

Järvisedimenttien iänmääritys
lyijyajoituksella
Pro Gradu

Mikko Koikkalainen
8. lokakuuta 2013



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO
FYSIIKAN LAITOS

Ohjaaja: Ari Jokinen

Esipuhe

Päädyin kirjoittamaan graduani ydinfysiikasta lopulta hieman sattumalta, sillä valitsin kurssin Ydinfysiikka I valinnaiseksi, pääasiassa ajatuksella ”kiva tietää”. Kurssin edetessä mielenkiinto aiheeseen kuitenkin kasvoi koko ajan ja kun kurssin luennoitsija Ari Jokinen eräällä luennolla mainosti muutamaa mielenkiintoiselta kuulostavaa gradun aihetta, päätin kysyä niistä häneltä hieman tarkemmin.

Alunperin aihe lyijyjajoituksesta sedimenttikerrosten iänmäärittämiseen lähti Helsingin yliopiston ajoituslaboratoriosta. Lisämausteensa siihen toi Bio- ja ympäristötieteiden laitoksella väitöskirjaansa kirjoittanut Heli Ratia, joka toivoi lyijyjajoituksen antavan lisää informaatiota myös hänen työhönsä. Häneltä sain konkreettisia sedimenttinäytteitä tutkielmaani varten, joten siitä ei tullut pelkästään teoreettista tarkastelua, vaan erittäin mielenkiintoinen kokonaisuus suhteellisen vähän tutkitusta aiheesta.

Itse tutkielman mittaaminen ja kirjoittaminen sujuivat, pieniä mutkia ja ylämäkiä lukuunottamatta, oikein mallikkaasti. Tästä kiitokset ohjaajalleni, professori Ari Jokiselle, jolta sain asiallista ja innostavaa ohjausta läpi koko prosessin. Haluaisin kiittää myös IGISOLin vanhemmista tutkijoista Anu Kankaista, Sami Rinta-Antilaa ja Veli Kolhista, joilta sain suurta apua germanium-ilmaisimiin ja koko mittauslaitteistooni liittyen.

Tutkielmani mittaukset kesti yhteensä kolmisen kuukautta ja lähes koko tämän ajan ilmaisin piti pitää kylmänä täyttämällä sen nestetyyppisäiliötä. Suuret kiitokset kaikille niille, jotka täyttivät ilmaisinta silloin kun en itse ollut Jyväskylässä. Erityiskiitokset myös perheelleni niin henkisestä kuin taloudellisestakin tuesta, joita olen heiltä saanut läpi koko opintojeni.

Lisäksi haluaisin yleisesti kiittää kaikkia niitä, jotka syksystä 2007 saakka ovat osaltaan tehneet opiskelijaelämästäni näin mieleenpainuvan kokemuksen, niin yliopistossa kuin sen ulkopuolellakin. Pakko myös kiittää kaikkia Café Higgin uskollisia asiakkaita unohtumattomista kahvihetkistä kesän 2012 harjoittelujakson aikana, ilman teitä olisi kesään mahtunut huomattavasti vähemmän hyviä nauruja!

Lokakuussa 2013,
Mikko Unto Sakari Koikkalainen

Tiivistelmä

Radioaktiivisuudella tarkoitetaan epästabiliin ytimen hajoamista toiseksi ytimeksi. Käytännössä ydin voi hajota kolmella perusprosessilla; alfa-, beeta tai gammahajoamisella. Alfahajoamisessa ytimen sisällä muodostuu ^4He ydin, eli alfahiukkanen, joka emittoituu ytimestä Coulombin repulsiovoiman ansiosta. Beetahajoamisessa yksi ytimen neutroneista muuttuu protoniksi (tai protoni neutroniksi) heikon vuorovaikutuksen seurauksena emittoiden samalla elektronin (tai positronin) sekä antineutriinon (tai neutriinon). Gammahajoamisessa virittyneen ytimen viritystila purkautuu emittoimalla gammahiukkasen, fotonin, jonka energia vastaa viritystilan tai viritystilojen välistä energiaa.

Lyijyn isotoopin ^{210}Pb (puoliintumisaika $T_{1/2} = 22,20\text{ y}$) gammahajoamiseen perustuvalla lyijyjajoituksella voidaan määrittää järvenpohjien sedimenttikerrosten ikä syvyyden funktiona. Sedimentteihin ^{210}Pb kertyy kahdella tavalla: hajoamalla radioaktiivisesti maaperässä olevasta radiumista sekä ilmakehästä suoraan esimerkiksi sateiden välityksellä tai epäsuoraan vesistöjen rannoilta eroosion vaikutuksella. Radiumista hajoavaa ^{210}Pb -pitoisuutta kutsutaan *kantavaksi* pitoisuudeksi ja ilmakehästä lähtöisin olevaa *kantamattomaksi* pitoisuudeksi. Kantamaton pitoisuus noudattaa radioaktiivisuuden hajoamislakia, joten mittaamalla sedimenttinäytteistä lyijyn kokonaispitoisuuden ja erottamalla siitä kantamattoman pitoisuuden, voidaan sopivilla matemaattisilla ajoitusmalleilla määrittää kerrosten iät.

Sedimenttinäytteiden lyijypitoisuuksia mitataan gammaspektroskopiolla, joka on käytännössä ydinten viritystilojen purkautumisessa emittoituvan gammasäteilyn havaitsemista ja analysointia. Sopivalla mittauslaitteistolla voidaan mitata eri lähteiden tuottamaa gammasäteilyä ja edelleen muodostaa gammaspektri, joka on tapana esittää säteilyn intensiteettinä energian funktiona. Spektrin yksityiskohtainen analysointi mahdollistaa tutkimuksessa näytteessä olevien aktiivisuuksien määrittämisen.

Tutkielmassa käytetyt sedimenttinäytteet on kaikki kairattu 20 cm syvyyteen asti ja peräisin kahden erilaisen profiilin omaavista järvistä. Vatiajärvi ja Leppävesi ovat muiden lähteiden mukaan vesistöjä, joissa koko kairaussyvyydellä päästään maksimissaan vain 25 vuoden ikään, joten osoittautui, että pääasiassa isotoopin ^{210}Pb lyhyestä puoliintumisajasta johtuen kyseisten vesistöjen tarkka iänmääritys ei onnistu lyijyjajoituksella. Sen sijaan Keiteleeseen sedimentoitumisnopeus on ollut huomattavasti hitaampaa ja lyijyjajoituksella onnistuttiin saamaan suuntaa antava arvio kerrosten ikäjakaumasta. Tosin kovin tarkkoja tuloksia ei Keiteleestäkään saatu, joten käytössäni olevalla mittauslaitteistolla ei luotettavaan lyijyjajoitukseen päästy, vaan lisäksi tarvittaisiin myös muita tukevia ajoitusmenetelmiä.

Sisältö

1	Johdanto	1
2	Radioaktiivisuus	2
2.1	<i>Radioaktiivisuuden hajoamislaki</i>	3
2.1.1	Aktiivisuus	4
2.2	<i>Radioaktiivisuuden tuotto ja hajoaminen</i>	4
2.2.1	Hajoamissarjat	5
2.2.2	Erikoistapauksia	6
2.3	<i>Eri hajoamistavat</i>	7
2.3.1	Alfahajoaminen	7
2.3.2	Beetahajoaminen ja elektronisieppaus	7
2.3.3	Gammahajoaminen ja sisäinen konversio	9
2.3.4	Spontaani fissio	10
2.4	<i>Radioaktiivisuus luonnossa</i>	11
3	Lyijyajoitus	13
3.1	<i>Radon ja sen tytärytimet ilmakehässä</i>	13
3.2	<i>Lyijyn ajautuminen järvisedimentteihin</i>	13
3.3	<i>Ajoitusmallit</i>	15
3.3.1	Tasainen kasautumisnopeus	15
3.3.2	Vaihteleva kasautumisnopeus	16
3.4	<i>länmääritys cesiumin avulla</i>	17
3.5	<i>Lyijyajoituksen virhelähteet</i>	17
3.6	<i>Muita ajoitusmenetelmiä</i>	19
3.6.1	Hiiliajoitus	19
3.6.2	Kalium–argon-ajoitus	19
3.6.3	Uraani–lyijy-ajoitus	20
4	Gammaspektroskopia	21
5	Mittauslaitteisto	22
5.1	<i>Taustasäteilyltä suojaaminen</i>	22
5.2	<i>Ilmaisimet</i>	24
5.2.1	Resoluutio	24
5.2.2	Tehokkuus	24
5.2.3	Ilmaisimen HPGe tehokkuuskalibraatio	25
6	Sedimenttimittaukset	29
6.1	<i>Kantavan aktiivisuuden määrittäminen</i>	29
6.2	<i>Mittaustulokset</i>	31

6.2.1	Keitelejärvi (kontrolli)	31
6.2.2	Vatiajärvi	34
6.2.3	Leppävesi	37
7	Johtopäätökset	40

1 Johdanto

Ihminen on käyttänyt erilaisia ajoitusmenetelmiä jo satoja vuosia tietynlaisten objektien, esimerkiksi fossiilien, iän määrittämiseen. Tietävästi ensimmäisiä yksinkertaisia, pääasiassa eroosion ja muiden geologisten ilmiöiden tutkimiseen perustuvia tekniikoita käytettiin menestyksekkäästi jo 1700-luvulla Maapallon iän arvioimiseen. Radioaktiivisuuden keksiminen 1800-luvun lopulla toi runsaasti lisää vaihtoehtoja, yksi ensimmäisiä radioaktiivisuuden käyttäjiä ajoitusmenetelmänä oli Ernest Rutherford vuonna 1905. [1]

Nykyään tunnetaan useita erilaisia radioaktiivisuuteen perustuvia ajoitusmenetelmiä. Valtaosaa niistä yhdistää jonkin luonnossa esiintyvän radioaktiivisen isotoopin pitoisuuden vertaaminen sen hajoamistuotteisiin tunnettuja puoliintumisaikoja ja hajoamisvakioita käyttämällä [1]. Radioaktiivisia ajoitusmenetelmiä voidaan käyttää lukuisten eri luonnossa esiintyvien ja keinotekkoisten materiaalien ajoitukseen, tunnetuimpia niistä lienee hiiliajoitus, kalium–argon-ajoitus ja uraani–lyijy-ajoitus.

Tässä tutkielmassa keskitytään gammaspektroskopiaan perustuvaan lyijyajoitukseen ja sen soveltavuuteen järvenpohjien sedimenttikerrosten iänmäärittämiseen. On selvää, että valtaosa historian merkittävimmistä ihmisen toiminnan aiheuttamista vaikutuksista ympäristöllemme ajoittuu viimeisten 100–150 vuoden jaksolle. Lyijyajoituksen perustana toimiva isotooppi ^{210}Pb on puoliintumisaikansa ansiosta ($T_{1/2} = 22,20\text{ y}$) ideaalinen menetelmä tutkimaan juuri kyseisen aikaskaalan sedimenttikerroksia.

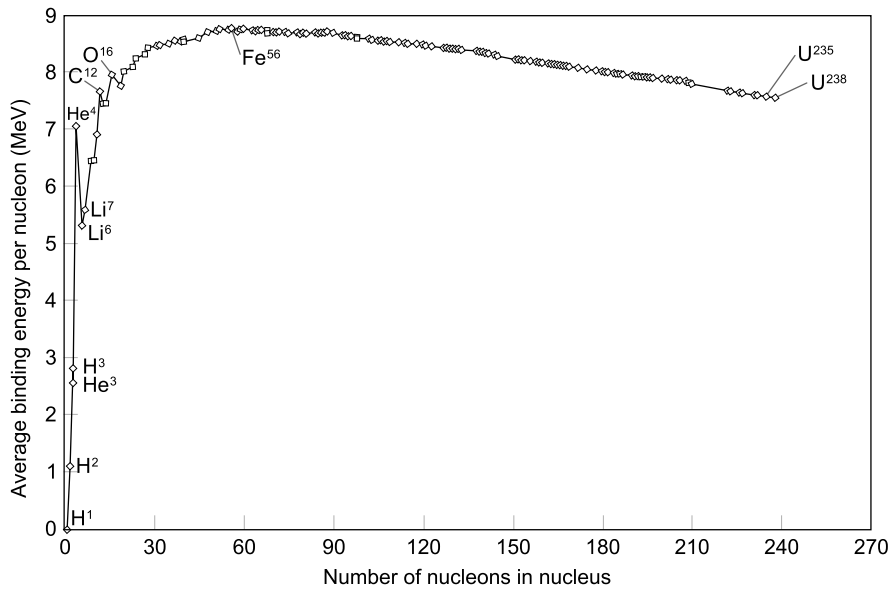
Tutkielmassani lyijyajoitusta sovelletaan yhteensä kolmesta eri järvestä (Vatiajärvi, Leppävesi ja Keitele) kairattuihin sedimenttinäytteisiin. Näytteet ovat peräisin bio- ja ympäristötieteiden laitoksella väitöskirjaansa tekevältä Heli Ratialta, jonka väitöskirjaan lyijyajoituksen toivotaan antavan lisätietoa sedimenttikerrosten iänmäärittämiseen. Näytteitä on 10 kappaletta jokaisesta järvestä, kahden senttimetrin välein, joten kaikissa järvissä päästään 20 senttimetrin syvyyteen.

Gammaspektroskopian lisäksi lyijyajoitukseen voidaan soveltaa myös alfaspektroskopiaa lyijyn tyttären-tytärytimeen ^{210}Po , joka alfahajoaa stabiiliksi isotoopiksi ^{206}Pb . Gammaspektroskopiaan verrattuna sillä suoritettavat mittaukset ovat huomattavasti nopeammat, mutta näytteiden valmistelu ja tarvittava mittauslaitteisto ovat monimutkaisempia. Toisaalta laitteisto on gammaspektroskopiaan vaadittavaan verrattuna edullisempi.

2 Radioaktiivisuus

Alkuaineet erotellaan toisistaan protonien lukumäärän Z perusteella. Tietyn alkuaineen eri isotoopit ovat atomeja, joissa protonien lukumäärä pysyy vakiona, mutta neutronien lukumäärä N muuttuu. Tietyn alkuaineen, tässä X , eri isotooppeja voidaan merkitä A_ZX_N , jossa massaluku A on neutronien ja protonien yhteenlaskettu lukumäärä. Tavallisesti kuitenkin jätetään selkeyden vuoksi Z ja N merkitsemättä (eli AX).

Ydinten stabiilisuutta kuvaa sen sidosenergia Q , joka tarvitaan erottamaan perustilalla olevan ytimen nukleonit niin kauas toisistaan, että niiden väliset vuorovaikutukset eivät ole enää merkitseviä. Ydinten stabiilisuutta on tapana tarkastella sidosenergiana massalukua kohti, toisin sanoen suuretta Q/A . Mitä stabiilimpi ydin on, sitä suurempi on sen Q/A . Keskiraskailla ja raskailla ytimillä massalukua kohti laskettu sidosenergia on noin 8 MeV (kuva 1), keveillä tätä pienempi.



Kuva 1: Sidosenergia massalukua kohti massaluvun funktiona. [2]

Radioaktiivisuudessa on yksinkertaisesti kyse epästabiilin ytimen (eli radionuklidin) hajoamisesta. Ydin voi hajota usean eri prosessin kautta, joista tyypillisimmistä puhutaan tarkemmin kappaleessa 2.3. Pitkissä hajoamissarjoissa emoydin hajoaa ensin yhdeksi tytärtimeksi, joka hajoaa edelleen tytärtimeksi tytärtimeksi. Sarja jatkuu kunnes päädytään stabiiliin ytimeen. Erilaisia hajoamissarjoja on käsitelty tarkemmin kappaleessa 2.4.

2.1 Radioaktiivisuuden hajoamislaki

Radioaktiivisen hajoamisen on havaittu kokeellisesti noudattavan eksponentiaalista hajoamislakia. Se on statistinen prosessi, eli yksittäisen ytimen hajoamista on mahdotonta ennustaa. Voidaan kuitenkin olettaa radioaktiivisen aineen hajoamisten lukumäärän olevan suoraan verrannollinen kyseisen aineen ytimien lukumäärään N .

Jokaiselle epästabiiilille isotoopille on määritelty ominainen hajoamisvakio

$$\lambda = -\frac{1}{N} \frac{dN}{dt}, \quad (2.1)$$

josta integroimalla saadaan radioaktiivisuuden hajoamislakiksi, eli ydinten lukumääräksi ajanhetkellä t

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (2.2)$$

missä integroimisvakio N_0 on ydinten lukumäärä hetkellä $t = 0$.

Puoliintumisaika $t_{1/2}$ on määritelmän mukaan aika, joka vaaditaan ydinten lukumäärän puoliintumiseen. Se vaihtelee eri isotooppien mukaan mikrosekunneista miljardeihin vuosiin. Sijoittamalla $N = N_0/2$ yhtälöön (2.2), saadaan

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}. \quad (2.3)$$

Joskus on myös hyödyllistä tarkastella ytimen keskimääräistä elinaikaa τ , joka on käytännössä ytimen elinajan odotusarvo ennen hajoamista. Toisin sanoen

$$\tau = \frac{\int_0^\infty t \left| \frac{dN}{dt} \right| dt}{\int_0^\infty \left| \frac{dN}{dt} \right| dt}, \quad (2.4)$$

jossa selvästi nimittäjän integraali antaa hajoamisten kokonaismäärän. Arvioimalla yhtälön (2.4) integraaleja, saadaan keskimääräiseksi elinajaksi

$$\tau = \frac{1}{\lambda}, \quad (2.5)$$

eli hajoamisvakion käänteisluku. Puoliintumisaika on kuitenkin yleensä käyttökelpoisempi suure kuin keskimääräinen elinaika.

2.1.1 Aktiivisuus

Yhtälö (2.2) siis mahdollistaa hajoamattomien ydinten lukumäärän ennustamisen tietyn ajan t jälkeen. Tosiasiassa sen käyttäminen on kuitenkin melko työlästä, sillä N on erittäin vaikea suure mitata. Sen sijaan onkin helpompi laskea hajoamattomien ydinten lukumäärää tietyllä aikavälillä Δt syntyvää radioaktiivista säteilyä tutkimalla. Yhtälöä (2.2) käyttämällä saadaan

$$|\Delta N| = N(t) - N(t + \Delta t) = N_0 e^{-\lambda t} (1 - e^{-\lambda \Delta t}) . \quad (2.6)$$

Jos oletetaan, että tarkasteltava aikaväli $\Delta t \ll t_{1/2}$, voidaan yhtälö (2.6) kirjoittaa muotoon

$$\left| \frac{dN}{dt} \right| = \lambda N_0 e^{-\lambda t} . \quad (2.7)$$

Määritetään *aktiivisuudeksi* A hajoamattomien ydinten lukumäärä aikayksikköä kohti, eli yhtälön (2.7) avulla lausuttuna

$$A(t) \equiv \lambda N(t) = A_0 e^{-\lambda t} , \quad (2.8)$$

jossa aktiivisuus ajanhetkellä $t = 0$ on $A_0 = \lambda N_0$.

Alunperin aktiivisuuden yksikkönä toimi *Curie* (Ci), joka määriteltiin karkeasti vastaamaan yhdessä grammassa radiumin isotoopissa ^{226}Ra tapahtuvien hajoamattomien lukumäärää sekuntia kohti. Koska yleisimpien laboratorio-olosuhteissa käytettävien lähteiden aktiivisuudet ovat suuruusluokaltaan vain Curien tuhannes- tai miljoonasosia, on SI-järjestelmän yksiköksi aktiivisuudelle vakiintunut *becquerel* (Bq), joka on suoraan yksi hajoaminen per sekunti. Toisin sanoen

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \frac{\text{hajoamista}}{\text{s}} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq} .$$

2.2 Radioaktiivisuuden tuotto ja hajoaminen

Radioaktiivisuuden hajoamislaisissa (2.2) oletettiin, että tietyllä ajanhetkellä $t = 0$ ydinten lukumäärä on vakio N_0 . Yleensä kuitenkin radioaktiivisuutta tuotetaan koko ajan lisää, esimerkiksi ydinreaktoreissa. Tällöin yhtälö (2.2) ei siis enää päde, vaan aktiivisuuden tuottamista ja hajoamista täytyy tarkistella hieman tarkemmin.

Oletetaan, että stabiilia kohdetta, jonka ydinten lukumäärä on N_0 pommitetaan intensiteetin I omaavalla hiukkassuihkulla. Kun tiedetään syntyvän ydinreaktion vaikutusala σ , saadaan radioaktiivisuuden tuottotaajuudeksi

$$R = I N_0 \sigma . \quad (2.9)$$

Merkitään ydinreaktiossa syntyvien radioaktiivisten ydinten lukumäärää N_1 (jolla on hajoamisvakio λ_1), jonka muutosta kuvaa yhtälö

$$dN_1 = R dt - \lambda_1 N_1 dt. \quad (2.10)$$

Yhtälön (2.10) ensimmäinen termi kuvaa ydinten tuottoa ja toinen termi niiden hajoamista. Selvästi nähdään, että mikäli jälkimmäinen termi on ensimmäistä suurempi, on dN_1 negatiivinen ja siten kyseisen ytimen radioaktiivisuus pienenee ajan myötä. Yhtälöstä (2.10) saadaan helposti ratkaistua ydinreaktiossa syntyvien radioaktiivisten ydinten lukumääräksi ajanhetkellä t

$$N_1(t) = \frac{R}{\lambda_1} (1 - e^{-\lambda_1 t}) \quad (2.11)$$

ja aktiivisuudeksi

$$A_1(t) = \lambda_1 N_1(t) = R (1 - e^{-\lambda_1 t}). \quad (2.12)$$

Mikäli säteilytykseen käytetty aika on pieni tai suuri kyseessä olevan isotoopin puoliintumisaikaan nähden, yksinkertaistuu aktiivisuuden lauseke

$$\begin{aligned} A_1(t) &= R\lambda_1 t, & \text{kun } t \ll t_{1/2} & \text{ ja} \\ A_1(t) &= R, & \text{kun } t \gg t_{1/2}. \end{aligned}$$

2.2.1 Hajoamissarjat

Mikäli tutkittavana on pidempi hajoamissarja, sen i :n isotoopin ydinten lukumäärän muutosta kuvaa yhtälö [3]

$$dN_i = \lambda_{i-1} N_{i-1} dt - \lambda_i N_i dt, \quad (2.13)$$

eli sarjan jokaisen isotoopin radioaktiivisuutta tuottaa sitä edeltävä isotooppi. Hajoamissarjan jokaisen isotoopin aktiivisuutta ajanhetkellä t kuvaa *Batemanin yhtälöt* [3]

$$\begin{aligned} A_n(t) &= N_0 \sum_{i=1}^n c_i e^{-\lambda_i t} \\ &= N_0 (c_1 e^{-\lambda_1 t} + c_2 e^{-\lambda_2 t} + \dots + c_n e^{-\lambda_n t}), \end{aligned} \quad (2.14)$$

jossa (ottamatta huomioon tapausta $i = m$)

$$\begin{aligned} c_m &= \frac{\prod_{i=1}^n \lambda_i}{\prod_{i=1}^n (\lambda_i - \lambda_m)} \\ &= \frac{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n}{(\lambda_1 - \lambda_m)(\lambda_2 - \lambda_m) \dots (\lambda_n - \lambda_m)}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

2.2.2 Erikoistapauksia

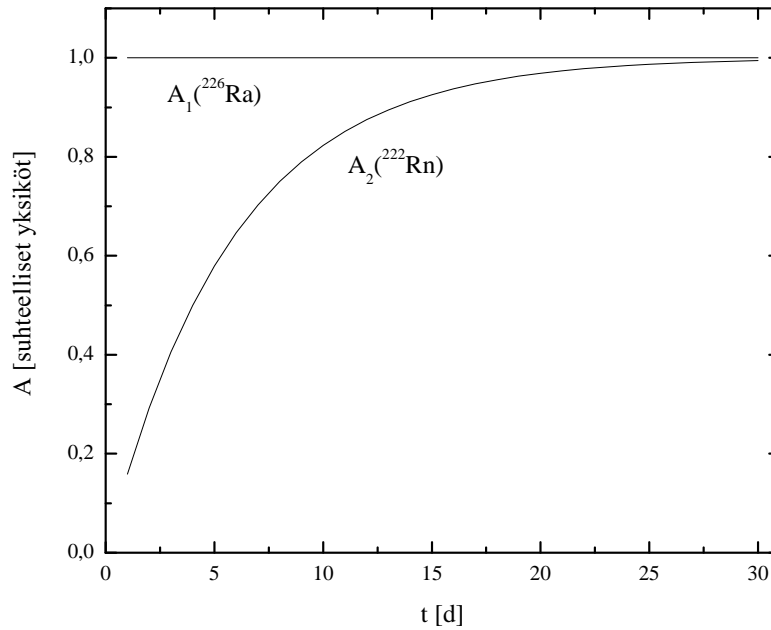
Mikäli emoydin on tytärytimeen verrattuna hyvin pitkäikäinen ($\lambda_1 \ll \lambda_2$) eli mittausajan puitteissa käytännössä stabiili, puhutaan niin sanotusta *sekulaarista tasapainosta*. Tällöin yhtälö (2.13) sievenee muotoon

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2, \quad (2.16)$$

ja yleiselle hajoamissarjalle muotoon

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3 = \dots = \lambda_n N_n. \quad (2.17)$$

Esimerkiksi ^{226}Ra on hyvin pitkäikäinen ($t_{1/2} \approx 1600\text{ y}$) tytärytimeensä ^{222}Rn verrattuna ($t_{1/2} \approx 4\text{ d}$). Mikäli ^{226}Ra on suljetussa astiassa, sekulaari tasapainotila saavutetaan kuvan 2 mukaisesti.



Kuva 2: Esimerkki sekulaarista tasapainosta.

Jos taas emoydin on vain hieman pitkäikäisempi kuin tytär ($\lambda_1 < \lambda_2$), on kyseessä *hetkellinen tasapaino* ja yhtälö (2.16) voidaan kirjoittaa muotoon

$$\lambda_1 N_1 = (\lambda_2 - \lambda_1) N_2. \quad (2.18)$$

Mikäli emoydin on tytärydintä lyhytaikaisempi ($\lambda_1 > \lambda_2$), ei tasapainotilaa synny ollenkaan. Tällöin emoydin hajoaa nopeasti ja tytärytimen aktiivisuus saavuttaa maksimiarvonsa hajoten sen jälkeen eksponentiaalisesti puoliintumisaikansa mukaisesti.

2.3 Eri hajoamistavat

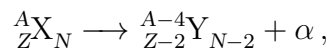
Radioaktiiviselle hajoamiselle on olemassa kolme eri pääprosessia; alfa-, beeta- ja gammahajoaminen. Tarpeeksi raskaat ytimet voivat hajota myös spontaanin fission seurauksena. Alfa- ja beetahajoamisessa epästabiili ydin pyrkii kohti niin sanottua stabiilisuuden laaksoa emittoimalla joko alfa- tai beetahiukkasen. Nimestään huolimatta gammahajoamisessa ei ole varsinaisesti kyse ytimen hajoamisesta, vaan pikemminkin viritystilan purkautumisesta kohti perustilaa.

2.3.1 Alfahajoaminen

Alfahajoamisen taustalla on Coulombin repulsiovoima, joka on suoraan verrannollinen alkuaineen järjestysluvun, eli protonien lukumäärän, neliöön Z^2 . Ytimen sidosenergia sen sijaan on suoraan verrannollinen massalukuun A , joten alfahajoamisen todennäköisyys kasvaa merkittävästi, mitä raskaimpiin ytimiin mennään.

Ernest Rutherford osoitti vuonna 1903, että alfahajoamisessa emittoituva hiukkanen on heliumin isotooppi ${}^4_2\text{He}_2$ [3]. Syy tähän on ${}^4\text{He}$ isotoopin hyvin vakaan ja tiukasti sidotun rakenteen lisäksi se, että sekä neutronien ja protonien lukumäärä vastaa niin sanottua maagista lukua 2, joten isotoopin kaksi neutronia ja kaksi protonia muodostavat hyvin tiiviit parit. Tästä johtuen ${}^4\text{He}$ ydin pyrkii muodostumaan raskaissa ja keskiraskaissa ytimissä ja Coulombin repulsio pakottaa sen emittoitumaan.

Alfahajoaminen on siis prosessina muotoa



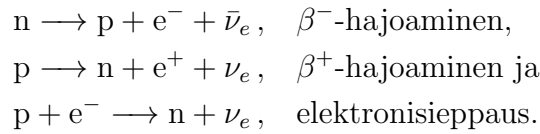
jossa X on emo- ja Y tytärytimen kemiallinen merkki.

2.3.2 Beetahajoaminen ja elektronisieppaus

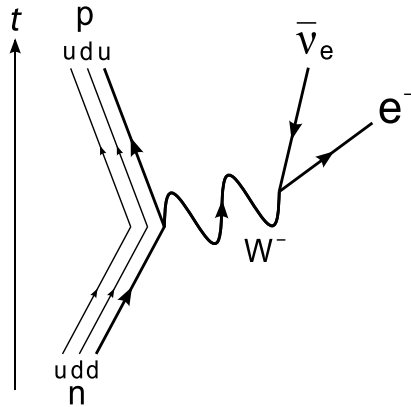
Epästabiilin ytimen hajotessa voi emittoitua joko positiivinen tai negatiivinen beetahiukkanen, jotka ovat osoittautuneet positroniksi ja elektroniksi. Historiallisesti negatiivisen beetahiukkasen emissio ytimestä oli yksi ensimmäisistä ytimeen liittyvistä havainnoista [3].

Lise Meitner ja Otto Hahn osoitti vuonna 1911 beetahajoamisen energiaspektrin olevan, alfahajoamisesta poiketen, jatkuva diskreetin sijaan. Tämä oli selkeästi ongelmallista ja teki beetahajoamisesta teoreettisesti haastavan ilmiön. Wolfgang Paulin ehdottama ratkaisu neutraalin hiukkasen emittoitumisesta beetahiukkasen yhteydessä vuonna 1931 auttoi kuitenkin selittämään jatkuvan spektrin taustaa. Myöhemmin Fermi nimesi kyseisen hiukkasen neutriinoksi, joka oli yksi ensimmäisistä esimerkeistä antimaterian olemassaolosta. [4]

Beetahajoaminen siis osoittautui kolmen hiukkasen prosessiksi, jossa on kolmena perusprosessina



Beetahajoaminen on esimerkki heikon vuorovaikutuksen ilmiöstä, jossa neutronin d-kvarkki muuttuu u-kvarkiksi (tai protonin u-kvarkki d-kvarkiksi) emittoimalla W-bosonin. Tällöin neutroni muuttuu protoniksi (tai protoni neutroniksi). Emittoitu W-bosoni siroaa edelleen elektroniksi ja antineutriinoksi (tai positroniksi ja neutriinoksi). Kuvassa 3 on esitetty β^- -hajoamisen Feynmanin graafi. Heikko vuorovaikutus tekee beetahajoamisesta hitaan prosessin kun vertailukohtana on vahvan tai sähkömagneettisen vuorovaikutuksen aikaansaama prosessi. Energian on säilyttävä, joten se voi tapahtua vain mikäli tytärydin on kevyempi kuin emoydin. [5]



Kuva 3: Feynmanin graafi β^- -hajoamiselle. [2]

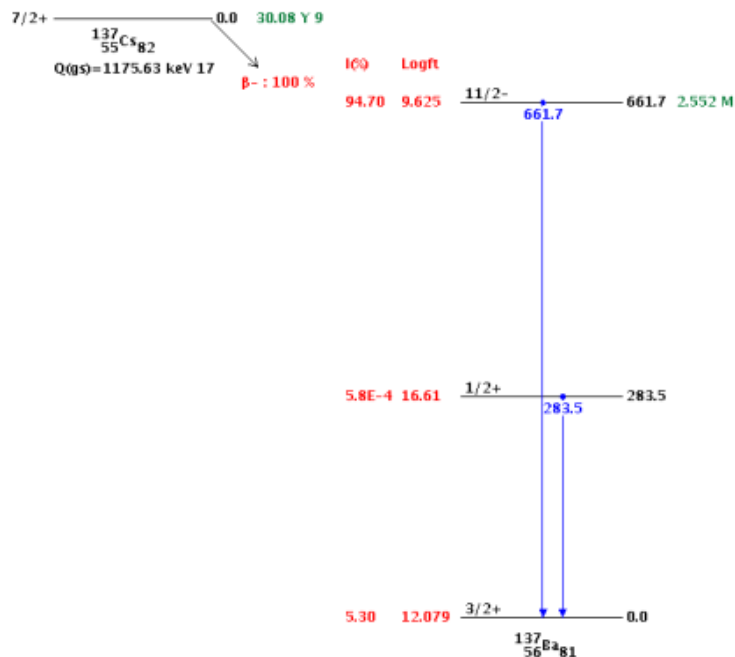
Protonirikkailla ytimillä β^+ -hajoamisen kanssa kilpailevana prosessina on elektronisieppaus, jossa yksi ytimen protoneista kaappaa elektroniverholta elektronin

muuttuen neutroniksi ja emittoiden samalla neutriinon [6]. Tällöin atomi jää viritystilalle, joka purkautuu röntgensäteilynä ja/tai atomin luovuttaessa Augerin elektronin.

2.3.3 Gammahajoaminen ja sisäinen konversio

Äärimmäistä yksihiukkaskuorimallia tarkasteltaessa ydin virittyy perustilaltaan tietylle viritystilalle, jos yksi tai useampi protoneista tai neutroneista siirtyy perustilaa vastaavalta ydinkuorelta korkeamman energian ydinkuorelle jonkin ulkoisen energian ansiosta. Viritystila yleensä purkautuu takaisin perustilalle emittoimalla sähkömagneettista säteilyä fotonin eli gammakvantin muodossa [6]. Tällöin suurin osa perustilan ja viritystilan välisestä energiasta menee fotonin siirtymäenergiaksi, nuklidien saama rekyylienergia on siihen verrattuna mitättömän pieni.

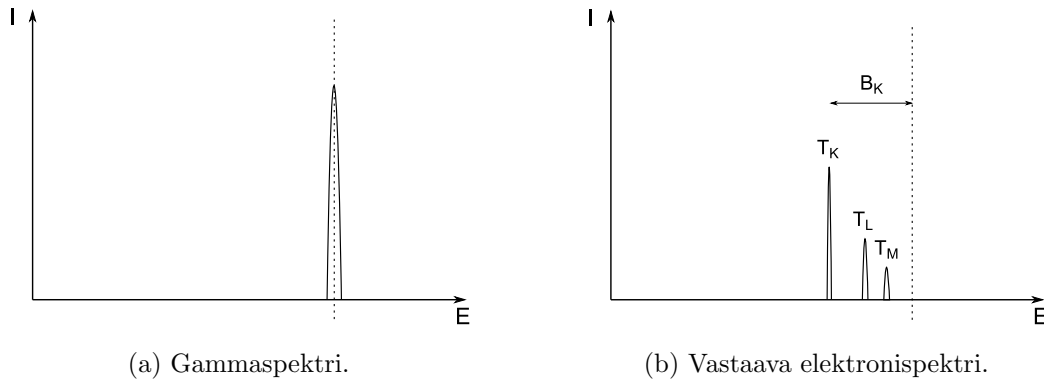
Fotonin saama energia, gammaenergia (merkitään E_γ), on yleensä suuruusluokaltaan 0,1 MeV ... 10 MeV. Vertailun vuoksi 1 MeV fotonin aallonpituus on noin 1 240 fm, joka on pieni ytimen kokoon verrattuna, mutta atomia suurempi. Pienen aallonpituutensa vuoksi fotonin keskimääräinen vapaamatka väliaineessa on suuri ja siksi gammasäteilyltä suojautuminen saattaa olla joskus haastavaa.



Kuva 4: Cesium-isotoopin ^{137}Cs hajoamiskaavio. [7]

Tavallisesti gammahajoamista tapahtuu myös alfa- ja beetahajoamisen seuraukse-

na, sillä joskus niiden seurauksena syntynyt tytärudin on viritystilalla, joka purkautuu perustilalle gammahajoamisen avulla. Myös normaaleissa ydinreaktioissa syntyy niin sanottu virittynyt väliydin, joka saattaa purkautua gammahajoamisella. Kuvassa 4 on esimerkki tilanteesta, jossa ^{137}Cs β^- -hajoaa 94,7 prosentin todennäköisyydellä isotoopin ^{137}Ba viritystilalle (energia 661,7 keV), joka edelleen gammahajoaa perustilalle.



Kuva 5: Esimerkkispektrit sisäisen konversion vaikutuksesta.

Viritystila voi purkautua myös sisäisen konversion kautta, jolloin ytimen viritysenergia siirtyy suoraan yleensä K-kuoren elektronille (mutta myös uloimmat kuoret mahdollisia), jolloin kyseinen elektroni poistuu atomista. Kuvassa 5 on kaksi esimerkkispektriä sisäisen konversion havainnollistamiseksi. Kuvassa 5a nähdään gammahajoamisen seurauksena emittoituneen fotonin energia voimakkaasti pii-kittyneenä ja kuvassa 5b on vastaavan sisäisen konversion aikaansaama elektronispektri, jossa T_e vastaa kullakin elektronikuorella sijaitsevan elektronin saamaa transiatioenergiaa ja B_e vastaavalla kuorella sijaitsevan elektronin sidosenergiaa.

2.3.4 Spontaani fissio

Fissio, eli raskaan ytimen hajoaminen kahdeksi kevyemmäksi ytimeksi on seurausta pääasiassa ydintä kasassa pitävän ydinvoiman ($\propto A$) ja Coulombin repulsiovoiman ($\propto Z^2$) välisestä kilpailusta. Sen todennäköisyys siis kasvaa protonien lukumäärän kasvaessa, mutta teoriassa myös kevyitä ytimiä saadaan fission tumaan, jos ne saavat tarpeeksi ulkoista energiaa. Fissio voidaan tavallaan rinnastaa alfahajoamiseen sillä erotuksella, että alfahiukkasein emission sijaan Coulombin vallin ylityksen seurauksena raskas ydin hajoaa kahdeksi kevyemmäksi, lähes yhtä raskaaksi ytimeksi. [3]

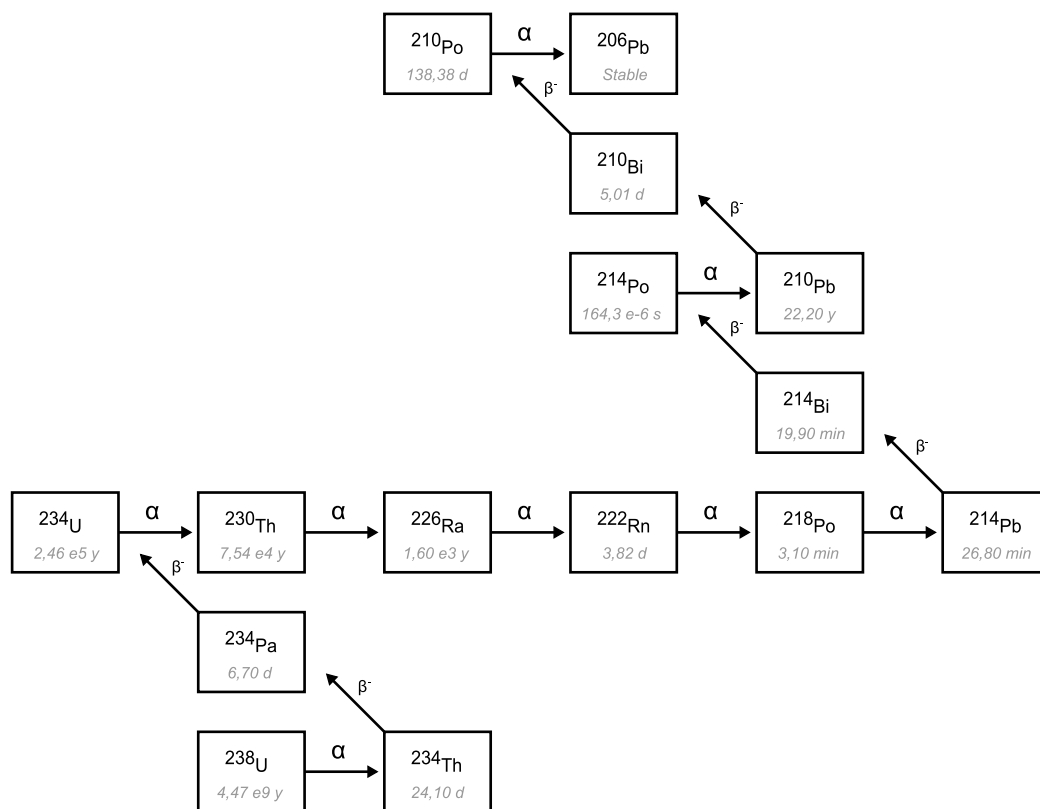
Yleensä fissio aiheutetaan keinotekoisesti esimerkiksi ydinreaktoreissa, joissa tapahtuva fissio on neutroni-indusoitua. Jotkut neutronirikkaat ytimet, kuten $^{254}_{98}\text{Cf}_{156}$,

kuitenkin fissioituvat täysin spontaanisti, joten voidaan sanoa spontaanin fission olevan yksi radioaktiivisen hajoamisen muoto siinä missä alfa- ja beetahajoaminenkin. Niistä poiketen spontaanin fission seurauksena syntyvät ytimet eivät ole täysin ennalta määrätty, fissioitunut ydin ei esimerkiksi hajoa kahdeksi täysin yhtäsuureksi ytimeksi. [3]

2.4 Radioaktiivisuus luonnossa

Alkuräjähdysteorian mukaan heti maailmankaikkeuden synnyn jälkeen alkoi muodostua viittä keveintä alkuainetta (pääasiassa vetyä ja heliumia), joista myöhemmin on muodostunut myös raskaampia alkuaineita erilaisissa ydinsynteeseissä, esimerkiksi supernovissa ja tähtien keskustoissa. Muodostuneista raskaammista ytimistä moni oli radioaktiivisia ja osa niistä on jo ehtinyt hajota pois, mutta useita (joiden puoliintumisaajat ovat verrattavissa Maapallon ikään) on edelleen jäljellä. Nämä alkuaineet muodostavat valtaosan luonnollisesta radioaktiivisuudesta ja ovat suurin lähde taustasäteilylle, jota koemme läpi elämämme.

Alkuräjähdyksen jäljiltä on edelleen olemassa kolme luonnossa havaittavaa radioaktiivista hajoamissarjaa, joista jokaisella on pitkäikäinen emoydin (^{235}U , ^{238}U ja ^{232}Th) ja sitä huomattavasti lyhytikäisemmät tytärytimet [6]. Jokaisen sarjan isotoopit hajoavat joko alfa- tai beetahajoamisella kunnes saavutetaan stabiili isotooppi. Tämän tutkielman kannalta kiinnostava ^{210}Pb on osa ^{238}U johtamaa sarjaa, uraanisarjaa, joka on isotooppien puoliintumisaikoineen esitetty kuvassa 6.



Kuva 6: Uraanisarja.

3 Lyijyajoitus

Kuten kappaleessa 2.4 todettiin, on lyijyajoituksen perustana toimiva ^{210}Pb osa luonnossa esiintyvää uraanisarjaa, jota ^{238}U johtaa. Sarjan kuudentena jäsenenä on niin pitkäikäinen ^{226}Ra , että sitä voidaan käytännössä pitää tytärtymiinsä nähden stabiilina. Tytärytimistä yksikään, mukaan lukien ^{210}Pb , ei kuitenkaan päädy sen kanssa täysin sekulaariin tasapainotilaan, sillä välissä oleva kaasumainen ^{222}Rn haihtuu radioaktiivisen hajoamisen lisäksi myös diffuusion vaikutuksesta.

3.1 Radon ja sen tytärtimet ilmakehässä

Radonille on tyypillistä määrittää haihtumiskerroin, joka on haihtuvien radon-atomien suhde radiumista hajoaviin radon-atomeihin. Haihtumiskerroin riippuu paljon maaperän kosteuspitoisuudesta ja rakenteesta sekä lämpötilasta. Se on yleensä suuruusluokaltaan 0,02 . . . 0,7 ja suurimmillaan silloin kun maaperässä on vain hieman kosteutta, täysin kuivassa tai märässä maaperässä haihtumiskerroin on merkittävästi pienempi. [8]

Radioaktiivisen hajoamisen lisäksi radonia siis myös diffusoituu maaperästä suoraan ilmakehään, jossa paikallisiin radon-pitoisuuksiin vaikuttaa tuulien lisäksi myös vuosittain ja jopa päivittäin vaihtelevat diffuusionopeudet maaperästä. Lisäksi suuremman kokoluokan sääilmiöiden, ilmamassojen stabiilisuuden ja esimerkiksi vuoristojen ja valtamerien läheisyyksien on havaittu vaikuttavan. Sen sijaan paikallisilla ilmiöillä, kuten maaperän korkeilla uraanipitoisuuksilla ei ole havaittu olevan suuria vaikutuksia. [8]

Koska radon ja sen tytärtimet ovat kaikki raskasmetalleita, sitoutuvat ne helposti ilmakehän luonnollisiin aerosoleihin ja edelleen palautuvat takaisin maanpinnalle esimerkiksi vesi- ja lumisateiden mukana.

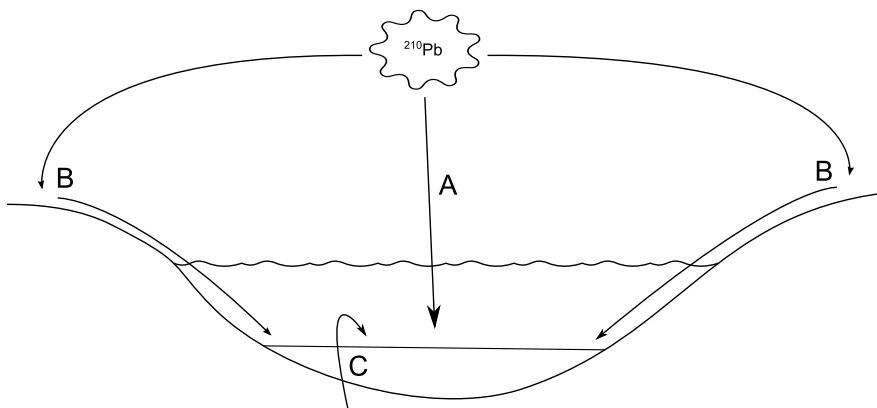
3.2 Lyijyn ajautuminen järvisedimentteihin

Keskimäärin radon ja sen tytärtimet pysyvät ilmakehässä noin neljän päivän ajan, mutta maksimissaan jopa muutamia viikkoja [8], ja kuten kappaleessa 3.1 mainittiin, palautuu ^{210}Pb ilmakehästä takaisin maanpinnalle pääasiassa sateiden mukana. Sen pitoisuudet ilmakehässä, ja siten myös vuon suuruus pois ilmakehästä, ovat siis voimakkaasti riippuvaisia ilmastoon liittyvistä tekijöistä. Taulukossa 1 on esitetty mitattuja, keskimääräisiä ^{210}Pb -vuon suuruuksia muutamista paikoista ympäri maailmaa.

Taulukko 1: ^{210}Pb -vuon keskimääräisiä mittausrvoja virheineen. [9]

Mittauspaikka	Φ_{ave} [$\text{Bq}/\text{m}^2 \text{y}^{-1}$]
Australia	55 (15)
Intia	145 (61)
Japani	364 (92)
Länsi-Eurooppa	99 (30)
Skandinavia	55 (19)
Yhdysvallat (itärannikko)	122 (48)
Yhdysvallat (länsirannikko)	38 (12)

Suurin osa vesistöjen pohjaan päätyvästä ^{210}Pb -pitoisuudesta on peräisin suoraan ilmakehästä tapahtuvasta kerrostumisesta, jota on havainnollistettu kuvassa 7 kirjaimella A. Suoran- ja epäsuoran kerrostumisen (B) välinen ero on siinä, että epäsuorassa kerrostumisessa ^{210}Pb päätyy vesistöjen läheisyyteen esimerkiksi sateiden mukana ja edelleen niiden pohjakerroksiin salaojitusten ja kuivatusten kautta kiinnittymättä maaperään [8]. Epäsuora kerrostuminen on siis käytännössä ^{210}Pb -pitoisuuden kiinnittymistä kevyisiin maaperän pinta-aineksiin, esimerkiksi hiekkaan tai soraan, ja niiden eroosioitumista vesistöjen pohjakerroksiin. Kapaleessa 3.1 todettiin, että ^{222}Rn diffusoituu maaperässä ajautuen sitä kautta ilmakehään. Diffusoituessaan vesistöjen alta, ^{222}Rn saattaa myös lisätä pohjakerroksien ^{210}Pb -pitoisuutta (kirjain C) radioaktiivisen hajoamisen seurauksena.



Kuva 7: Kantamattoman ^{210}Pb -pitoisuuden komponentit.

Maaperässä, ja samalla myös vesistöjen pohjakerroksissa, syntyy ^{210}Pb -pitoisuutta myös radiumin isotoopin ^{226}Ra ylläpitämän hajoamissarjan seurauksena. Tämä niin sanottu *kantava* ^{210}Pb -pitoisuus pitää ottaa huomioon sedimenttikerrosten ajoituksessa, sillä sitä muodostuu koko ajan lisää näytteen sisällä. Kantavan

lyijypitoisuuden approksimoidaan normaalisti vastaavan sedimenttinäytteen ^{226}Ra -pitoisuutta, sillä ^{210}Pb ja ^{226}Ra ovat keskenään mittaustarkkuuden puitteissa sekulaarissa tasapainossa (katso kappale 2.2.2). Radiumin aktiivisuutta ei voida mitata suoraan sedimenttinäytteistä, vaan se pitää tehdä epäsuorasti tytärytimien ^{214}Pb ja ^{214}Bi avulla. Komponentit A, B ja C muodostavat yhdessä *kantamattoman* ^{210}Pb -pitoisuuden, jonka oletetaan yleisesti olevan peräisin pääasiassa ilmakehästä ja joka noudattaa radioaktiivisuuden hajoamislakia, yhtälöä (2.8).

On syytä huomioida, että sedimentoitunut alue on yleensä vain murto-osia vesistön kokonaispinta-alasta. Tämä johtuu siitä, että niin radioaktiivisen aineen kuin myös raskasmetallien pitoisuudet kasvavat mitä syvemmälle vesistön kohtaan mennään. Näin ollen sedimenttinäytteiden olisi syytä olla otettu mahdollisimman syvältä pohjasta, jotta muiden muassa ^{210}Pb voitaisiin havaita mahdollisimman hyvin. Kun ^{210}Pb kasaantuu sedimenttiin, se absorboituu hyvin tiiviisti, ja näin ollen kulkeutuu muualle vesistöjen pohjassa vain harvoin. Tämän ansiosta ^{210}Pb -pitoisuuteen perustuva iänmääritys on mahdollista. [8]

Tutkielmani vesistöistä Vatiajärven ja Leppäveden kairaukset ovat niiden syvimmistä kohdista. Keitelejärven kairauskohta on syvänteestä, mutta varmaa tietoa ei ole, onko kyseessä järven syvin kohta. Näin ollen ainakin Vatiajärven ja Leppäveden kairauspaikka on lyijyajoitukselle hyvin soveltuva.

3.3 Ajoitusmallit

Yleisesti lyijyajoituksessa käytetään kahta erilaista ajoitusmallia, riippuen siitä, kuinka ^{210}Pb -pitoisuudet kasautuvat sedimenttikerroksiin. Molemmille yhteistä on oletus siitä, että sedimentteihin kasaututtuaan ^{210}Pb -pitoisuudet eivät juurikaan enää kulkeudu muualle vesistöjen pohjassa. Kuten kappaleessa 3.2 mainittiin, yleensä tämä oletus toteutuu. Mutta mikäli näin ei ole, aiheuttaa se mahdollisesti hyvin suuria virheitä ajoituksiin. Yhteistä ajoitusmalleille on myös perusoletus, jonka mukaan sedimentin kerrostumishetkellä t

$$A(t) = \frac{\Phi(t)}{R_k(t)}, \quad (3.1)$$

jossa $A(t)$ [Bq/g] on lyijyn aktiivisuus normitettuna massalla, $\Phi(t)$ [Bq/m²y⁻¹] ^{210}Pb -pitoisuuden vuo vedestä sedimenttiin ja $R_k(t)$ [g/m²y⁻¹] sedimentin kasautumisnopeus.

3.3.1 Tasainen kasautumisnopeus

Tasaisen kasautumisnopeuden olettava malli CIC (constant initial concentration) toimii hyvin vesistöille, joiden lähistöllä ei ole tapahtunut merkittäviä

ympäristöllisiä muutoksia viimeisen sadan vuoden aikana. Malli olettaa vesistön sedimenttiaineksen olevan varsin homogeenista, tasaisen kasautumisnopeuden R_k , tasaisen ^{210}Pb -vuon ilmakehästä (Φ) sekä sen, että kantamaton ^{210}Pb -pitoisuus on alunperin sama jokaisella sedimenttikerroksella. Tällöin kantamattoman liijyn aktiivisuus sedimenttikerroksessa i , hetkellä t on radioaktiivisuuden hajoamislain nojalla

$$A_{c,i}(t) = A_{c,1} e^{-\lambda_{210\text{Pb}} t}, \quad (3.2)$$

jossa $A_{c,1}$ on kantamaton ^{210}Pb -pitoisuus päällimmäisessä sedimenttikerroksessa, eli juuri sedimentin ja veden rajapinnalla. $A_{c,i}(t)$ saadaan kustakin sedimentistä mitatusta datasta; kantava ^{210}Pb -pitoisuus määrittämällä näytteen ^{226}Ra -pitoisuus (perustelut kappaleessa 3.2) ja kantamaton pitoisuus vähentämällä sedimentistä mitatusta ^{210}Pb -kokonaispitoisuudesta kantava pitoisuus.

Tällöin sedimenttikerroksen i iäksi saadaan yhtälöä (3.2) käyttäen

$$t_i = \frac{1}{\lambda_{210\text{Pb}}} \ln \frac{A_{c,1}}{A_{c,i}(t)}. \quad (3.3)$$

3.3.2 Vaihteleva kasautumisnopeus

Vaihtelevan kasautumisnopeuden malli CRS (constant rate of supply) toimii silloin, kun sedimentin kasautumisnopeus R_k vaihtelee ajan myötä, mutta edelleen oletetaan ^{210}Pb -vuon ilmakehästä (Φ) olevan vakio. Sen mukaan sedimentin kantamaton ^{210}Pb -pitoisuus kasautumishetkellä on kääntäen verrannollinen sedimentin kasautumisnopeuteen.

Lisäksi voidaan osoittaa, että sedimenttikerrokselle i

$$A_{v,i} = \int_i^X A_{c,i} \, di, \quad (3.4)$$

jossa X on sarjan viimeinen näyte (toisin sanoen $i = 1, \dots, X$). Tällöin sedimenttikerroksen i iäksi saadaan

$$t_i = \frac{1}{\lambda_{210\text{Pb}}} \ln \frac{A_{v,i}}{A_{v,tot}}, \quad (3.5)$$

jossa $A_{v,tot}$ on koko näytesarjan kantamaton ^{210}Pb -pitoisuus ja $A_{v,i}$ näytesarjan i, \dots, X kantamaton ^{210}Pb -pitoisuus. [10]

Yhtälöstä (3.5) voidaan selvästi nähdä, että järvisedimentin ja veden rajapinnassa olevalle näytteelle $t_1 = 0$. Lisäksi on huomioitava, että yhtälön (3.4) mukaan $A_{v,i} = 0$ kun $i = X$. Tämä tarkoittaisi sitä, että sarjan viimeisessä näytteessä ei ole jäljellä yhtään kantamatonta pitoisuutta. Se saattaakin pitää paikkansa tarpeeksi syvissä näytteissä, joissa kantamaton pitoisuus on jo ehtinyt hajota niin pieneksi, että kantava pitoisuus peittää sen. Matalammissa kairauksissa näin ei kuitenkaan välttämättä ole, joten sovitaan erikoistapauksena $A_{v,X} = A_{e,X}$.

3.4 Iänmääritys cesiumin avulla

Lyijyn lisäksi sedimenttinäytteistä mitattujen ^{137}Cs -pitoisuuksien avulla voidaan saada hyvin suuntaa-antavaa tukea iänmääritykseen. Varhaisimmissa näytteissä voidaan nähdä selkeä piikki ^{137}Cs -pitoisuudessa johtuen 1950- ja 1960-luvulla tehdyistä Tyynenmeren ydinkokeista. Tosiasiassa Skandinaviaan asti ei ydinkokeista kovin suurta pitoisuutta kulkeutunut, mutta sitäkin suurempi ^{137}Cs -pitoisuus saatiin vuonna 1986 Tšernobylin tapahtunutta ydinvoimalaonnettomuutta seuranneen laskeuman mukana. [8]

Laskeuman mukana Suomeen kulkeutunut ^{137}Cs päätyi myös vesistöjen pohjiin. Erilaisista paikallisista ilmasto-olosuhteista johtuen ^{137}Cs -pitoisuus ei jakautunut tasaisesti koko maahan, eikä sen ajautuminen järvisedimentteihin ajoittunut ainoastaan vuodelle 1986. Tämä johtuu siitä, että järvien lisäksi cesiumia ajautui myös runsaasti muualle luontoon, josta sitä on kulkeutunut vesistöihin jopa vuosien viiveellä, esimerkiksi rannoilta eroosion vaikutuksesta [8]. Näin ollen sedimenttinäytteistä mitatussa gammaspektrissä nähtävä ^{137}Cs ei ole terävästi piikitynyt ainoastaan yhteen näytteeseen, vaan se muodostaa laajan piikin useamman näytteen alueelle.

Vaikka ^{137}Cs ei tarjoa menetelmää ajoittaa yksittäisiä näytteitä, voidaan sen pitoisuudella kiinnittää jokin kohta mitatusta sarjasta 1980-luvun loppupuolelle. Toisaalta mikäli ^{137}Cs -pitoisuuden merkittävää kasvua ei havaita näytteistä ollenkaan, voidaan päätellä koko sarjan olevan vain noin 20 vuotta vanha.

3.5 Lyijyajoituksen virhelähteet

Pohjimmiltaan lyijyajoitus on varsin yksinkertainen menetelmänä, mutta siihen sisältyy runsaasti potentiaalisia virhelähteitä alkaen tutkittavien vesistöjen eroista ja itse sedimenttinäytteiden keräämisestä päätyen tietokoneella suoritettavaan data-analyysiin.

Yhtenä merkittävimmistä lyijyajoituksen tarkkuuteen vaikuttavista tekijöistä lie-nee se, että ^{210}Pb -pitoisuuden kasautuminen sedimentteihin on monimutkainen

prosessi, jota ei kokonaisuudessaan tunneta vielä kovin tarkkaan. Sedimentoitumisnopeuteen itsessään vaikuttaa vesistöjen ympäristöseikat, esimerkiksi teollisuus ja veden virtaamisnopeus. Vesistön pohjan muodot taas vaikuttavat ^{210}Pb -pitoisuuksien kasautumisnopeuteen ja -tarkkuuteen, lisäksi ne voivat keskittää suurempia pitoisuuksia tiettyihin kohtiin vesistöjä, millä saattaa olla suurikin vaikutus ajoituksen luotettavuuteen. Myös radonin diffuusionopeudella saattaa olla paikallisia vaikutuksia siihen, miten ^{210}Pb jakautuu vesistöjen pohjiin.

On myös mahdollista, että mikäli sedimenttien radiumpitoisuus on normaalia huomattavasti korkeampi, voi radiumin ylläpitämä kantava ^{210}Pb -pitoisuus peittää ilmakehästä peräisin olevaa kantamatonta pitoisuutta liikaa. Tällöin koko lyijyjajoituksen soveltaminen kyseiseen vesistöön on haastavaa, jopa täysin mahdotonta.

Itse sedimenttinäytteiden kairaamiseen, käsittelyyn ja lopullisiin mittauksiin liittyy potentiaalisia satunnaisvirheen lähteitä. Kairausvaiheessa kairaamiseen käytettävä laitteisto saattaa lievästi sekoittaa eri sedimenttikerroksia etenkin pintakerroksesta, sillä ne ovat koostumukseltaan hyvin lietemäisiä, eivätkä vielä yhtä hyvin painautuneita kuin syvemmät kerrokset. Pintakerrosten lietemäisyys vaikuttaa todennäköisesti myös niiden ^{210}Pb -pitoisuuteen: kahdessa tässä työssä tutkitusta kolmesta vesistöstä pintakerroksesta mitattu lyijyn aktiivisuus oli pienempi kuin toiseksi päälimmäisen kerroksen, vaikka pintakerroksessa pitoisuuden pitäisi olla normaaliolosuhteissa suurin kaikista kerroksista.

Kantavan ^{210}Pb -pitoisuuden määrittämisessä jouduttiin turvautumaan arviointiin ja approksimointiin, tarkkaa pitoisuutta ei onnistuttu laskemaan. Teoriassa sen olisi pitänyt olla mahdollista Batemanin yhtälöiden (2.14) ja (2.15) avulla, joilla pystytään laskemaan pidemmänkin hajoamissarjan jäsenten aktiivisuudet tietyllä ajanhetkellä t . Mutta käytännössä niiden käyttäminen edellyttää oletusta siitä, että alkuhetkellä $t = 0$ voidaan selvästi määrittää sarjan emoytimien lukumäärä N_0 , mikä ei tässä tapauksessa ollut mahdollista.

Kantavan pitoisuuden määrittämiseen käytetään oletusta sekulaarista tasapainosta emoytimen ^{226}Ra kanssa, jonka aktiivisuus määritetään sarjan muiden tytärytimien ^{214}Pb ja ^{214}Bi aktiivisuuksien avulla. Oletus sekulaarista tasapainotilasta on perusteltu radiumin pitkän puoliintumisajan vuoksi, mutta radiumin tytärytimen ^{222}Rn diffuusion ansiosta tasapaino ei välttämättä ole todellisuudessa täysin sekulaari. Toisaalta tästä ei pitäisi aiheutua suurta virhettä, mikäli radonin diffuusionopeutta kuvaavassa hajoamiskertoimessa (kappale 3.1) ei ole suuria paikallisia vaihteluja vuosittain.

Virhelaskujen laskemiseen on käytetty virheen yleistä etenemislakia [11]. Sen mukaan funktiolle f , jossa on N kappaletta virheen omaavia muuttujia x_i , saadaan

virhe laskettua yhtälöllä

$$\delta f(x_i) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \delta x_i \right)^2}, \quad (3.6)$$

mikäli muuttujien virheet δx_i ovat riippumattomia toisistaan.

Virheen yleistä etenemislakia käyttäen, saadaan yhtälön (3.5) avulla lasketulle sedimenttikerroksen i iälle virhelausekkeeksi

$$\delta t_i = \sqrt{\left(\frac{\delta A_{v,i}}{\lambda^{210\text{Pb}} \cdot A_{v,i}} \right)^2 + \left(\frac{-\delta A_{v,tot}}{\lambda^{210\text{Pb}} \cdot A_{v,tot}} \right)^2}. \quad (3.7)$$

3.6 Muita ajoitusmenetelmiä

3.6.1 Hiiliajoitus

Radioaktiiviseen hajoamiseen perustuvista ajoitusmenetelmistä tunnetuin lienee hiiliajoitus, joka perustuu kahden hiili-isotoopin, stabiilin ^{12}C ja epästabiilin ^{14}C , pitoisuuksien vertaamiseen jossain joskus eläneessä organismissa. Stabiilin isotoopin ^{12}C pitoisuus esimerkiksi eläimessä on vakio, oli se sitten elävä tai kuollut. Eläessään eläin hengittää koko ajan elimistönsä epästabiilia isotooppia ^{14}C , mutta kuollessaan sen pitoisuus alkaa pienentyä radioaktiivisuuden hajoamislakia (2.2) noudattaen. Mittaamalla kuolleesta organismista ^{12}C - ja ^{14}C -pitoisuudet ja vertaamalla niitä toisiinsa, voidaan kuolinaika määrittää. Koska hiilen ^{14}C puoliintumisaika on noin 5 700 vuotta, on hiiliajoituksen toimiva aikaskaala noin 10 000–50 000 vuotta. [3]

3.6.2 Kalium–argon-ajoitus

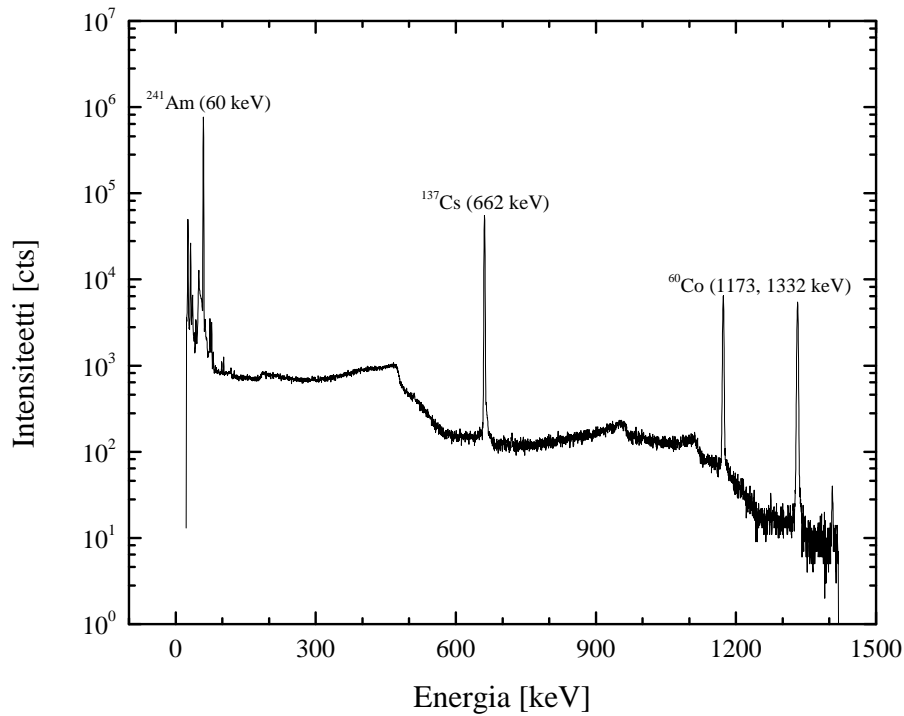
Kalium–argon-ajoitusta käytetään ajoittamaan vanhoja kivikerrostumia ja fossiileja. Se perustuu luonnossa esiintyvän kaliumin ^{40}K β^- -hajoamiseen joko argoniksi ^{40}Ar (10,9 % todennäköisyydellä) tai kalsiumiksi ^{40}Ca (89,1 %). Argon on jalokaasu, joten se diffusoituu kiviaineksesta, mikäli se on riittävän kuumaa. Kiviaineksen jäähtyttyä tarpeeksi, ei argonia enää diffusoidu ja tällä perusteella voidaan määrittää aika, jonka kiviaines on ollut jäähtynyt. Kalium hajoaa varsin hitaasti, joten kalium–argon-ajoituksen sovellettavuus rajoittuu vähintään 100 000 vuotta vanhoihin näytteisiin. [7, 12]

3.6.3 Uraani-lyijy-ajoitus

Yksi vanhimmista ja tarkimmista ajoitusmenetelmistä on uraani-lyijy-ajoitus, joka perustuu kahden eri luonnossa esiintyvän uraanin isotoopin, ^{235}U ja ^{238}U , johtamiin hajoamissarjoihin. Molemmat sarjat päättyvät lopulta stabiiliin lyijyn isotooppiin, ^{207}Pb ja ^{206}Pb , vastaavasti. Uraani-lyijy-ajoituksessa käytettävä näytemineraali on tyypillisesti zirkoni, sillä uraaniatomit sopivat sen kidehilan hyvin, mutta lyijy ajautuu tehokkaasti pois. Näin ollen voidaan olettaa, että kiteissä ei alunperin ole ollut lyijyä ollenkaan, vaan lyijypitoisuudet ovat peräisin uraanin hajoamisesta. Koska käytettävissä on kaksi toisistaan riippumatonta hajoamissarjaa, voidaan näytteen ikä määrittää mittaamalla siitä suhteet $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ja $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ja ilmaisemalla ne toistensa funktioina. Uraani-lyijy-ajoitusta voidaan soveltaa näytteisiin, joiden ikäkaala vaihtelee noin miljoonasta vuodesta aina Maapallon ikään asti. [12]

4 Gammaspektroskopia

Lyijyajoitus perustuu gammaspektroskopiaan, joka on käytännössä eri ydinten viritystilojen purkautumisessa emittoituvien fotonien, eli gammasäteilyn, havaitsemista ja analysointia. Gammaspektroskopian mahdollistavalla mittauslaitteistolla voidaan mitata eri lähteiden tuottamaa gammasäteilyä ja edelleen muodostaa gammaspektri, joka on yleensä esitetty säteilyn intensiteettinä energian funktiona. Energian yksikkönä on usein keV tai MeV, intensiteetti on tapana esittää näytteessä hajoavien ydinten lukumääränä (englanniksi counts, lyh. cts). Kuvassa 8 on kalibraatiomittauksiin käytetystä lähteestä *JYFL30* mitattu gammaspektri.



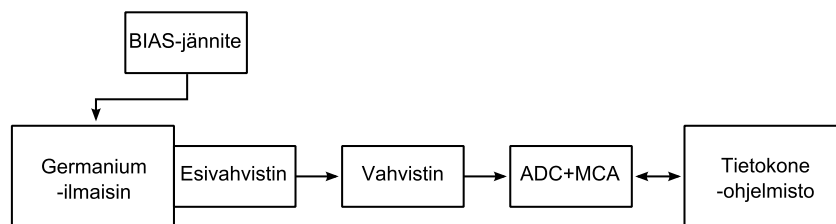
Kuva 8: Lähteestä *JYFL30* mitattu gammaspektri.

Spektrin yksityiskohtainen analysointi mahdollistaa tutkitussa näytteessä olevien radioaktiivisten ydinten tunnistamisen ja niiden aktiivisuuden määrittämisen. Mikäli näytteen koostumus on tuntematon, täytyy sen energiaskaala kalibroida ennen varsinaista mittausta. Kalibrointi tapahtuu jonkin tunnetun lähteen, esimerkiksi juuri *JYFL30*, gammaspektrin avulla. Kuvasta 8 voidaan tunnistaa helposti isotooppien ²⁴¹Am, ¹³⁷Cs ja ⁶⁰Co piikit.

5 Mittauslaitteisto

Gammaspektroskopian toteuttamiseen tarvitaan gammasäteilyä mittaava ilmaisimien lisäksi puolijohdeilmaisimien, jonka puolijohdekide on pidettävä kylmänä mittausten ajan (esimerkiksi nestemäisellä tyypellä), jotta lämpöliikkeen aiheuttamilta häiriöiltä vältyttäisiin. Ilmaisimen lisäksi tarvitaan elektroniikkaa keräämään ja käsittelemään sen antamaa signaalia, vahvistimia vahvistamaan sitä sekä tietokoneohjelmisto gammaspektrin muodostamiseen ja analysointiin. Signaalin käsittelemiseen liittyvästä elektroniikasta mainittakoon sen muotoa muokkaava MCA (multichannel analyzer), joka yleensä toimii samalla ilmaisimelta tulevan analogisen signaalin digitaalseksi muuttavana AD-muuntimena (ADC) [13]. Joissain tapauksissa on myös erillinen AD-muunnin ennen MCA:ta.

Tämän tutkielman mittaamiseen on käytetty kuvan 9 mukaista laitteistoa. Siitä *Ortecin* valmistamia ovat itse germanium-ilmaisimien, GMX-sarjan HPGe (high-purity germanium detector), vahvistin (mallinumero 571) sekä BIAS-jännite mallia 457. *Canberran* valmistamia ovat MCA:na käytetty Multiport II sekä tietokoneohjelmisto Genie 2000. Mahdollisten häiriöiden välttämiseksi on esivahvistin integroitu ilmaisimen yhteyteen.



Kuva 9: Mittauksiin käytetty laitteisto ja elektroniikka.

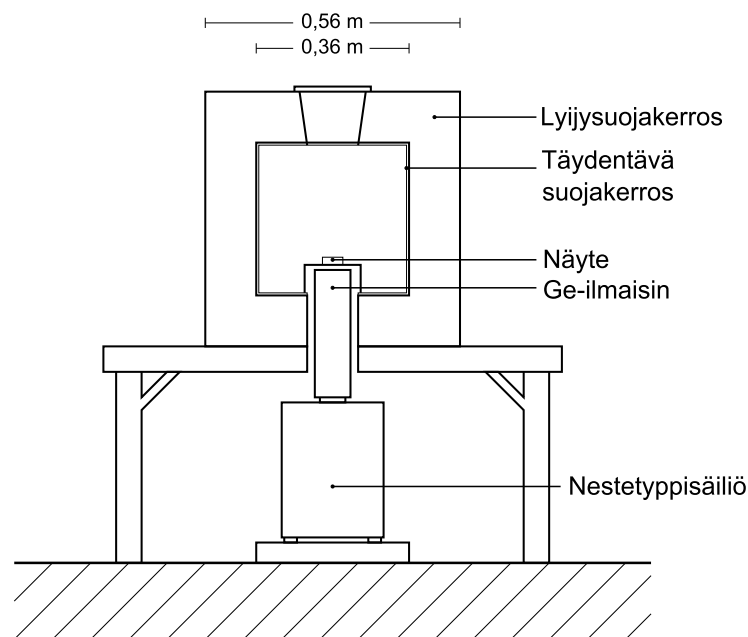
5.1 Taustasäteilyltä suojaaminen

Kappaleessa 2.4 todettiin, kuinka alkuräjähdyksen jälkeen muodostuneiden pitkäikäisten radioaktiivisten ydinten, kuten ^{238}U , johtavien hajoamissarjojen jäsenet aiheuttavat taustasäteilyä, jolle altistumme päivittäin. Suurin (luonnosta peräisin olevan) taustasäteilyn lähde ihmisille ja eläimille on kuitenkin kaliumin hyvin pitkäikäinen isotooppi ^{40}K , jota on paljon esimerkiksi luustossa ja betonissa. Pelkästään aikuisen ihmisen luustossa sitä saattaa olla yhteensä jopa 6 000 becquerelia [14].

Tässä työssä tutkittavien sedimenttinäytteiden aktiivisuudet ovat niin pieniä, että taustasäteilyltä suojautuminen on mittausten onnistumisen kannalta välttämätöntä. Siihen tarkoitukseen soveltuu hyvin kuvassa 10 esitetty matalataustasuojain,

jonka 10 cm paksu lyijykuori ehkäisee tehokkaasti ei-toivotun gammasäteilyn päätymistä suojan sisällä olevaan ilmaimeen. Lyijykuoren materiaali on valittu huolellisesti, koska iältään nuoressa lyijyssä saattaa olla suuriakin pitoisuuksia lyijyn radioaktiivisia isotooppeja [8]. Vanhempaa lyijyä käyttämällä, jota voisi saada esimerkiksi vuosikymmeniä valtameren pohjassa olleesta laivasta, minimoidaan riski saada ei-toivottua taustasäteilyä lyijykuoresta.

Lyijykuoren lisäksi matalataustasuojaan kuuluu hyvin ohut täydentävä suojakerros, joka koostuu 3 mm tina- ja 0,5 mm kuparikerroksesta. Tinakerros pysäyttää jopa 99,5 prosenttia lyijykerroksesta emittoituvasta röntgensäteilystä ja kuparikerros lähes kaiken tinakerroksesta emittoituvasta röntgensäteilystä [8]. Lisäksi suojan sisätilavuus (korkeus ja halkaisija 36 cm) on valittu tarkoituksella suureksi, jotta suojan sisäpintaan osuvan gammasäteilyn takaisinsironna ei aiheuttaisi häiriöitä mittauksiin.



Kuva 10: Skemaattinen luonnos matalataustasuojasta.

Huomioitavaa on, että matalataustasuojaa ei suojaa neutronisäteilyltä. Esimerkiksi kosmisen säteilyn vaikutuksen pienentämiseksi mittausteitteisto tarvitsisi suojata vielä betonikerroksella, sillä neutronien energiaa voidaan pienentää hidastamalla niitä valitsemalla käytettävä väliaine sopivasti. Tämä onnistuu parhaiten keveitä alkuaineita (esimerkiksi vety ja vesi) sisältävillä materiaaleilla, sillä ne absorboivat neutroneita hyvin. [5]

5.2 Ilmaisimet

Lyijyajoitukseen soveltuvaa ilmaisinta valittaessa on syytä ottaa huomioon muutama yksityiskohta. Koska ajoituksen kannalta tärkeän isotoopin ^{210}Pb viritystilan energia on vain noin 47 keV, on järkevää valita ilmaisimien, jonka suorituskyky on hyvä myös hyvin pienillä energioilla. Toisaalta samanaikaisesti halutaan mitata myös isotooppien ^{214}Pb , ^{214}Bi ja ^{137}Cs aktiivisuudet (viritystilojen energiat 351,9, 609,3 ja 661,7 keV [7]), joten suorituskyvyn pitäisi olla riittävä myös kyseisille energioille asti. Ilmaisimen suorituskykyä tietyllä energiaskaalalla kuvaa muutama parametri, joista oleellimmat ovat sen resoluutio ja tehokkuus.

5.2.1 Resoluutio

Ilmaisimen havaitsemat fotonit nähdään gammaspektriin muodostuneina piikkeinä, jotka noudattavat usein Gaussista jakaumaa. Piikkien leveys määrittää ilmaisimen resoluution ja mitä parempi ilmaisimen resoluutio on, sitä paremmin sillä voidaan erottaa toisistaan lähekkäin olevia piikkejä. Yleisesti piikin horisontaalinen sijainti spektrillä vastaa sen viritystilan energiaa, jonka purkautuessa kyseinen fotoni on emittoitunut ytimeistä. Piikin koko on puolestaan suoraan verrannollinen sitä vastaavan viritystilan purkautuessa emittoituvan gammasäteilyn intensiteettiin ja toisaalta myös riippuvainen ilmaisimen tehokkuudesta. [4]

Piikin puoliarvon leveys (FWHM) on yksi tärkeimmistä ilmaisimen resoluutiota kuvaavista parametreista. Nimensä mukaisesti se vastaa piikin leveyttä mitattuna puolesta välistä sen maksimikorkeutta ja on yleisesti ilmaistu joko suhteellisenä arvona tai elektronivolteina [4]. Suhteellinen arvo saadaan jakamalla elektronivolteina ilmaistu puoliarvon leveys gammasäteilyn energialla ja kertomalla se sadalla. Jos oletetaan, että ilmaismella mitatun ^{137}Cs -piikin (viritystilan energia 661,7 keV) FWHM on 2,6 keV, on tällöin puoliarvon leveys suhteellisenä arvona noin 4 prosenttia.

5.2.2 Tehokkuus

Radioaktiivinen lähde säteilee isotrooppisesti, joten ilmaisimen suunnalla ei sinänsä ole mittausten kannalta merkitystä. On kuitenkin otettava huomioon, että isotrooppisesta säteilystä johtuen yksi ilmaisimien ei voi mitenkään havaita kaikkia fotoneita, jotka lähteestä emittoituu. Todennäköisyyttä sille, että lähteestä emittoituu fotoni vuorovaikuttaa ilmaisimen kanssa kutsutaan ilmaisimen tehokkuudeksi. Mitä suurempi ilmaisimen tehokkuus on, sitä nopeammin sillä saadaan spektri mitattua ja yleisesti mitä suurempi on ilmaisimen koko, sitä suurempi sen tehokkuus myös on [4]. On kuitenkin otettava huomioon, että ilmaisimen koon kasvaessa se mittaa myös enemmän ei-toivottua taustasäteilyä.

Ilmaisimen tehokkuus koostuu kahdesta komponentista: sisäisestä ja geometrisestä tehokkuudesta. Nimensä mukaisesti sisäinen tehokkuus on ilmaisimen ominaisuus, johon ei mittaajalla ole mahdollista vaikuttaa. Geometrinen tehokkuus tarkoittaa sitä tehokkuutta, mikä on riippuvainen ilmaisimen ja näytteen välisestä geometriasta (esimerkiksi niiden välinen etäisyys tai kulma, jossa näyte on ilmaisimeen nähden) ja johon pystytään vaikuttamaan usein varsin helposti. Mikäli geometria muuttuu näytteiden välillä, on tämä otettava huomioon ilmaisimen tehokkuuskalibraatiota laskettaessa.

Ilmaisimen tehokkuuden voi määrittää mittaamalla semmoisen lähteen gammaspektrin, jonka aktiivisuudet A tunnetaan. Mittausajan t jälkeen ilmaisimen tehokkuudeksi saadaan

$$\epsilon = \frac{c}{A \cdot b \cdot t} \quad (5.1)$$

jossa c on mitatusta spektristä laskettu gammapiikin pinta-ala ja b haarauma. Yleensä radioaktiivinen ydin voi olla virittynyt usealle eri viritystilalle, joilla jokaisella on oma energiansa. Tällöin kyseiselle ytimelle mitattu gammaspektri sisältää useita eri gammapiikkejä. Haarauma b kuvaa ytimen tietyn viritystilan purkautuessa emittoituneiden fotonien osuutta ytimestä emittoituneiden fotonien kokonaismäärästä. [4]

Esimerkiksi ytimen ^{214}Pb gammahajoamisessa suurin osa ($b = 0,3560$) fotoneista emittoituu sen viritystilan purkautuessa, jonka energia on 352 keV. Muita mahdollisesti havaittavia fotoneita emittoituu viritystilojen 295 keV ($b = 0,1842$) ja 242 keV ($b = 0,0725$) purkautuessa. [7]

5.2.3 Ilmaisimen HPGe tehokkuuskalibraatio

Taulukko 2: Kalibraatiolähteiden sisältämät isotoopit gammaenergioineen. [7]

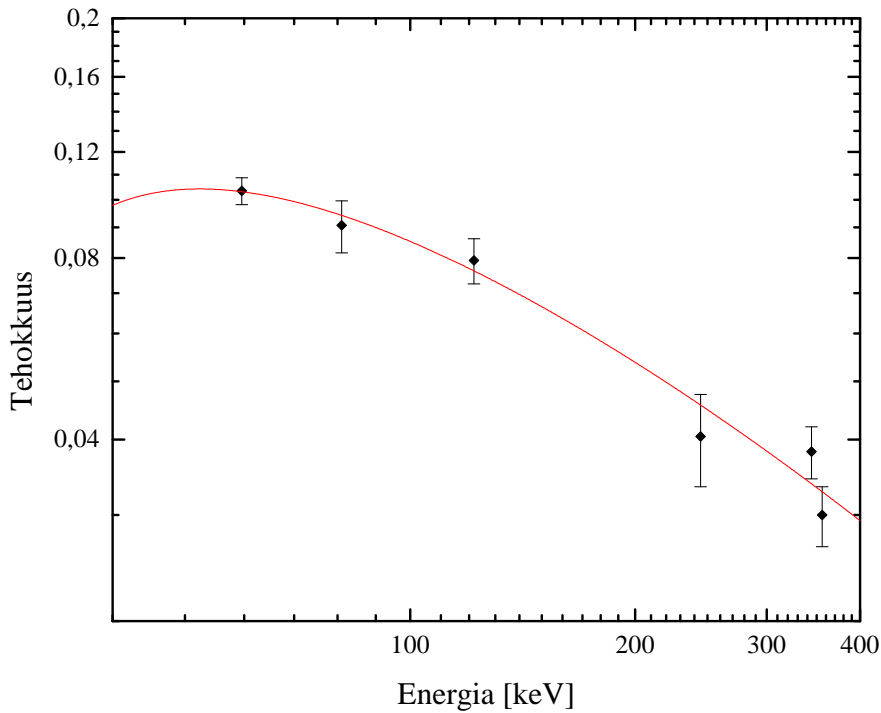
Isotooppi	E_γ [keV]	Lähde
^{241}Am	59,541	<i>JYFL30</i>
^{133}Ba	80,998	<i>JYFL14</i>
	356,017	
^{152}Eu	121,782	<i>JYFL14</i>
	244,699	
	344,281	
^{137}Cs	661,660	<i>JYFL30</i>

Mittauksiini käyttämälle ilmaisimelle tehtiin tehokkuuskalibraatio kahdella eri lähteellä, *JYFL14* ja *JYFL30*, jotka molemmat mitattiin erikseen. Lähteet on

valittu siten, että saataisiin mahdollisimman monta gammaenergiaa lyijyajoituksen kannalta kiinnostavalle energiaskaalalle, eli noin 40 . . . 610 keV. Niiden sisältämät isotoopit gammaenergioineen on koottu taulukkoon 2.

Taulukoitujen isotooppien aktiivisuudet A_0 tiedetään, samoin päivämäärät, jolloin ne on määritetty. Lisäksi tiedetään isotooppien haaraumat b , joten tehokkuudet halutulle energialle voidaan laskea yhtälöiden (2.8) ja (5.1) avulla. Lasketuille (E, ϵ) -pistepareille voidaan sovittaa energiasta logaritmisesti riippuva funktio, joka on muotoa

$$\epsilon(E) = \frac{1}{E} (a \cdot \ln E + b \cdot (\ln E)^2 + c \cdot (\ln E)^3) . \quad (5.2)$$



Kuva 11: HPGe-ilmaisimen tehokkuuskalibraatio.

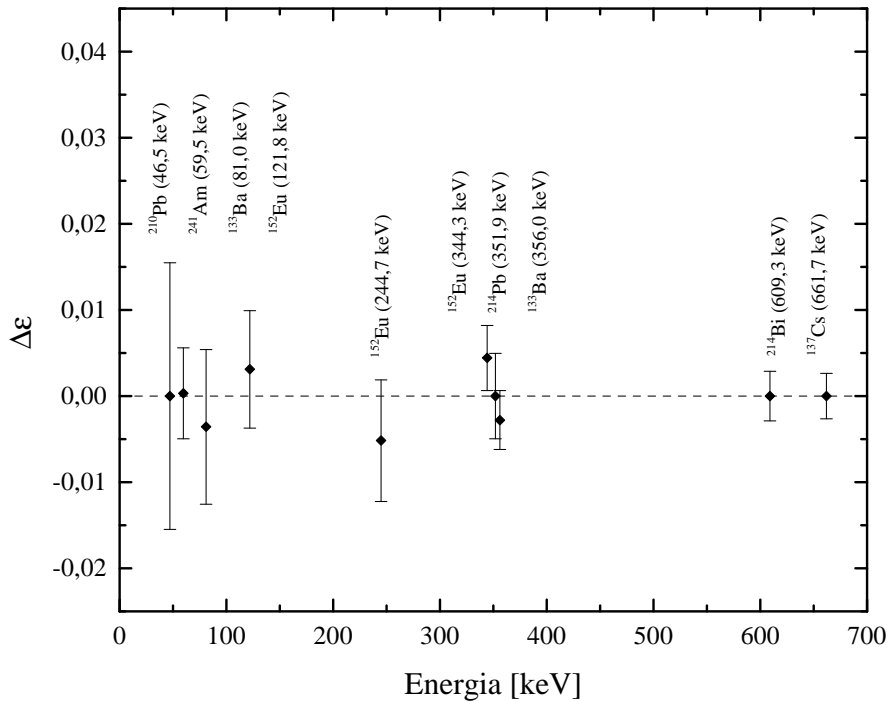
Tuloksena saadaan ilmaisimelle tehokkuuskalibraatio, joka on esitetty kuvassa 11. Sovituksessa käytetty ohjelmisto OriginPro 8.6 antaa lukuarvot virheineen muuttujille a , b ja c , mutta virherajat ovat niin suuret, ettei niitä käyttämällä saa tehokkuuskalibraation antamille tehokkuuksille järkeviä virheitä. Näin ollen on

käytetty arviota, että tehokkuuksien virhe olisi suuruusluokaltaan 15% kalibraation antamasta lukuarvosta.

Tehokkuuskalibraation pätevyyttä voidaan tarkastella vähentämällä yhtälöllä (5.1) lasketuista tehokkuuksista, merkitään ϵ_l , graafisesti yhtälön (5.2) avulla samoille energioille määritetyt tehokkuudet, merkitään ϵ_g . Tällöin esimerkiksi isotoopille ^{152}Eu , jonka $E_\gamma = 121,8 \text{ keV}$, saadaan

$$\Delta\epsilon = \epsilon_l - \epsilon_g = 0,07930792 - 0,07619703 \approx 0,003.$$

Kaikille kalibraatiomittauksen isotoopeille lasketut erotukset $\Delta\epsilon$ on piirretty kuvaan 12 yhdessä katkoviivoitetun nollasson kanssa. Lisäksi samaan kuvaan on merkitty ainoastaan tehokkuuskalibraatiolla, yhtälö (5.2), määritetyt tehokkuudet 15 prosentin virherajojen kanssa lyijyajoituksen kannalta tärkeille isotoopeille (jotka ovat nollassolla). Huomataan, että 15 prosentin arvio on varsin konsistentti yhtälöllä (5.1) laskettujen tehokkuuksien virherajojen kanssa.



Kuva 12: Tehokkuuskalibraation vertailu laskettuihin tehokkuuksiin.

Lyijyn ^{210}Pb tehokkuuden virhe tosin on selvästi muita suurempi, mutta se on sikäli loogista, että yleisestikin pienellä energia-alueella tehokkuuden määrittäminen on epätarkempaa. Tämä johtuu pääasiassa siitä, että tarpeeksi pitkäikäisiä isotooppeja, joiden gammaenergiat olisi alle 80 keV on varsin vähän. Yksi niistä on tässäkin kalibraatiossa käytetty ^{241}Am , jolle $E_\gamma = 59,5 \text{ keV}$.

On myös syytä ottaa huomioon, että tehokkuuskalibraatio on tehty pistemäisillä lähteillä, kun taas näytteet on muovikapselin sisällä, jonka tilavuus on noin 35 cm^3 . Näin ollen itse mittaustilanteen geometria eroaa hieman tehokkuuskalibraation geometriasta, mutta tämän vaikutus on oletettavasti niin pieni, ettei sitä tarvitse ottaa laskuissa huomioon geometriakorjausten muodossa.

6 Sedimenttimittaukset

Tutkielmaa varten mitattiin gammaspektrit yhteensä 30 sedimenttinäytteestä kolmesta eri järvestä Äänekosken lähistöltä. Vatiajärven ja Leppäveden näytteet on kairattu Äänekosken ja Vaajakosken väliseltä yhtenäiseltä vesireitiltä ja Keitelejärveltä kairatut kontrollinäytteet Äänekosken ja Viitasaaren välistä. Lyijyajoitukseen tarvittavien ^{210}Pb -, ^{214}Pb - ja ^{214}Bi -pitoisuuksien lisäksi näytteistä mitattiin myös ^{137}Cs -pitoisuudet, jotta Tšernobylin ydinvoimalaonnettomuuden aiheuttamasta pitoisuuden kasvusta saataisiin lyijyajoitusta tukevia tuloksia.

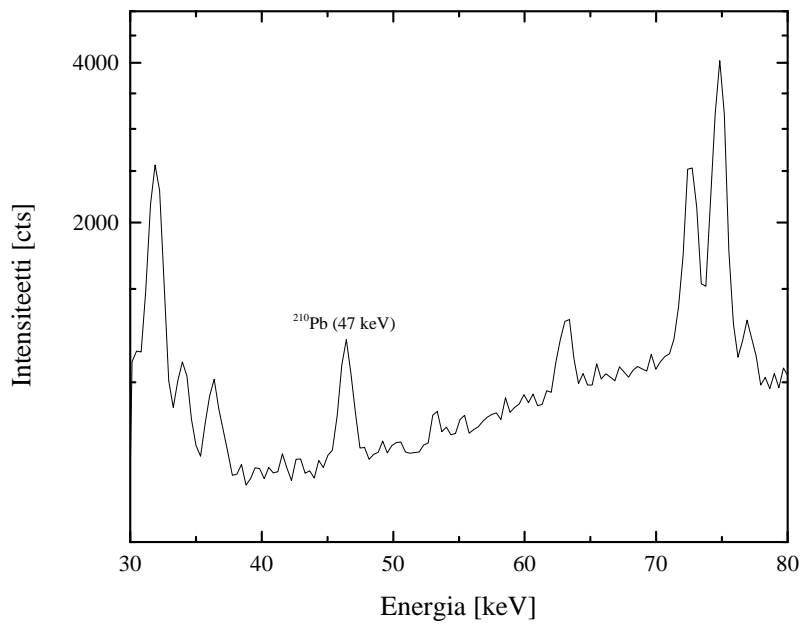
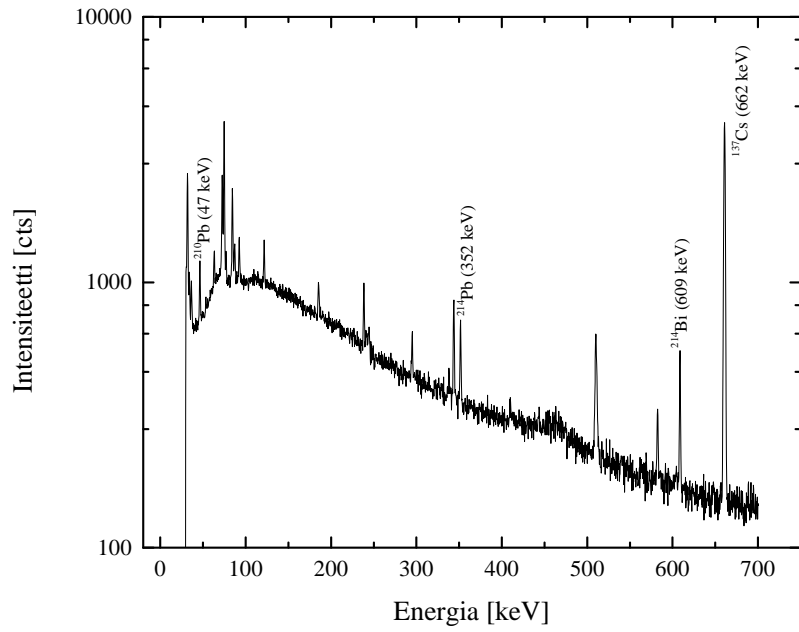
Kairaamisen jälkeen näytteet on kylmäkuivattu, jonka ansiosta ne saavat jauhe-maisen, homogeenisen koostumuksen. Kylmäkuivaus pienentää näytteiden vesipi-toisuuden minimiin, minkä ansiosta tietyt mikro-organismit ja entsyymit eivät pilaa tai hajota niitä. Mittauksia varten näytteet pakataan muovikapseleihin noin 3 gramman annoksina. Näytteiden massa on optimoitu itseabsorptiota ajatellen; suu-rempi määrä näytettä ei olisi enää hyödyllistä, sillä näytekerroksen paksuus olisi jo niin suuri, että osa ^{210}Pb -pitoisuudesta absorptoituisi itse näytteeseen. Kapseleita säilytetään tiiviissä eksikaattorissa, jotta ilmankosteus ei pääsisi muuttamaan niiden koostumusta.

Sedimenttinäytteiden radioaktiivisten isotooppien pitoisuudet ovat niin alhaista tasoa, että tarpeeksi hyvän statistiikan saamiseksi jokaista näytettä mitattiin 24 tuntia. Kuvassa 13 on esimerkki Keitelejärveltä 6–8 senttimetrin syvyisen sedimenttikerroksen mitattu gammaspektri tutkielman kannalta kiinnostavalta 0–700 keV alueelta, sekä havainnollistava suurennos 30–80 keV alueelta, jotta lyijyn piikki näkyisi selvemmin.

6.1 Kantavan aktiivisuuden määrittäminen

Kuten kappaleessa 3 mainittiin, täytyy näytteestä mitatusta ^{210}Pb -kokonaispi-toisuudesta vähentää radiumin ^{226}Ra ylläpitämä kantava aktiivisuus, koska sitä muodostuu näytteen sisällä koko ajan lisää. Alunperin tarkoituksena oli käyttää Batemanin yhtälöitä (2.14) ja (2.15) kantavan pitoisuuden laskemiseen, mutta minkäänlaisia järkeviä tuloksia ei yrityksistä huolimatta saatu. Yksi mahdollinen syy tälle saattaa olla Batemanin yhtälöiden perusoletus siitä, että radium-ydinten alkuperäinen lukumäärä N_0 voitaisiin määrittää tarkasti.

Kantava aktiivisuus voidaan määrittää myös uraanisarjan (kuva 6) isotooppien ^{214}Pb ja ^{214}Bi avulla approksoimalla niiden pitoisuuksien olevan sekulaarissa tasa-painossa ^{226}Ra -pitoisuuden kanssa. Approksimaatio on perusteltu, sillä radiumin puoliintumisaika, noin 1 600 vuotta, on huomattavasti suurempi kuin yhdelläkään sen tytärytimistä. Kantava aktiivisuus on laskettu painotettuna keskiarvona ^{214}Pb - ja ^{214}Bi -pitoisuuksista.



Kuva 13: Keitelejärvestä mitattu gammaspektri (syvyydeltä 6–8 cm).

6.2 Mittaustulokset

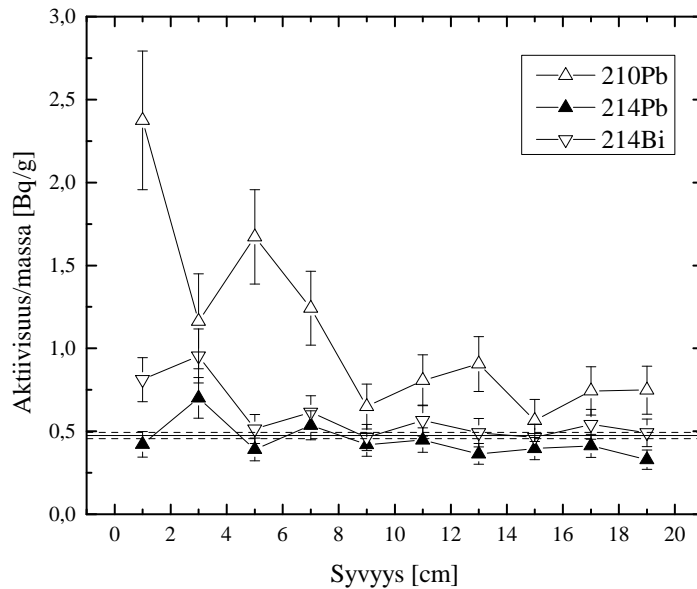
Mitatusta gammaskpektristä saadaan siis luettua suoraan, kuinka monta tietyn epästabiliin isotoopin hajoamista c ilmaisimen puitteissa havainnut. Kun tiedetään ilmaisimen tehokkuus ϵ , saadaan yhtälöstä (5.1) kyseisen isotoopin aktiivisuudeksi

$$A = \frac{c}{\epsilon \cdot b \cdot t}. \quad (6.1)$$

Sedimenttikerrosten ajoitukseen on käytetty jokaisen järven kohdalla kappaleessa 3.3.2 esitettyä vaihtelevan kasautumisnopeuden mallia (CRS), eli yhtälöä (3.5).

6.2.1 Keitelejärvi (kontrolli)

Keitelejärven sedimenttinäytteistä mitatut ^{210}Pb -, ^{214}Pb - ja ^{214}Bi -pitoisuudet on esitetty syvyyden funktiona kuvassa 14. Kuten huomataan, näyttäisi ^{210}Pb -kokonaispitoisuus noudattavan varsin hyvin eksponentiaalista hajoamista ja saturoituvan kohti ^{214}Pb - ja ^{214}Bi -pitoisuuksien määräämää kantavaa ^{210}Pb -pitoisuutta. Kantavaksi pitoisuudeksi on laskettu $(0,47 \pm 0,02)$ Bq/g. Pitoisuus on merkitty kuvaan 14 yhtenäisellä viivalla ja virherajat katkoviivalla.



Kuva 14: Keitelejärven pitoisuudet syvyyden funktiona.

Mitatuista pitoisuuksista voidaan määrittää Keitelejärven sedimenttikerrosten ikä syvyyden funktiona yhtälöä (3.5) käyttäen. Tulokset on esitetty kuvassa 15a ja iänmäärityksen tueksi ^{137}Cs -pitoisuudet syvyyden funktiona kuvassa 15b.

Kuvasta 15a voidaan huomata iän kasvavan lähes lineaarisesti syvyyden funktiona, mikä viittaisi voimakkaasti siihen, että Keitelejärven sedimentoitumisnopeus ja kantamattoman ^{210}Pb -pitoisuuden ajautuminen vesistön pohjaan on ollut varsin tasaista viimeisten vuosikymmenten aikana. Keitelejärvi on valittu kontrollijärveksi siitä syystä, että sen olosuhteiden on tiedetty olleen melko stabiilit jo jonkin aikaa ja saamani ajoitustulokset tukevat siis tätä oikein hyvin.

Lyijyjajoituksen onnistumista arvioitaessa on syytä ottaa huomioon Tšernobylistä johtuva ^{137}Cs -pitoisuuden korkea piikki, joka alkaa 6–8 cm syvyydeltä. Tämän perusteella voidaan olettaa kyseisen näytteen olevan 1980-luvun puolesta välistä, mikä tukee lyijyjajoituksen antamaa ikää kyseiselle syvyydelle. Keitelejärvestä on lisäksi tehty vuonna 1988 poloniumin alfahajoavaan isotooppiin ^{210}Po perustuva iänmääritys, jonka mukaan 9–12 cm syvyydeltä mitattu näyte olisi vuodelta 1912 [15]. Kyseinen iänmääritys on siis 24 vuotta vanha. Ottaen lisäksi huomioon, että Keitelejärvi on sedimentoitunut viimeisen 24 vuoden aikana noin 6 cm (voidaan arvioida kuvasta 15a muutaman nuorimman näytteen avulla), voidaan olettaa vuoden 1912 olevan nykypäivänä 15–19 cm syvyydellä (24 vuotta vanhan iänmäärityksen perusteella) ja näin ollen Keitelejärven kairauksen olevan kokonaisuudessaan korkeintaan 100 vuotta vanha. Tämä tukee hyvin lyijyjajoituksen antamaa iänmääritystä koko kairaukselle.

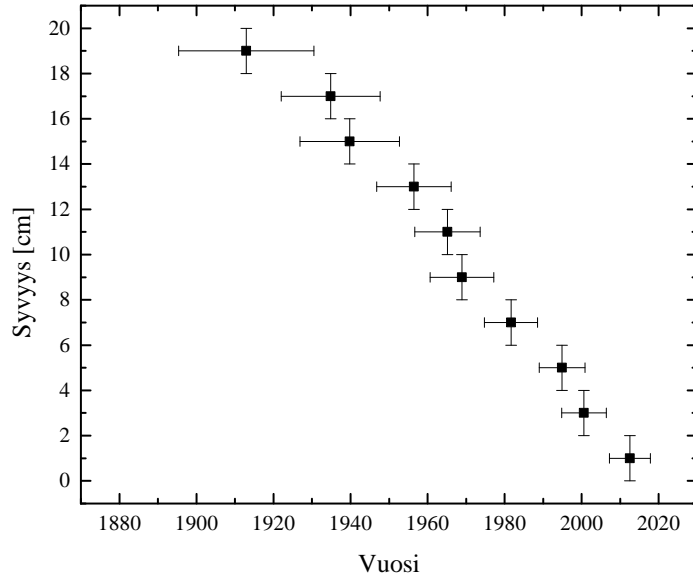
Kuvasta 15a on myös syytä huomata iänmäärityksen kohtalaisen suuret virherajat, jotka ovat pienimmilläänkin hieman yli ± 5 vuotta. Virherajat on laskettu yhtälöllä (3.7), joten niihin vaikuttaa kaksi eri virhelähdettä: koko näytesarjan kantamattoman ^{210}Pb -pitoisuuden virhe $\delta A_{v,tot}$ ja näytesarjan i, \dots, X kantamattoman ^{210}Pb -pitoisuuden virhe $\delta A_{v,i}$. Koska koko näytesarjan kantamattoman ^{210}Pb -pitoisuus virheineen on vakio, kontribuoi virhelausekkeen (3.7) termi

$$\frac{\delta A_{v,tot}}{\lambda_{^{210}\text{Pb}} \cdot A_{v,tot}}$$

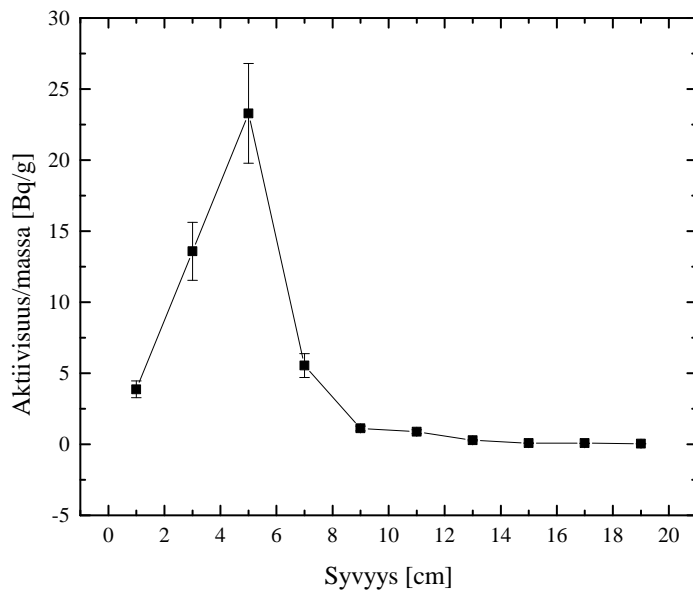
iänmäärityksen virheisiin kaikilla syvyyksillä yhtä paljon, Keitelejärven tapauksessa noin 3,8 vuotta. Näin ollen termin

$$\frac{\delta A_{v,i}}{\lambda_{^{210}\text{Pb}} \cdot A_{v,i}}$$

kontribuutioksi jää syvyydestä riippuen 1,5–13,8 vuotta. Nuorimmissa näytteissä tämä osuus on pienin johtuen puhtaasti siitä, että niistä näytteistä ^{210}Pb -koko-
naispitoisuus pystyttiin määrittämään selvästi tarkemmin kuin vanhimmista.



(a) Sedimenttikerrosten ikä syvyyden funktiona.

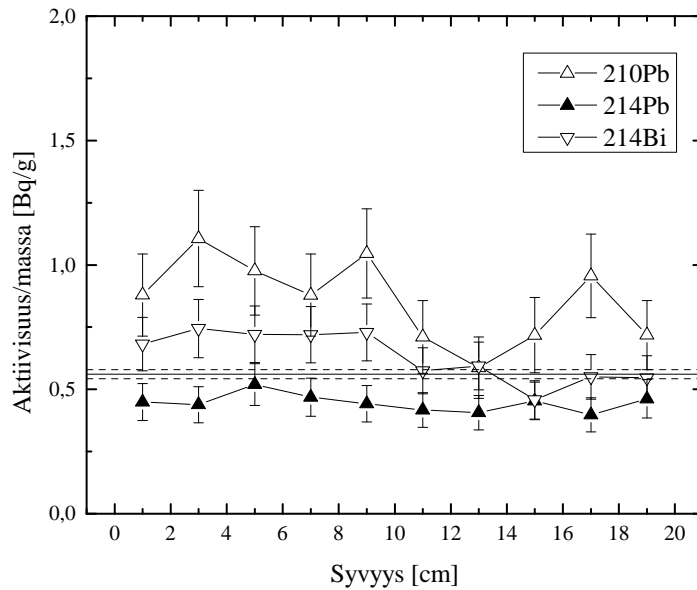


(b) Mitatut ¹³⁷Cs-pitoisuudet.

Kuva 15: Keitelejärven iänmäärittämiseen liittyvät kuvaajat.

6.2.2 Vatiajärvi

Vatiajärven sedimenttinäytteistä mitatut pitoisuudet on esitetty syvyyden funktiona kuvassa 16. Nyt on selvästi havaittavissa, että ^{210}Pb -kokonaispitoisuus ei juurikaan vähene ja siinä on muuten huomattavasti suurempia heittoa kuin Keitelejärven tapauksessa. Kantavaksi pitoisuudeksi on laskettu $(0,56 \pm 0,02)$ Bq/g, eli se on jonkin verran Keitelejärveä suurempi.

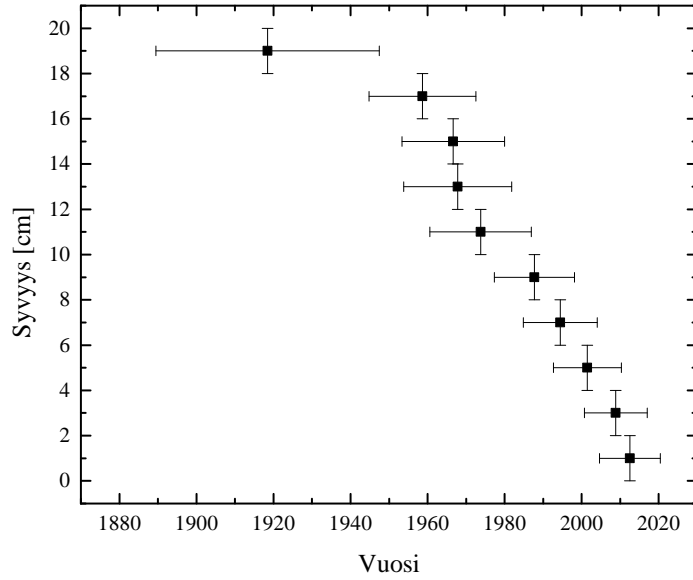


Kuva 16: Vatiajärven pitoisuudet syvyyden funktiona.

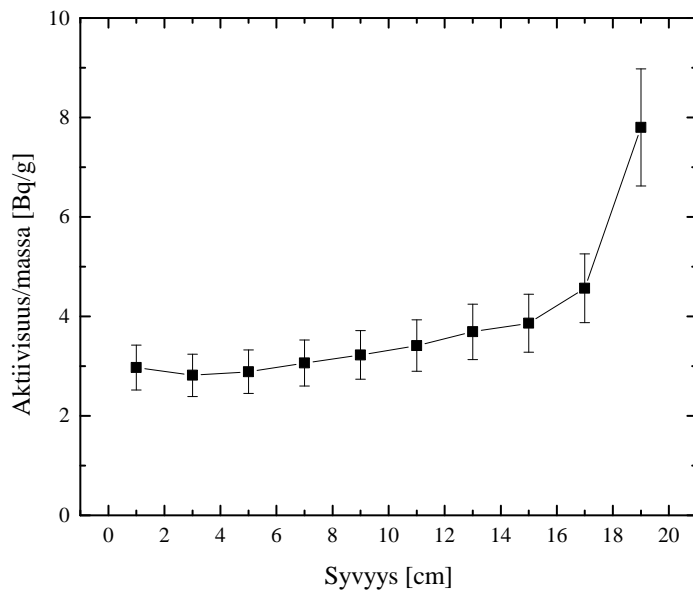
Vatiajärven sedimenttikerrosten ikä syvyyden funktiona on esitetty kuvassa 17a ja iänmäärityksen tueksi ^{137}Cs -pitoisuudet syvyyden funktiona kuvassa 17b.

Iänmääritystä tukevista ^{137}Cs -pitoisuuksista voidaan huomata, että Tšernobylin ydinvoimalaonnettomuuden aiheuttamaa piikkiä ei ole kokonaan näkyvillä, vaikkakin pitoisuuden kasvua on hieman havaittavissa syvimpien näytteiden osalta. Tämä viittaisi siihen, että Vatiajärven mittaussarja on kokonaisuudessaan juuri 1980-luvun lopun jälkeiseltä ajalta, eli noin 20–25 vuotta vanhaa. Lyijyn ^{210}Pb puoliintumisaika on 22,20 vuotta, osoittautuu Vatiajärven näytteet selkeästi liian nuoriksi lyijyjajoituksen luotettavaan käyttämiseen.

Lyijyjajoituksen antamasta iänmäärityksestä kuvassa 17a huomataan viiden nuorimman näytteen osalta iän kasvavan varsin lineaarisesti syvyyden funktiona, mutta niiden jälkeen tulee muutaman vuoden poikkeama. Neljän seuraavan näytteen



(a) Sedimenttikerrosten ikä syvyyden funktiona.



(b) Mitatut ^{137}Cs -pitoisuudet.

Kuva 17: Vatiajärven iänmäärittämiseen liittyvät kuvaajat.

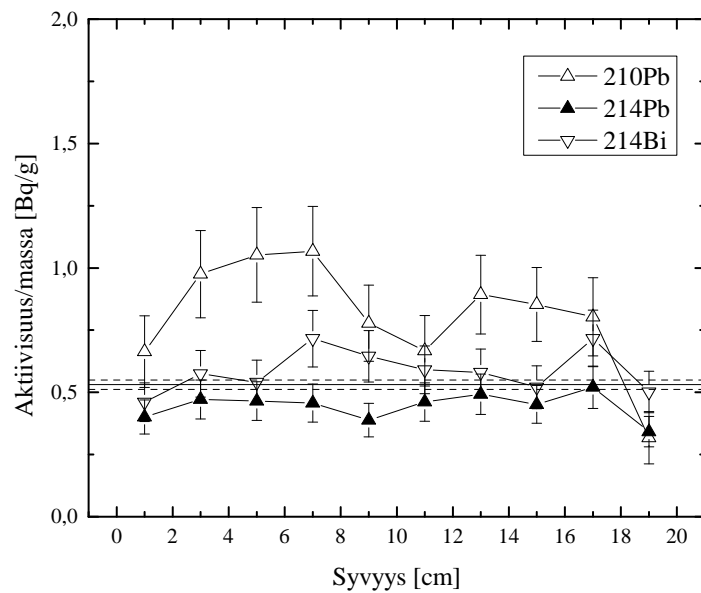
osalta ikä näyttäisi kasvavan jälleen melko lineaarisesti. Osittain tästä poikkeamasta johtuen, ei lyijyajoituksen tarjoama iänmääritys säily täysin ^{137}Cs -pitoisuuden implikoiman 20–25 vuoden aikaskaalan sisällä.

Selitystä tälle muutaman vuoden poikkeamalle voidaan hakea kuvasta 16, josta nähdään ^{210}Pb -kokonaispitoisuudessa selkeä pudotus viiden nuorimman näytteen jälkeen. Tälle pitoisuuden äkilliselle putoamiselle on vaikea määrittää tarkkaa selitystä, mutta luultavasti kyse on jonkinlaisista ympäristötekijöihin liittyvistä seikoista, jotka ovat vaikuttaneet joko sedimentoitumisnopeuteen tai kantamattoman ^{210}Pb -pitoisuuden ajautumiseen vesistön pohjaan.

Vatiajärvelle lyijyajoituksen virherajoiksi saadaan parhaimmillaankin lähes ± 10 vuotta, eli mittaukset ovat selkeästi Keitelejärveä heikommat. Pääosin tämä selittyy juuri vesistöjen ikäerolla, ^{137}Cs -pitoisuuden implikoima noin 20–25 vuoden ikäskaala on pääteltävissä myös vuonna 1988 tehdystä iänmäärityksestä [15]. Lisäksi Vatiajärven noin 1–2 cm vuosittainen sedimentoitumisnopeus on selvästi Keitelejärveä suurempi ja on mahdollista, että tästä johtuen Vatiajärven eri sedimenttikerrokset ovat hieman sekoittuneet keskenään. Tämä on mahdollista havaita myös kuvasta 16 eri kerrosten suurehkosta ^{210}Pb -pitoisuuden vaihtelusta.

6.2.3 Leppävesi

Leppäveden sedimenttinäytteistä mitatut pitoisuudet on esitetty syvyyden funktiona kuvassa 18. Vatiajärven tapaan huomataan ^{210}Pb -kokonaispitoisuuden vaihtelevan vain vähän ja että se heittelee yhtä paljon kuin Vatiajärven tapauksessa. Kantavaksi pitoisuudeksi on laskettu $(0,53 \pm 0,02)$ Bq/g, joka on virherajojen sisällä Vatiajärven kantavasta pitoisuudesta.

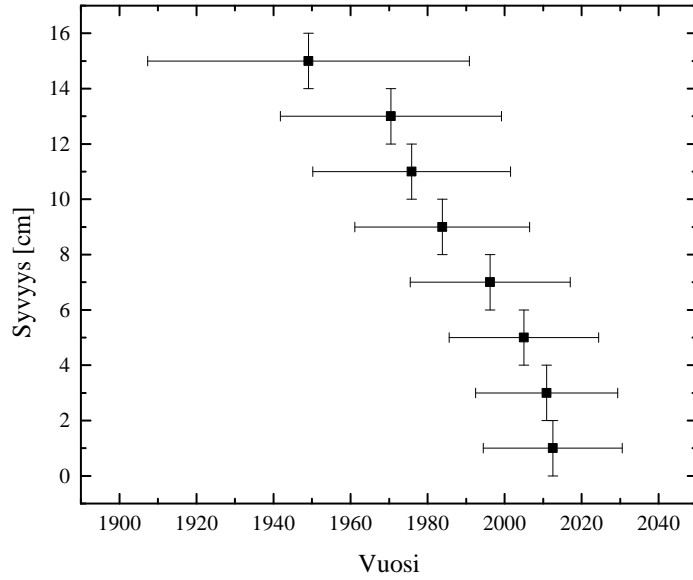


Kuva 18: Leppäveden pitoisuudet syvyyden funktiona.

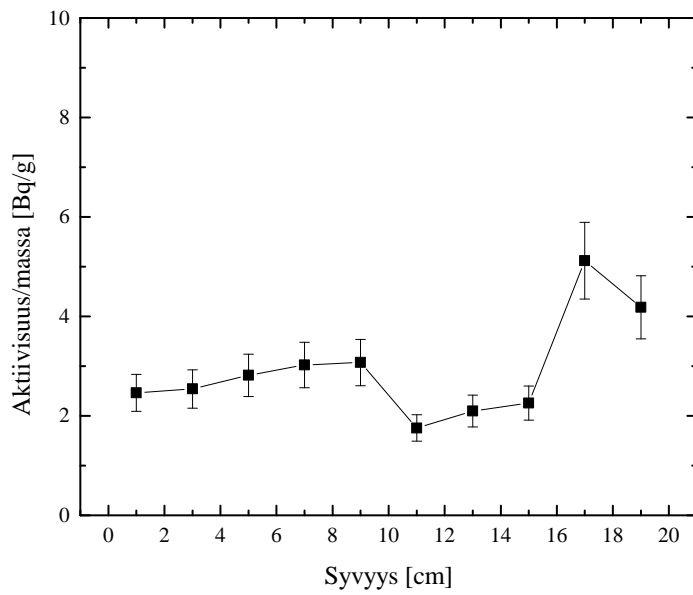
Leppäveden sedimenttikerrosten ikä syvyyden funktiona on esitetty kuvassa 19a ja iänmäärityksen tueksi ^{137}Cs -pitoisuudet syvyyden funktiona kuvassa 19b. Huomataan, että lyijyjajoitus antaa jopa Vatiajärveä epätarkemman arvion ja että ^{137}Cs -pitoisuus ei merkittävästi kasva koko mittaussarjan aikana, eli Leppäveden sedimenttinäytteet on todennäköisesti Vatiajärveäkin nuorempia.

Toisaalta on mahdollista, että viimeisen näytteen mittaaminen on syystä tai toisesta epäonnistunut, mistä antaisi viitteitä kuvasta 18 nähtävä ^{210}Pb -kokonaispitoisuuden selkeä putoaminen jopa kantavaa pitoisuutta alhaisemmalle tasolle. Mikäli Leppäveden viimeisen näytteen mitattu ^{137}Cs -pitoisuus olisi myös todellista alempana, näyttäisi sen ^{137}Cs -pitoisuus hyvin samanlaiselta kuin Vatiajärven (kuva 17b).

Leppäveden kohdalla lyijyjajoituksen virherajoiksi saadaan parhaimmillaankin jo



(a) Sedimenttikerrosten ikä syvyyden funktiona.



(b) Mitatut ^{137}Cs -pitoisuudet.

Kuva 19: Leppäveden iänmäärittämiseen liittyvät kuvaajat.

± 20 vuotta, eli enää ei voida puhua edes kovin suuntaa-antavasta tuloksesta. Tämä viittaisi siihen, että Leppävesi on nuorempaa kuin Vatiajärvi ja että kerrosten välillä olisi tapahtunut enemmän sekoittumista. Toisaalta kantava aktiivisuus on lähes yhtä suuri kuin Vatiajärvellä, mikä viittaisi samansuuruiseen sedimentoitumisnopeuteen ja kantamattoman ^{210}Pb -pitoisuuden ajautumisnopeuteen vesistön pohjaan.

7 Johtopäätökset

Teoriassa lyijyajoitus on menetelmänä hyvin yksinkertainen. Mitattavat näytteet eivät vaadi kovin monimutkaisia valmisteluja, ne kylmäkuivataan ja laitetaan muovikapseleihin, jotka säilötään eksikaattorissa ilmankosteudesta aiheutuvien haittojen ehkäisemiseksi. Mittauksiin tarvittava laitteisto on varsin suoraviivainen, se koostuu ilmaisimesta, matalataistasuojasta ja datankeruulaitteistosta. Lisäksi gammaspektroskopian avulla saadaan helposti mitattua näytteiden ^{210}Pb -pitoisuudet. Gammaspektroskopiaan perustuvien mittausten hyvä puoli on myös se, etteivät näytteet tuhoudu mittauksissa ja samaan aikaan voidaan ^{210}Pb -pitoisuuden lisäksi mitata myös muita ajoituksen kannalta oleellisia pitoisuuksia, kuten ^{214}Pb .

Tutkielmaani tehtäessä ilmeni kuitenkin useita menetelmään liittyviä ongelmakohtia. Matalataistasuojana käytetystä paksusta lyijykuoresta huolimatta isotoopin ^{210}Pb gammaenergia 47 keV on niin matala, että useissa näytteissä sen tarkkuus saattoi jäädä varsin heikoksi. Joidenkin näytteiden kohdalla tämä johtui voimakkaasta bariumin ja lyijyn röntgenpiikeistä noin 32 ja 80 keV kohdilla, mutta myös Comptonin sironta aiheutti taustan kasvamista. Lyijyn matala gammaenergia aiheutti myös ongelmia ilmaisimen tehokkuuskalibraation määrittämiseen, sillä käytettävissä ei ole paljoakaan semmoisia keinotekoisia säteilylähteitä, joista voidaan mitata yhtä pieniä gammaenergioita.

Näytteiden heikoista aktiivisuuksista johtuen mittausajat venyvät pitkiksi, tutkielmassani jokaisen näytteen mittausaika oli 24 tuntia. Mikäli mitattavana on useita pitkiä kairauksia monesta eri paikasta, kuluu mittauksiin kokonaisuudessaan helposti jopa kuukausia. Pitkät mittausajat ovat ongelmallisia myös aikataulullisesti, sillä ilmaisimien on pidettävä kylmänä koko mittausten ajan. Mikäli käytössä on nestemäisellä tyypellä tapahtuva jäähdytys ja käytössä on vain muutamien litrojen manuaalisesti täytettävä typpisäiliö (Dewar), joutuu sitä täyttämään jopa kahdesti päivässä. Ilmaisimen lämmittäminen takaisin huoneenlämpöön ei olisi järkevää, sillä ilmaisimen lämmitessä joudutaan odottamaan muutama päivä ennen sen uutta jäähdytystä. Näin ollen ilmaisinta täytettiin myös viikonloppuisin. Sähköisesti jäähdytettävä ilmaisimien olisi yksi ratkaisu, samoin suuremman typpisäiliön hankkiminen. Tällöin täyttöväli saattaisi olla muutamia vuorokausia.

Isotoopin ^{210}Pb pitkästä puoliintumisajasta (22,20 vuotta) johtuen lyijyajoitus soveltuu erittäin heikosti vain 20–30 vuotta vanhan aikaskaalan tutkimiseen, mutta 50–100 vuoden aikaskaalan tutkimiseen se soveltuu huomattavasti paremmin. Yksi lyijyajoituksen perusoletuksista on tasainen ^{210}Pb -vuo ilmakehästä, mikä yleensä toteutuukin. Mikäli sedimentoitumisnopeus vaihtelee paljon vuosittain tai mikäli eri kerrosten välillä tapahtuu sekoittumista, kärsii menetelmän toimivuus merkittävästi. Mittausten edetessä huomattiin myös, että jokaisen eri mittauspaikan näytteistä ensimmäisen ^{210}Pb -pitoisuus on toista näytettä pienempi, vaikka

pitoisuuden pitäisi pienentyä radioaktiivisuuden hajoamislakia noudattaen. Syynä tähän on mahdollisesti veden ja sedimenttikerroksen rajapinnan lietemäisyys, syvemmälle mentäessä ovat sedimenttikerrokset paljon tiheämpää maa-ainesta.

Vatiajärven ja Leppäveden osalta lyijyjajoituksella saatiin vain hyvin kvalitatiivisia tuloksia johtuen pääasiassa näytteiden nuoresta iästä, ^{137}Cs -pitoisuuksien avulla voidaan Vatiajärven näytteiden iäksi määrittää maksimissaan hieman yli 20 vuotta, Leppäveden näytteet sen sijaan ovat mahdollisesti vielä tätäkin nuorempia. Näin nuoria vesistöjä tutkittaessa tarvittaisiin enemmän näytteitä, jopa 1 cm välein paremman statistiikan saamiseksi. Myös näytteiden kokoa tai geometriaa voisi yrittää optimoida, mahdollisesti jopa pidentää mittausaikoja. Nämä saattaisi mahdollistaa hieman tarkemman lyijyjajoituksen. Menetelmä soveltuu paremmin vanhempien vesistöjen iänmääritykseen. On myös syytä muistaa, että tutkielmaani varten saadut sedimenttinäytteet eivät ole kairattu lyijyjajoitusta silmälläpitäen, vaan muuhun tarkoitukseen. Mikäli kairaukset tehtäisiin pelkästään lyijyjajoituksen tarpeisiin, voitaisiin niihin liittyviä menetelmiä ja kairausalueita optimoida paremmin.

Keitelejärven mittaukset sen sijaan antoivat viitteitä lyijyjajoituksen mahdollisuuksista vanhempien vesistöjen kohdalla. Mitatut ^{137}Cs -pitoisuudet vahvistavat Tšernobylin ydinvoimalaonnettomuuden ajankohdan ja tukevat lyijyjajoituksen antamia tuloksia.

Viitteet

- [1] A. MacRae. Radiometric dating and the geological time scale: Circular reasoning or reliable tools? *The TalkOrigins Archive* (1998).
- [2] Wikibooks: A-level physics (advancing physics) (toukokuu 2012). http://en.wikibooks.org/wiki/A-level_Physics_%28Advancing_Physics%29.
- [3] K. S. Krane. *Introductory Nuclear Physics*. John Wiley & Sons (1988).
- [4] G. F. Knoll. *Radiation detection and measurement*. John Wiley & Sons (1979).
- [5] K. J. Eskola. Luentomuistiinpanot: Hiukkasfysiikka. (2010).
- [6] J. S. Lilley. *Nuclear Physics: Principals and Applications*, 1. laitos. John Wiley & Sons (2001).
- [7] National nuclear data center (lokakuu 2012). <http://www.nndc.bnl.gov/>.
- [8] P. Reinikainen. Principles and instrumentation of ^{210}Pb dating for lake sediments. *University of Jyväskylä* (1997).
- [9] P. G. Appleby ja F. Oldfield. *Application of ^{210}Pb to sedimentation studies*. Oxford University Press (1992).
- [10] W. M. Last ja J. P. Smol. *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments: Volume 1: Basin Analysis, Coring, and Chronological Techniques*, 2. laitos. Springer (2002).
- [11] J. R. Taylor. *An Introduction to Error Analysis*, 2. laitos. University Science Books, Sausalito, CA, USA (1997).
- [12] T. M. Kusky. *Encyclopedia of Earth Science*, 1. laitos. Facts On File, Inc. (2005).
- [13] *Modular Pulse-Processing Electronics and Semiconductor Radiation Detectors*. Ortec (1997).
- [14] R. Pöllänen, S. Salomaa et al. *Säteily- ja ydinturvallisuus: Säteily ympäristössä*. Karisto Oy (2003).
- [15] P. Maatela, J. Paasivirta et al. Organic chlorine compounds in lake sediments. *Chemosphere* **21**(12), 1343–1354 (1990).