzem, a aktywność ^{14}C w obumarłych szczątkach organizmu ulega zmniejszeniu na skutek rozpadu promieniotwórczego. Wiek szczątków organicznych określa się na podstawie znajomości pierwotnego stężenia ^{14}C w organizmie, zmierzonej jego aktywności w szczątkach oraz okresu półtrwania ^{14}C ($T=5730$ lat). Metoda radiowęgla ^{14}C opiera się na założeniu stałości intensywności promieniowania kosmicznego, braku antropogenicznych źródeł dopływu ^{14}C do atmosfery, oraz stałości stosunku izotopowego $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 10^{-12}$. Metoda radiowęgla może być stosowana do określania szczątków w granicach od 200 do 50 000 lat, a błąd wynosi od 10 do 100 lat. Błędy oznaczenia wieku metodą ^{14}C można ograniczyć przez kalibrację wykorzystując zjawisko równomiernego przyrostu słoju w drzewach (dendrochronologia). Dzięki tej metodzie określono wiek malowideł w grotach Francji i Hiszpanii, co pozwoliło na określenie czasu wyparcia w Europie człowieka neandertalskiego przez człowieka współczesnego na 40 000-50 000 lat. Metodą tą rozstrzygnięto wiele sporów. Na przykład utrzymać, że część kontynentu północno-amerykańskiego 35 000 lat temu pokryła czapa lodowa. Datowanie szczątków drzew i torfu metodą ^{14}C wykazało, że pokrywa istniała w tej części jeszcze 11 000 lat temu. Znalezione w jaskini w stanie Oregon (USA) sandały miały około 9 000 lat, co wskazywało, że wkrótce po ustąpieniu lodowca ziemie te były zamieszkiwane przez ludy o stosunkowo wysokim stopniu rozwoju. Analiza węgla nieorganicznego w kościach mamutów zabitych przez myśliwych z Arizony wykazała wiek 11 200 lat. Zagadką był wiek znalezionych w pobliżu Morza Martwego zwojów pergaminu: datowanie metodą ^{14}C wykazało, że mają one 1900 lat. Metodą radiowęgla można obliczyć czas wymarcia niektórych organizmów, na przykład leniwca (kręgowiec) na 10 000 lat. Posłużyła ona w roku 1988 do

określenia daty całunu turyńskiego, którego wiek określono na lata 1260-1390. Wynik ten jest przez część badaczy podważany ponieważ ponad połowa włókien wziętych do datowania nie była oryginalna, lecz znacznie późniejsza niż reszta tkaniny (pochodziła z naprawy całunu).

Metoda datowania radiowęglem ma pewne ograniczenia. Założenie o niezmienności zawartości ^{14}C w atmosferze, czyli o stałości promieniowania kosmicznego w ciągu wielu tysięcy lat, nie jest ściśle spełnione. Natężenie promieniowania kosmicznego w ciągu paru tysięcy lat zmieniało się o kilka procent, co związane jest z okresami ocieplania lub oziębiania Ziemi. Dokładność oznaczenia jest także ograniczona faktem występowania efektów izotopowych, ponieważ kinetyka procesów metabolicznych jest nieco różna w wypadku ^{12}C i ^{14}C . Ponadto w ostatnich 50-ciu latach na skutek wybuchów jądrowych stężenie ^{14}C w atmosferze wzrosło, z drugiej strony ciągle rośnie emisja CO_2 wskutek spalania paliw, które nie zawierają radioaktywnego węgla ^{14}C . Następuje więc „rozcieńczenie” stężenia ^{14}C w atmosferze, co prowadzi do zafałszowania otrzymanych wyników znalezisk czy szczątków organicznych (efekt Suessa). Biorąc pod uwagę oba te aspekty, wiek szczątków w metodzie radiowęgla ^{14}C oblicza się ze wzoru:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{0,95 (A_{ww} - A_{sr})}{A_{wp} - A_{wl}} = 8268,4 \cdot \ln \frac{0,95 (A_{ww} - A_{sr})}{A_{wp} - A_{wl}} [\text{lat}]$$

gdzie:

λ - stała rozpadu ^3H ($\lambda = \frac{\ln 2}{T} = \frac{0,693}{5730 \text{ lat}}$)

A_{ww} - aktywność właściwa β^- wzorca (kwas szczawiowy)

A_{sr} - średnia aktywność tła licznika, wyznaczona dla dłuższego okresu

A_{wp} - aktywność właściwa β^- próbki

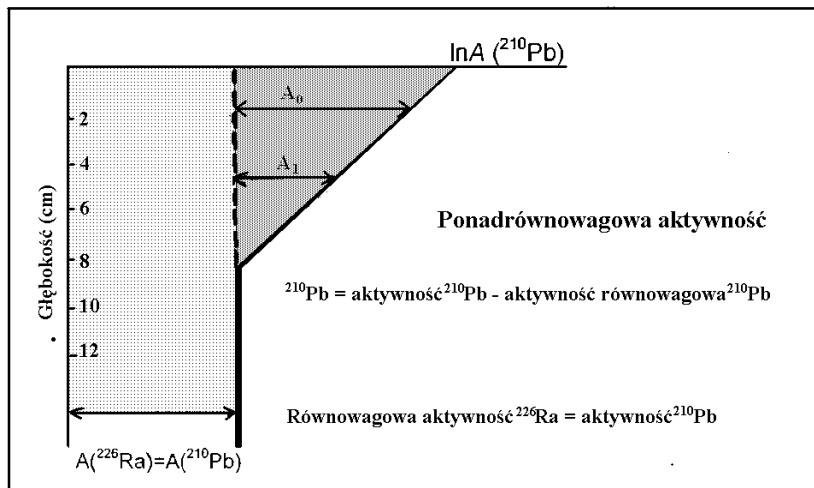
A_{wl} - aktywność tła licznika w chwili oznaczania próbki

0,95 - stosunek początkowej aktywności właściwej β^- węgla do aktywności właściwej wzorca (kwas szczawiowy)

metoda radioołowiu ^{210}Pb – służy do określenia wieku osadów dennych i obliczenia tempa sedymentacji w akwenach morskich i słodkowodnych. W osadach odizolowanych od wpływów zewnętrznych równowaga aktywności ^{210}Pb ($T = 22,3 \text{ lat}$) z długożyjącym prekursorem, z szeregu uranoworadowego, radem ^{226}Ra ($T = 1620 \text{ lat}$) ustala się po około 200 latach (Robins 1978; Chanton i in. 1983). Osady, które powstały ze środowiska se-

dymencyjnego później zawierają zwykle nadmiar ^{210}Pb w stosunku do zawartego w wodzie ^{226}Ra . Pomiar stosunku ponadrównowagowej aktywności ^{210}Pb w sąsiadujących warstwach osadu pozwala na obliczenie szybkości, z jaką przyrastały. Natomiast aktywność ^{210}Pb na dowolnej głębokości rdzenia w stosunku do jego aktywności w warstwie powierzchniowej jest miarą wieku.

Na rys. 1 zaprezentowano rozkład stężenia ^{210}Pb w osadzie morskim. Ponadrównowagową aktywność ^{210}Pb określa się jako różnicę aktywności w dowolnym segmencie osadu pomniejszoną o aktywność równowagową.



Rys. 1. Zmiany zawartości ^{210}Pb z głębokością rdzenia osadu morskogo.

W metodzie radioołówu ^{210}Pb wiek segmentu osadu oblicza się ze wzoru:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A_0}{A_1} = 32,12 \cdot \ln \frac{\text{ponadrównowagowa aktywność } ^{210}\text{Pb w segmencie górnym}}{\text{ponadrównowagowa aktywność } ^{210}\text{Pb w segmencie dolnym}} \text{ [lat]}$$

gdzie:

A_0 – ponadrównowagowa aktywność ^{210}Pb w segmencie górnym osadu,

A_1 – ponadrównowagowa aktywność w segmencie dolnym osadu,

λ - stała rozpadu ^{210}Pb ($\lambda = \frac{\ln 2}{T} = \frac{0,693}{22,26 \text{ lat}}$).

Posługując się modelem matematycznym zaproponowanym przez Carpentera i innych (1985), charakteryzującym akweny o jednostajnej

sedymencji i nieznacznym mieszaniu powierzchniowych warstw osadów, można obliczyć stałą szybkości sedymencji R:

$$R = \frac{\text{przyrost grubości osadu [mm]}}{\text{wiek osadu [lata]}}$$

Dzięki tej metodzie obliczono wartości szybkości sedymencji dla większości akwenów morskich, zwłaszcza tam, gdzie tempo przyrastania osadów jest stosunkowo duże (od 1 do 3 mm na rok) (Skwarzec, 2002). Może być ona stosowana również do obliczania szybkości sedymencji suchego opadu atmosferycznego na powierzchni gleby.

2. Metody wykorzystujące nagromadzenie się radiogenicznego izotopu w trakcie przemian promieniotwórczych

W tej grupie metod szukany czas obliczamy ze wzoru

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(1 + \frac{N_k}{N_t} \right)$$

gdzie:

N_k - aktywność izotopu promieniotwórczego pozostała po upływie czasu t

N_t - aktywność izotopu radiogenicznego powstała po upływie czasu t .

Najważniejszymi metodami w tej grupie są:

metoda ołowiowa – występujący na Ziemi ołów składa się z ołowiu zwyczajnego (izotop ^{204}Pb) oraz ołowiu radiogenicznego (izotopy ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb). Izotop ^{204}Pb jest zaledwie 1,6%. Pozostałe izotopy ołowiu są końcowymi produktami rozpadów: $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ (24,1%), $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$ (22,6%) i $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$ (52,3%). Metoda ołowiowa została zaprezentowana już w 1907 roku przez B. Boltwooda, ale jej udoskonalenie podał w 1956 roku W. Weserull. Z metody ołowiowej można korzystać przy założeniu jednakowego składu izotopowego ołowiu pierwotnego dla całej skały, przebadania wielu próbek pobranych z różnych miejsc skały, ze względu na to, że stosunki zawartości ołowiu do uranu i toru nie są jednakowe w całej masie skały oraz nie zachodzenia procesu dopływu lub odprowadzania macierzystych pierwiastków promieniotwórczych a także produktów ich rozpadu w czasie istnienia skały (skała stanowi układ zamknięty). Do określenia wieku minerałów, wykorzystuje się zawartości naturalnych izotopów uranu ^{238}U i ^{235}U oraz toru ^{232}Th w stosunku do ilości

radiogenicznego ołowiu ^{206}Pb , ^{207}Pb i ^{208}Pb . Ponieważ w naturalnym uranie izotopy ^{238}U i ^{235}U ulegają rozpadowi z różną szybkością, wiek skał ustala się ze stosunku radiogenicznych izotopów $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Dla minerałów starszych niż 500 mln lat stosunek $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ można oznaczyć w spektrometrze mas. Minerale bogate w uran i tor zawierają głównie ołów radiogeniczny (^{206}Pb , ^{207}Pb i ^{208}Pb , natomiast w minerałach bogatych w ołów, a ubogich w uran i tor przeważa ołów zwyczajny ^{204}Pb nie pochodzący z przemian promieniotwórczych. Z kolei skały o małym wieku zawierają więcej ołowiu zwyczajnego (^{204}Pb), gdyż ołów radiogeniczny (^{206}Pb , ^{207}Pb i ^{208}Pb) nie zdążył w nich narosnąć z rozpadu ^{238}U , ^{235}U i ^{232}Th .

Jeżeli w badanym mineralu nie występuje ^{204}Pb , to ołów znajdujący się w badanej próbce jest wyłącznie pochodzenia radiogenicznego. Analiza zawartości ^{238}U i ^{206}Pb pozwala określić wiek minerału z zależności:

$$t = \frac{1}{\lambda_{^{238}\text{U}}} \left(1 + \frac{N_{^{206}\text{Pb}}}{N_{^{238}\text{U}}} \right)$$

gdzie:

$\lambda_{^{238}\text{U}}$ - stała rozpadu ^{238}U

$N_{^{206}\text{Pb}}$ i $N_{^{238}\text{U}}$ - liczba atomów ^{206}Pb i ^{238}U

Ponieważ stałe szybkości rozpadu promieniotwórczego izotopów ^{238}U i ^{235}U są różne (odpowiednio $1,55 \cdot 10^{-10} \text{ lat}^{-1}$ i $9,84 \cdot 10^{-10} \text{ lat}^{-1}$), stosunek stężeń ich końcowych produktów rozpadu, tj. ^{206}Pb i ^{207}Pb , który rośnie z wiekiem minerału, może być także użyty do oznaczenia wieku (Sobkowski i Jelińska-Kazimierczuk, 2006):

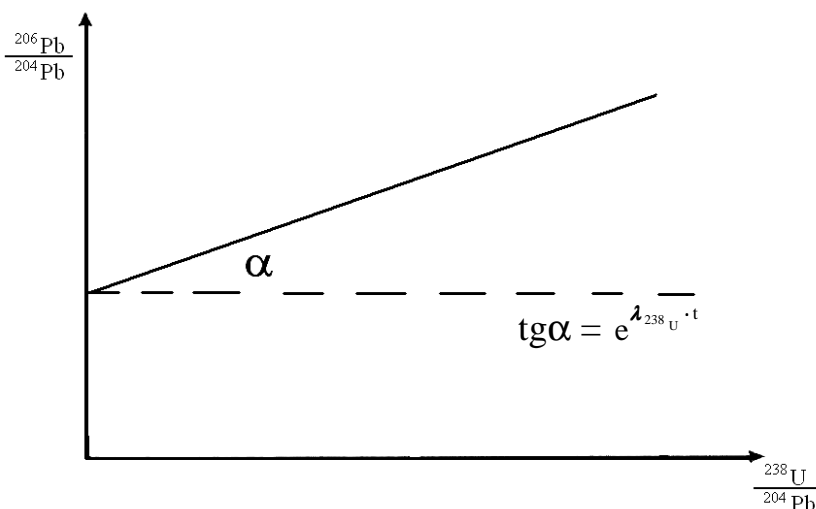
$$\frac{N_{^{206}\text{Pb}}}{N_{^{207}\text{Pb}}} = \frac{1}{138} \cdot \frac{e^{\lambda_{^{235}\text{U}} \cdot t} - 1}{e^{\lambda_{^{238}\text{U}} \cdot t} - 1}$$

Współczynnik 1/138 wynika z proporcji izotopów $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ występujących w przyrodzie. Stosunek stężeń $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ oznacza się w spektrometrze mas. Opisaną metodą można określić wiek minerałów uranowych i torowych równy $2,6 \cdot 10^9$ lat. Analiza składu izotopowego meteorytów pozwoliła ustalić ich wiek na $(4,55 \pm 0,07) \cdot 10^9$ lat. Podobne zależności można również otrzymać dla par ^{235}U - ^{207}Pb oraz ^{232}Th - ^{208}Pb .

Z kolei do obliczenia wieku minerałów bogatych w ołów i skał młodych wykorzystuje się znajomość stosunku ołowiu zwyczajnego do ołowiu radiogenicznego ($^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{204}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{204}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$).

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t \cdot (e^{\lambda_{238\text{U}} \cdot t} - 1)$$

Czas t oraz skład izotopowy domieszek ołowiu oblicza się metodą graficzną, sporządzając wykres (rys. 2)



Rys. 2. Wykres zależności wartości stosunków izotopowych $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ i $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$

Szukany wiek minerału obliczamy z zależności

$$t = \frac{1}{\lambda_{238\text{U}}} \cdot \ln(1 + \text{tg}\alpha)$$

Metodą ołowiową określono wiek Ziemi na 4,6 mld lat. Jej rozbieżności związane są ze zmianami chemicznymi uranu i ołowiu w próbkach oraz z zachwianiem równowagi promieniotwórczej w minerałach, ze względu na ucieczkę gazowego radonu.

Odmiana metody ołowiowej oparta na analizie składu promieniotwórczych izotopów radu ^{226}Ra oraz ołowiu ^{210}Pb (zawartych w szeregu

uranowo-radowym) w farbach malarskich znalazła zastosowanie do określenia wieku obrazów. Badanie stosunku $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Pb}$ w farbie zwa-nej bielą ołowianą pozwala określić jej wiek, a zatem odróżnić dzieła autentyczne od późniejszych falsyfikatów. Biel ołowiana będąca pig-mentem otrzymanym z węgla ołowiu zawiera domieszkę ^{226}Ra , który ma okres półtrwania 1620 lat i w wyniku kolejnych przemian jądro-nych daje promieniotwórczy ^{210}Pb o okresie półtrwania 22,3 lat. Stosu-nek izotopowy $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Pb}$ w starych farbach jest większy niż w farbie sporządzonej współcześnie (w świeżej farbie jest więcej ^{210}Pb niż w starej). Metodę tę zastosowano do rozpoznania falsyfikatów starych olejnych obrazów malarzy holenderskich.

metoda potasowo-argonowa – stosowana jest do określenia wieku ska-łotwórczych minerałów potasu, skałeni potasowych i łuszczaków (np. bazalty dna morskiego). Zasięg tej metody wynosi kilka mld lat. Można za jej pomocą określić również wiek Ziemi. Wykorzystuje się w niej znajomość ilości tworzonego gazowego ^{40}Ar powstającego z ^{40}K w wyniku wychwytu elektronu (wychwyt K z wydajnością 10,7%) i emi-sję cząstek β^- (powstaje ^{40}Ca z wydajnością 89,3%) oraz zawartość samego ^{40}K w mineralu. Praktycznie cały argon w powietrzu atmosferycznym (99,6%) jest produktem rozpadu ^{40}K . Wiek minerałów oblicza się na podstawie równania:

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left(1 + \frac{\lambda}{\lambda_K} \cdot \frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{40}\text{K}} \right)$$

gdzie:

$\lambda = \lambda_K + \lambda_{\beta^-}$ (stała przemiany K i β^-) (dla przemiany K wynosi $0,584 \cdot 10^{-10} \text{ lat}^{-1}$, a dla $\beta^- = 4,72 \cdot 10^{-10} \text{ lat}^{-1}$)

^{40}Ar - ilość radiogenicznego argonu

^{40}K - ilość promieniotwórczego potasu

Dla minerałów młodych (trzeciorzędowych i czwartorzędowych) do obliczenia ich wieku można stosować uproszczony wzór:

$$t = \frac{1}{\lambda_K} \cdot \frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{40}\text{K}}$$

Metoda ta może być również stosowana do określania wieku meteory-tów lub innego rodzaju materiału kosmicznego. Do tego celu wykorzy-

stuje się zmienność składu izotopowego argonu atmosferycznego i argonu kosmicznego. Argon atmosferyczny w 99,6% składa się z izotopu ^{40}Ar , natomiast argon kosmiczny to przede wszystkim izotop ^{36}Ar (85,5%) oraz ^{38}Ar (14,1%).

Błędy metody potasowo-argonowej mogą być spowodowane ucieczką argonu z analizowanego minerału.

W metodzie potasowo-argonowej można wyznaczyć wiek skał pod warunkiem, że w momencie tworzenia skały nie nastąpiła absorpcja argonu atmosferycznego (skała jako układ zamknięty), w czasie istnienia skały nie nastąpiła ucieczka gromadzącego się argonu oraz podczas badania uzyskano całkowite wydzielenie argonu z próbki.

metoda rubidowo-strontowa – służy ona przede wszystkim do określenia wieku łuszczków skał magmowych oraz meteorytów kamiennych i metalicznych jak również skał księżycowych. Podstawą tej metody jest reakcja rozpadu β^- promieniotwórczego izotopu rubidu ^{87}Rb ($T=4,8 \cdot 10^{10}$ lat), w wyniku której powstaje radiogeniczny stront ^{87}Sr . W naturalnym rubidzie znajduje się 22,83% izotopu ^{87}Rb , natomiast w stronczie naturalnym 6,96% stanowi izotop ^{87}Sr . Stosuje się tu tzw. metodę izochronową (graficzna), w której nuklidem odniesienia jest trwały, niepromieniotwórczy izotop ^{86}Sr , którego zawartość w naturalnym stronczie wynosi 9,75% (Borówka, 1996). Określenie wieku polega na wyznaczeniu metodą spektrometrii mas stosunku izotopowego $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ oraz $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$. Nachylenie prostoliniowej zależności $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ od $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ pozwala na obliczenie wieku z równania:

$$t = \frac{1}{\lambda_{^{87}\text{Rb}}} \ln \left(1 + \frac{N_{^{87}\text{Sr}} / N_{^{86}\text{Sr}}}{N_{^{87}\text{Rb}} / N_{^{86}\text{Sr}}} \right)$$

metoda helowa – w szeregu promieniotwórczym uranowo-radowym zaczynającym się od ^{238}U i kończącym na ^{206}Pb następuje 8 przemian α , a więc podczas jednego rozpadu ^{238}U do ^{206}Pb tworzy się 8 atomów helu. Uwzględniając prawo rozpadu promieniotwórczego oraz wartość stałej rozpadu ^{238}U ($\lambda = 1,55 \cdot 10^{-10} \text{ lat}^{-1}$), otrzymuje się:

$$t = \frac{1}{\lambda_{^{238}\text{U}}} \ln \left(1 + \frac{N_{\text{He}}}{8N_{^{238}\text{U}}} \right)$$

Wiek próbki można określić z oznaczonej zawartości helu i ^{238}U . Niedokładność oznaczenia wynika z faktu, że minerały zawierają oprócz ^{238}U niewielkie ilości ^{235}U i ^{232}Th , które także rozpadają się do helu. Ponadto możliwa jest ucieczka helu z minerału wskutek dyfuzji, dlatego też metodą helową uzyskuje się dolną granicę wieku minerałów (Sobkowski i Jelińska-Kazimierczuk, 2006).

3. Metody wykorzystujące różnice między stałymi przemian promieniotwórczych dwu istniejących izotopów z upływem czasu

Metody te, chociaż nie tak powszechne jak metody omówione powyżej, znalazły jednak w kilku przypadkach, zwłaszcza w odniesieniu do środowiska morskiego, zastosowanie do określenia wieku skamielin oraz osadów (Borówka, 1996; Skwarzec, 2002).

metoda radowo-jonowa – opiera się ona na różnicy rozpuszczalności związków uranu i toru w wodzie morskiej i oddzieleniu ^{230}Th od ^{238}U oraz przejściu toru do osadu morskiego. Ilość ^{230}Th maleje w osadzie zgodnie z zależnością:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

gdzie:

C_0 - zawartość ^{230}Th w świeżo wytraconej warstwie osadu,

C_t - zawartość ^{230}Th w warstwie osadu powstałej t lat temu,

λ - stała przemiany promieniotwórczej ^{230}Th .

Zawartość ^{230}Th w osadzie określa się pośrednio przez pomiar aktywności ^{226}Ra , przy założeniu, że między ^{226}Ra i ^{230}Th istnieje w osadzie stan równowagi promieniotwórczej. Zasięg tej metody wynosi około 20 000 lat.

metoda stosunku $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ – wykorzystuje ona odstępstwo od równowagi promieniotwórczej w szeregu torowym pomiędzy izotopami toru ^{228}Th i ^{232}Th . Izotopy te różnią się znacznie wartościami okresu półrozpadu: $T = 1,9$ lat dla ^{228}Th oraz $T = 1,4 \cdot 10^{10}$ lat dla ^{232}Th . W osadach o szybkim tempie sedymentacji (do kilku cm na rok) spadek wartości stosunku $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ w profilach osadu służy do obliczenia szybkości sedymentacji. Metoda ta jest szczególnie przydatna dla osadów środowisk redukcyjnych, ale jej zasięg jest krótki i wynosi około 10 lat.

metoda jonowo-torowa – oparta jest na zmianie wartości stosunku aktywności pomiędzy izotopami toru ^{230}Th i ^{232}Th . W świeżych osadach morskich wartość stosunku aktywności $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ jest taka sama jak w wodzie. Z biegiem lat stosunek ten będzie malał, gdyż izotopy te różnią się znacznie wartościami okresów półrozpadu: $T = 7,6 \cdot 10^4$ lat dla ^{230}Th oraz dla ^{232}Th $T = 1,4 \cdot 10^{10}$ lat). Jej zasięg wynosi około 400 000 lat.

Pomiar wieku osadu oblicza się na podstawie zmiany wartości stosunku $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$.

$$R_t = R_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

natomiast

$$R_0 = \frac{I_0 - I_{0u}}{\text{Th}_0}$$

gdzie:

I_0 – ilość ^{230}Th , która przeszła z wody do osadu,

Th_0 – ilość ^{232}Th , która przeszła z wody do osadu,

I_{0u} – ilość ^{230}Th pochodząca z uranu ^{238}U obecnego w osadzie,

R_t – zmiana stosunku aktywności $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ po czasie t ,

λ – stała przemiany promieniotwórczej ^{230}Th .

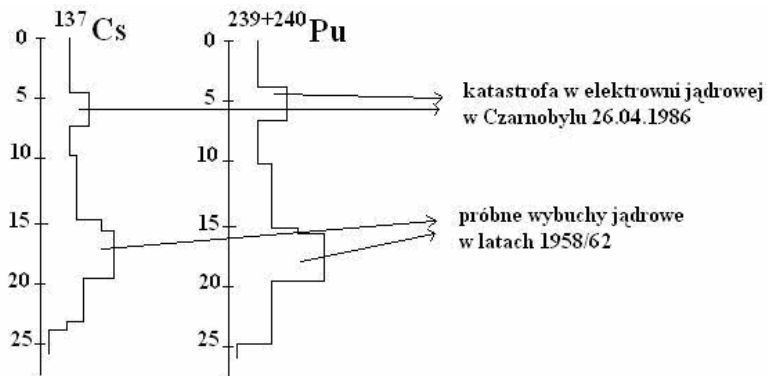
metoda stosunku $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ – wykorzystuje się w niej zmianę wartości stosunku aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ w środowisku pozbawionym dopływem uranu. Wartość tego stosunku maleje z czasem ponieważ izotop ^{238}U posiada znacznie dłuższy okres półtrwania ($T=4,5 \cdot 10^9$ lat) niż izotop ^{234}U ($T=2,5 \cdot 10^5$ lat). Wartość stosunku $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ w chwili obecnej dla systemu oceanicznego wynosi około $1,14 \pm 0,03$ (Ku i in., 1977) a dla Morza Bałtyckiego $1,18 \pm 0,02$ (Skwarzec, 1995) i przeszłości była wyższa. Dzięki tej metodzie oszacowano wiek koralu morskich na 140 000 lat.

metoda stosunku $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ i $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ – służy ona do określenia węglanowych skamieniałości w węglanach pochodzenia biogenicznego i wykorzystuje nagromadzenie w nich ^{230}Th i ^{231}Pa . Do węglanowych części morskich organizmów (korale i mięczaki) dostaje się wyłącznie uran ^{238}U i ^{235}U bez toru ^{232}Th i protaktynu ^{231}Pa , które ulegają wytraceniu z wody morskiej. Wartości stosunków aktywności $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ i

$^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ są funkcją czasu, jaki upływa od chwili wytracenia się uranu w węglanie, co pozwala na określenie wieku skamieniałości. Zasięg tej metody wynosi około 200 000 lat.

4. Metody pośrednie

Oparte są na pomiarze aktywności w glebach, osadach jeziornych i morskich sztucznych radionuklidów, które zostały wprowadzone do środowiska morskiego w ciągu ostatnich 60 lat. Głównie pomiary aktywności cezu ^{137}Cs oraz plutonu $^{239+240}\text{Pu}$ znalazły zastosowanie do określenia tempa sedymentacji współczesnych osadów morskich. Pocięte na segmenty rdzenie osadów poddane są analizie radiochemicznej na zawartość ^{137}Cs oraz $^{239+240}\text{Pu}$. Najwyższe stężenia wymienionych radionuklidów w rdzeniu osadu są związane z ich emisją do środowiska przyrodniczego w wyniku intensywnych testów jądrowych przeprowadzanych w atmosferze na przełomie 1958/59 oraz 1961/62 roku oraz w trakcie wybuchu w elektrowni jądrowej w Czarnobylu w dniu 26.04.1986 roku (rys.3). Osady morskie, które powstały po tym okresie zawierają znacznie wyższe stężenia ^{137}Cs oraz $^{239+240}\text{Pu}$. Ze względu na większą rozpuszczalność radiocezu w stosunku do plutonu i możliwość jego przejścia do wody interstycjalnej (porowej), radionuklid ten wykazuje większą ruchliwość w osadzie niż $^{239+240}\text{Pu}$, który wiąże się głównie ze strukturami mineralnymi osadu (tlenki oraz węglany). Zatem określenie tempa sedymentacji na podstawie pomiaru plutonu jest bardziej dokładne niż w oparciu o oznaczenia aktywności radiocezu.



Rys. 3. Zmiany aktywności ^{137}Cs oraz $^{239+240}\text{Pu}$ w głąb rdzenia osadu morskiego

Literatura

1. Arnold J.R., Libby W.F., *Age determinations by radiocarbon content: checks with sample of known age*, Science, 110, 678-680, 1949.
2. Borówka R.K., *Ewolucja Ziemi*, [w:] Wielka Encyklopedia Geografii Świata, tom 3, Wydawnictwo Kurpisz, Poznań, 1996.
3. Chanton J.P., Martens C.S., Kipphut G.W., 1983, *Lead-210 sediment geochronology in a changing coastal environment*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 47, 1791-1804.
4. Carpenter R., Peterson M.L., Bennett J.T., 1985, *²¹⁰Pb-derived sediment accumulation and mixing rates for the Greater Puget Sound Region*, Marine Geology, 64, 291-312.
5. Eicher D.I., *Czas geologiczny*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1979.
6. Ku T.L., Knauss K.G., Mathieu G.G., 1977, *Uranium in open ocean: concentration and isotopic composition*, Deep-Sea Res., 24, 1005-1017.
7. Pieńkowski A., *Wiek Ziemi*, Wiedza i Życie, 4, 1998.
8. Polański A., *Geochemia izotopów*, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa, 1979.
9. Robins J., 1978, *Geochemical and geophysical applications of radioactive lead*, [w:] *The biogeochemistry and lead in the environment*, J. Nroagi (ed), Elsevier, Amsterdam, 285-293.
10. Skwarzec B., 1995, *Polon, uran i pluton w ekosystemie południowego Bałtyku*, Rozprawy i monografie, 6, Instytut Oceanologii PAN, Sopot.
11. Skwarzec B., 2002, *Radiochemia środowiska i ochrona radiologiczna*, Wydawnictwo DJ s.c., Gdańsk.
12. Sobkowski J., Jelińska-Kazimierczuk M., *Chemia jądrowa*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 2006.