

# RADIOHIILIAJOITUS

Pertti Hautanen



Pro Gradu -tutkielma  
Jyväskylän yliopisto, Fysiikan laitos

2017

Ohjaaja: Matti Leino



## Esipuhe

Päädyin tekemään Pro Gradu -tutkielmani radiohiiliajoituksesta löydettyäni kyseisen aiheen fysiikan laitoksen nettisivulta, jossa oli valmiita gradujen aiheita. Radiohiiliajoitus oli ohjaajani Matti Leinon keksimä aihe. Aiheena radiohiiliajoitus vaikutti kiinnostavalta. Olin 2014 Ydin- ja kiihdytinpohjainen fysiikka -kurssin luennolla, jossa oli vierailevana luennoitsijana Markku Oinonen luonnontieteellisen keskusmuseon ajoituslaboratoriosta. Luennon aiheena oli radiohiiliajoitus, joten minulla oli siitä ennen gradun aloittamista jonkinlainen peruskäsitys. Tämä työ oli luonteeltaan kirjallisuuskatsaus, eli se oli radiohiiliajoituksen teoreettista tarkastelua tutustuen aiheeseen muun muassa kirjojen ja tutkimusartikkeleiden muodossa. Radiohiiliajoituksen lisäksi gradussa on käsitelty hieman myös muita radiometrisiä ajoitusmenetelmiä, joista saadaan pientä vertailunäkökulmaa.

Haluan kiittää ohjaajaani Matti Leinoa hyvästä gradun aiheesta ja neuvoista, ja myös Markku Oinosta, jolta sain materiaalia ja tietoa gradua varten. Kiitos myös vanhemmilleni erityisesti taloudellisesta tuesta opiskelujeni aikana.

Pertti Hautanen

## Tiivistelmä

Radiohiiliajoitus on käytetyin ajoitusmenetelmä, joka perustuu radiohiilen  $^{14}\text{C}$  radioaktiiviseen hajoamiseen.  $^{14}\text{C}$  on kolmas luonnossa esiintyvistä hiilen isotoopeista stabiilien isotooppien  $^{12}\text{C}$  ja  $^{13}\text{C}$  lisäksi. Radiohiili on  $\beta^-$ -hajoava isotooppi, jonka nykyinen niin sanottu Cambridgen puoliintumisaika on  $(T_{1/2})_C = 5730 \pm 40$  vuotta. Radiohiiliajoituksissa kuitenkin käytetään edelleen Willard F. Libbyn aikanaan selvittämää arvoa, joka on  $(T_{1/2})_L = 5568 \pm 30$  vuotta.

Radiohiiltä syntyy Maapallolla yläilmakehässä kosmisen säteilyn johdosta, kun kosmisen säteilyn tuottama sekundäärinen neutronisäteily törmää typen  $^{14}\text{N}$  kanssa. Myös ydinvoimalat ja ilmakehässä tehdyt ydinaseiden räjäytykset ovat tuottaneet radiohiiltä. Radiohiili reagoi ilmakehän hapen kanssa muodostaen niin sanottua raskasta hiilidioksidia. Radiohiiltä sisältävä hiilidioksidi kulkeutuu ilmavirtojen mukana ympäri ilmakehää aina maanpinnalle asti. Hiilidioksidia sitoutuu veteen, jonka myötä radiohiiltä kulkeutuu vedessä eläviin organismeihin. Maan pinnalla kasvit käyttävät hiilidioksidia yhteyttämiseen, jolloin radiohiiltä kulkeutuu kasveihin. Ravintoketjun myötä radiohiiltä kulkeutuu kasvis- ja lihansyöjiin. Kasvien ja eliöiden radiohiilipitoisuus vastaa kutakuinkin ilmakehän radiohiilipitoisuutta. Kun kasvi tai eliö kuolee, loppuu radiohiilen kulkeutuminen siihen, jolloin siinä olevan radiohiilen määrä alkaa laskea radioaktiivisen hajoamisen myötä.

Ajoitus perustuu eksponentiaaliseen hajoamislakiin. Perinteinen radiohiiliajoitus perustuu näytteessä olevan radiohiilen aktiivisuuden mittaamiseen. Uudempi ja parempi tapa tehdä radiohiiliajoitus on mitata isotooppien  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  ja  $^{14}\text{C}$  lukumäärien suhteet kiihdytinmassaspektrometrillä. Molemmissa

tapauksessa tarvitaan myös standardoitu vertailuarvo. Vertailuarvona käytetään vuoden 1950 ilmakehän radiohiilipitoisuutta. Ajoituksessa oletetaan, että ilmakehän radiohiilipitoisuus on vakio. Tällöin saadaan niin sanottu radiohiili-ikä, joka ei kuitenkaan vastaa todellisuutta, koska ilmakehän radiohiilipitoisuus ei ole ollut vakio ja ajoituksessa käytetään Libbyn puoliintumisaikaa. Virheellinen radiohiili-ikä korjataan todellisemmaksi kalibrointikäyrän avulla, jolloin saadaan kalibroitu ikä. Radiohiiliajoituksella voidaan ajoittaa pääasiassa maksimissaan noin 50 000 – 55 000 vuotta vanhoja näytteitä. Näytteinä on pääasiassa eloperäisiä asioita, mutta myös esimerkiksi muurauslaasti voi sisältää radiohiiltä, koska siihen sitoutuu hiilidioksidia sen kuivuessa.

Avainsanat: radiohiili, radiohiiliajoitus, radioaktiivinen hajoaminen.

# Sisällys

1	Johdanto .....	8
2	Radiohiiliajoituksen historia.....	10
2.1	Kosmisen säteilyn keksiminen .....	10
2.2	Radiohiiliajoituksen alkuvaiheet ja sen kehittyminen .....	11
3	Kosminen säteily .....	14
4	Radioaktiivisuuden perusteet ja hajoamislaki .....	17
4.1	Radioaktiivinen hajoaminen .....	17
4.2	Eksponentiaalinen hajoamislaki ja aktiivisuus.....	19
4.3	Hajoamistavat .....	23
4.3.1	Alfahajoaminen.....	23
4.3.2	Beetahajoaminen.....	25
4.3.3	Gammahajoaminen .....	28
4.3.4	Isomeerinen siirtymä .....	30
4.3.5	Sisäinen konversio.....	30
4.3.6	Spontaani fissio .....	31
4.3.7	Hajoamisketjut .....	32
5	Radiohiili .....	34
5.1	Radiohiilen $^{14}\text{C}$ syntyminen, kulkeutuminen luonnossa ja pitoisuus ilmakehässä.....	34
5.2	$^{14}\text{C}$ -isotoopin hajoaminen.....	38
6	Radiohiiliajoituksen tekeminen .....	40
6.1	Näyte ja sen alkukäsittely ennen mittausta.....	40
6.2	Mittaustekniikat.....	43
6.2.1	Aktiivisuuden mittaaminen.....	43
6.2.2	Kiihdytinmassaspektrometri .....	45
6.3	Fraktinaatio, normitus ja radiohiilistandardit .....	49

6.4	Kalibrointikäyrät.....	55
6.4	Iän määrittäminen .....	68
6.5	Esimerkkejä radiohiiliajoituksen kohteista .....	80
7	Muita radiometrisiä ajoitusmenetelmiä.....	84
7.1	Rubidium-strontium-ajoitus.....	84
7.2	Samarium-neodyymi-ajoitus.....	84
7.3	Kalium-argon-ajoitus.....	85
7.4	Argon-argon-ajoitus.....	86
7.5	Renium-osmium-ajoitus .....	86
7.6	Jodi-ksenon-ajoitus.....	87
7.7	Luonnon hajoamissarjoissa esiintyvien isotooppien pitoisuuksiin ja hajoamiseen perustuvia ajoitusmenetelmiä.....	87
7.7.1	Uraani-uraani-ajoitus.....	87
7.7.2	Uraani-lyijy-ajoitus .....	87
7.7.3	Torium-lyijy-ajoitus .....	88
7.7.4	Lyijyajoitus .....	88
7.7.5	Helium-ajoitus .....	89
7.7.6	Fissiojäljet .....	90
7.8	Luminesenssiajoitus.....	90
8	Yhteenveto .....	92
	Lähteet.....	95

# 1 Johdanto

Erilaisia ajoitusmenetelmiä on olemassa useita, joita käytetään eri tarkoituksiin. Radiohiiliajoitus on yksi radiometrisistä ajoitusmenetelmistä. Radiometriset ajoitusmenetelmät perustuvat radioaktiiviseen hajoamiseen. Radiohiiliajoitus perustuu radiohiilen eli hiilen isotoopin  $^{14}\text{C}$  hajoamiseen. Sen puoliintumisaika on 1960-luvulla määritetty  $(T_{1/2})_C = 5730 \pm 40$  vuotta [1], jota kutsutaan myös Cambridgen puoliintumisajaksi. Ajoitusta tehdessä käytetään kuitenkin historiallisista syistä Willard F. Libbyn 1940- ja 1950-lukujen vaihteessa selvittämää arvoa  $(T_{1/2})_L = 5568 \pm 30$  vuotta [2]. Syynä tähän on se, että halutaan varmistaa mittaus tulosten vertailtavuus ja kalibrointitaulukoiden yhtenäisyys vanhoihin tuloksiin, jotka on saatu käyttämällä Libbyn saamaa puoliintumisarvoa. Korjaus tehdään kalibrointikäyrillä, jotka korjaavat virheellisen puoliintumisajan käytön. Kalibrointikäyrät korjaavat myös ilmakehän tai veden radiohiilipitoisuuden vaihtelun aiheuttaman virheen laskennallisessa näytteen iän arvossa.

Radiohiiliajoitus on käytetyin ajoitusmenetelmä arkeologiassa ja paleontologiassa. Sitä käytetään erityisesti eloperäistä alkuperää olevien asioiden ajoittamiseen. Radiohiiliajoitusta voidaan käyttää myös keramiikan ajoittamiseen, mikäli keramiikassa on puuhiiltä sisältävää kuona-ainetta, muurauslaastin ajoittamiseen, koska se sitoo ilmasta hiilidioksidia, sekä rautaesineiden ajoittamiseen, koska rautaa on tuotettu ennen teollista vallankumousta pääosin puuhiilen avulla, ja sulatuksen yhteydessä rautaan sekoittuu noin 0,1 – 5 % hiiltä [3]. Myös nykyään teräs ja valurauta sisältävät hiiltä, mutta niiden sisältämä hiili on peräisin kivihielestä, joka on syntynyt maakerrosten alle jääneistä kasveista (erityisesti puista) kovassa paineessa ja hapettomassa tilassa pääosin kivihieilikaudella noin 300 miljoonaa vuotta sitten [4]. Näin vanha eloperäinen materiaali ei enää sisällä



radiohiiltä  $^{14}\text{C}$ , koska se on ehtinyt hajota radioaktiivisen hajoamisen myötä kokonaan.

Radiohiiliajoituksella voidaan ajoittaa maksimissaan pääsääntöisesti noin 50 000 – 55 000 vuotta [1] vanhoja näytteitä. Kiihdytinmassaspektrometrillä kyetään teknisesti tekemään vieläkin vanhempien näytteiden ajoituksia, mutta silloin ajoituksen tarkkuus huononee selvästi. Perinteinen tapa, nykyään selvästi vähemmän käytetty keino tehdä radiohiiliajoitus, on mitata näytteen radiohiilen aktiivisuus. Pääosin ajoitukset tehdään vanhoille näytteille, jotka ovat ajalta ennen vuotta 1950. Radiohiiliajoitus voidaan tehdä myös uudemmille näytteille.

Tässä työssä olen tutustunut teoreettisella tasolla radiohiiliajoituksen matemaattiseen pohjaan, eri mittausmenetelmiin ja radiohiiliajoitukseen vaikuttaviin asioihin. Luvussa 7 on käsitelty lyhyesti muita paljon käytettyjä radiometrisiä ajoitusmenetelmiä, joista saa hieman vertailupohjaa radiohiiliajoitukselle.

## 2 Radiohiiliajoituksen historia

### 2.1 Kosmisen säteilyn keksiminen

Vuosina 1908 – 1912 maanpinnalla havaittiin, että maankuoressa tai ilmakehässä oli ennestään tuntematon säteilylähde. Se sai aikaan sähköisiä varauksia ionisatiokammion kaasussa. Yhdessä kuutiosenttimetrissä kaasua havaittiin 10 – 20 uutta ioniparia joka sekunti. Säteilyn todettiin myös olevan erittäin läpikäyvä. [5, s. 38]

Victor Hess tutki ilmakehän säteilyarvoja tekemällä seitsemän kuumailmapalloon lentoa vuosina 1911 – 1912. Kuumailmapallossa oli mukana kolme ionisatiokammiota säteilymittauksia varten. Korkeimmillaan Hess lensi 5350 metrin korkeudella. Hessin mittausten perusteella ionisoivan säteilyn intensiteetti kasvoi, kun korkeutta oli yli 2000 metriä. 5000 metrin korkeudella intensiteetti oli Maan pinnan tasoon verrattuna jo nelinkertainen. Hess suoritti mittaukset siten, ettei intensiteetin muutos voinut johtua muun muassa vuorokauden ajasta. Hess päätteli, että havaittu säteily voi tulla ainoastaan ilmakehän ulkopuolelta, mahdollisesti jopa aurinkokunnan ulkopuolelta. [6]

Robert Millikan (1868 – 1953) tutki myös ilmakehän säteilyarvoja, ja vahvisti Hessin tutkimustuloksen ja päätelmän, että korkealla ilmakehässä havaitun säteilyn lähde on oltava ilmakehän ulkopuolella. Millikan antoi vuonna 1925 kyseiselle säteilylle nimen ”cosmic rays”, kosminen säteily. [7]

Carl David Anderson (1905 – 1991) teki Millikanin ohjauksessa kosmisen säteilyn tutkimusta. Hän havaitsi vuonna 1932 sumukammiossa hiukkasjälkiä elektronin tapaisesta hiukkasesta, jolla oli positiivinen varaus. Kyseinen hiukkanen oli

positroni, jonka Anderson löysi kokeellisesti ensimmäisenä henkilönä. Positronin olemassa olon ennusti aiemmin Paul Dirac (1902 – 1984). [8]

G. L. Locker puolestaan löysi kosmisen säteilyn neutronit vuonna 1933. Arthur H. Compton (1892 – 1962) havaitsi, että kosmisen säteilyn intensiteetti riippuu leveysasteista. [6]

## **2.2 Radiohiiliajoituksen alkuvaiheet ja sen kehittyminen**

Vuonna 1934 Yalen yliopistossa F. N. D. Kurie (1907 – 1972) pommitti nopeilla ja myöhemmin myös hitailla neutroneilla typpi-atomeja. Hän havaitsi sumukammiossa juovan, jonka oli jättänyt tuntematon hiukkanen. Hän päätteli, että kyseessä voisi olla  $^{14}\text{C}$ -isotooppi. Vahvistus hänen päättelylleen tuli myöhemmin. Vuonna 1939 C. G. ja D. D. Montgomery ehdottivat, että radiohiiltä syntyy mahdollisesti myös ilmakehässä tyypestä kosmisen säteilyn vaikutuksesta. Vuonna 1940 Sam Ruben ja Martin Kamen valmistivat radiohiiltä grafiitista. He saivat  $^{14}\text{C}$ :n puoliintumisajaksi 4000 vuotta. Samalla he havaitsivat, että radiohiilen tuotto tyypestä oli paljon tehokkaampaa kuin grafiitista. [6]

1940-luvulla Willard F. Libby (1908 – 1980) alkoi johtaa radiohiilen tutkimusta Chicagon yliopistossa. Hän esitti vuonna 1946, että radiohiiltä pitäisi löytyä elävästä materiaalista selkeitä määriä. Hänen ensimmäinen tehtävänsä oli osoittaa kyseinen väite todeksi. Hänen tarkoituksensa oli tutkia biometaania ja osoittaa, että siinä oli radiohiiltä. Ongelmana oli kuitenkin se, että hänen käyttämällä geigermittarilla oli hankalaa erottaa radiohiilestä peräisin olevaa säteilyä taustasäteilystä, jonka säteily määrä ylitti radiohiilen tuottaman säteilyn 400 kertaisesti. Libby tutkimusryhmineen (esim. Ernie Anderson ja James Arnold) onnistui kuitenkin havaitsemaan radiohiiltä ja siten osoittamaan, että eloperäisessä materiaalissa voi olla radiohiiltä. [9]

Havaittuaan, että radiohiiltä on eloperäisessä aineessa, Libby ja hänen kollegansa kehittivät mittaustekniikkaa, jolla he pystyivät tutkimaan radiohiiltä tarkemmin. Hän myös mittasi laitteensa avulla radiohiilen puoliintumisajaksi  $T_{1/2} = 5568 \pm 30$  vuotta [2]. Nykyinen arvo on 1960-luvun alussa määritetty  $T_{1/2} = 5730 \pm 40$  vuotta [1], joka tunnetaan nimellä Cambridgen puoliintumisaika. Libbyn puoliintumisaikaa käytetään edelleen radiohiiliajoituksessa, jotta nykyiset ajoitukset ovat vertailukelpoisia vanhojen mittausten kanssa.

Libby alkoi tutkimusryhmänsä kanssa soveltaa radiohiiltä ajoituksessa 1940-luvun lopulla. Libby ja Arnold tutkivat vuonna 1949 Egyptistä tuotua faarao Zoserin haudasta löytynyttä akasiapuunäytettä, jonka iäksi arkeologit olivat arvioineet  $4650 \pm 75$  vuotta [6]. Näytteen iäksi radiohiiliajoituksella he saivat  $3979 \pm 350$  vuotta [6]. Tämän jälkeen Libby tutkimusryhmineen alkoi mitata radiohiilipitoisuutta puiden vuosirenkaista. Tutkimuksissaan he tulivat muun muassa siihen tulokseen, että ilmakehän radiohiilipitoisuus on ollut kymmeniä tuhansia vuosia vakio. Libby julkaisi vuonna 1952 suositun kirjan nimeltä *Radiocarbon Dating*, jossa käsiteltiin Libbyn ja hänen tutkimusryhmänsä tutkimuksia radiohiiliajoituksesta. Libby sai vuonna 1960 kemian Nobel-palkinnon työstään radiohiiliajoituksen kehittämisessä [9].

1950-luvulla huomattiin, että ilmakehän radiohiilipitoisuus ei pysy vakiona, ja kyseisen vuosikymmenen lopulla laadittiin ensimmäinen standardi radiohiilipitoisuudelle. Radiohiilipitoisuuden standardiarvoksi valittiin vuoden 1950 ilmakehän radiohiilitaso, jota korjattiin hieman, koska fossiilisten polttoaineiden käytön ja teollisuuden tuottamat hiilidioksidipäästöt olivat jo silloin laimentaneet hieman ilmakehän radiohiilipitoisuutta. Standardiarvoa varten on vuosien mitaan valmistettu standardimateriaaleja. Vuosi 1950 valittiin myös eräänlaiseksi nollapisteksi, johon näytteen ikä määritetään. [9]

Ilmakehän radiohiilipitoisuus ei ole pysynyt vakiona, mutta laskettaessa se oletetaan vakioksi, jonka arvo on vuoden 1950 ilmakehän radiohiilen pitoisuus. Tällä oletuksella ja käyttämällä Libbyn määrittämää puoliintumisaikaa, saadaan niin sanottu radiohiili-ikä, jossa voi olla paljonkin virhettä. Tämän virheen korjaamiseksi on 1960-luvulta lähtien laadittu kalibrointikäyriä, joiden avulla saadaan kalibroitu ikä.

Radiohiiliajoituksen alkuajoista lähtien perinteinen iän määrittäminen on perustunut radiohiilen aktiivisuuden mittaamiseen. Nykyään radiohiiliajoitukset tehdään pääosin, jos vain mahdollista, kiihdytinmassaspektrometrin avulla. Sillä mitataan suoraan hiilen eri isotooppien lukumäärät. Ensimmäinen radiohiiliajoitus kiihdytinmassaspektrometrillä tehtiin vuonna 1977 [9]. Radiohiiliajoitusten tekeminen kiihdytinmassaspektrometrillä yleistyi kunnolla kuitenkin vasta 1990-luvulla, ja 2000-luvulta lähtien radiohiiliajoitukset on pääosin tehty kiihdytinmassaspektrometrillä.

### 3 Kosminen säteily

Kosminen säteily on avaruudesta tulevaa varauksellisten hiukkasten säteilyä. Kosminen säteily on peräisin Auringosta ja aurinkokunnan ulkopuolelta (galaktinen kosminen säteily). Kosmisella säteilyllä saatetaan välillä tarkoittaa pelkästään aurinkokunnan ulkopuolelta tulevia erittäin suurienergisiä hiukkasia. Auringosta tulevaa hiukkasvirtausta sanotaan myös Aurinkotuuleksi. Kosminen säteily koostuu pääasiassa protoneista, joita on noin 90 % kosmisen säteilyn hiukkasista, toiseksi eniten, noin 9 %, on alfahiukkasia ja noin 1 % hiukkasista on elektroneja ja raskaampia täysin ionisoituneita atomiytimiä [10, s. 122]. Erityisesti galaktinen kosminen säteily on suurin piirtein tasaista, eli siinä ei ole havaittu suurta paikallista tai ajallista vaihtelua.

Kosmisesta säteilystä suurienergisimmät hiukkaset ovat peräisin aurinkokunnan ulkopuolelta. Niiden hiukkasten energiat vaihtelevat välillä  $10^8 - 10^{20}$  eV [10, s. 122] ja keskimääräinen hiukkaskertymänopeus noin 4 – 10 hiukkasta/(cm<sup>2</sup>s) [5, s. 39]. Aurinkotuulen keskimääräinen nopeus Maapallon kohdalla on 500 km/s [10, s. 304] ja hiukkastiheys 5 – 10 hiukkasta/cm<sup>3</sup> [5, s. 39]. Aurinkotuulen sisältämien protonien energia on keskimäärin 500 eV ja elektronien 0,25 eV [5, s. 39]. Ero galaktiseen kosmiseen säteilyyn on siten valtava. Auringosta peräisin olevilla hiukkasilla ei yleensä ole tarpeeksi energiaa läpäistä Maan magneettikenttää. Ne pääsevät kulkeutumaan ilmakehään pääasiassa vain lähellä magneettisia napoja, kuten Suomen kohdalla, joissa magneettikenttä kaartuu kohti maanpintaa. Varautuneiden hiukkasten kulkusuunta muuttuu magneettikentän mukaan kohti Maata, ja osuessaan ilmakehään hiukkaset viritävät ilmakehän atomeja ja molekyyliä. Viritystilan purkautuessa syntyy valoa, josta on seurauksena revontulia.

Auringonpurkaukset ovat voimakkaita Auringon pinnan lähellä tapahtuvia purkauksia, joissa avaruuteen sinkoutuu pääasiassa protoneita. Pienissä purkauksissa protonien saama energia on luokkaa 1 – 100 MeV [5, s. 40]. Voimakkaissa roihupurkauksissa protonien saama energia voi olla suurempi, mutta harvoin yli 10 000 MeV [5, s. 40]. Auringonpurkausten sinkoamien hiukkasten energia saattaa riittää siihen, että niitä pääsee Maan ilmakehään myös muualla kuin lähellä magneettisia napoja.

Aurinkokunnan ulkopuolelta tulevaa kosmista säteilyä on havaittu tulevan maapallolle joka puolelta yhtä paljon. Koska sen energia on erittäin suuri, täytyy sen olla peräisin jostain erittäin suurienergistä lähteistä. Yhtenä varteenotettavana lähteenä pidetään supernovaräjähdyksiä. Muita mahdollisia lähteitä ovat mustat aukot, kvasaarit, neutronitähdet ja jopa alkuräjähdyks. Pääosa galaktisesta kosmisesta säteilystä on todennäköisesti peräisin Linnunradasta.

Ilmakehään pääsevästä kosmisesta säteilystä pääosa on galaktista kosmista säteilyä. Suurienergiset hiukkaset vuorovaikuttavat ilmakehän atomien ja molekyylien kanssa synnyttäen varauksellisia ja varauksettomia sekundäärisiä hiukkasia kuten protoneja, neutroneja, pioneja ja pienen varausluvun ytimiä [5, s. 43]. Syntyneet sekundääriset protonit ja neutronit aiheuttavat ilmakehässä hadronikasКАДin eli ne synnyttävät lisää protoneja ja neutroneja. Arviolta yksi ilmakehään tuleva protoni saattaa aiheuttaa jopa miljoona sekundäärihiukkasta [5, s. 43].

Syntyneet varauksettomat pionit ( $\pi^0$ -mesonit) hajoavat ilmakehässä suurienergiseksi fotoneiksi, joiden vuorovaikutuksesta ilman kanssa syntyy suurienergisiä elektroneja ja edelleen muun muassa fotoneita, jolloin seurauksena on sähkömagneettinen kaskadi. Varaukselliset pionit ( $\pi^-$ - ja  $\pi^+$ -mesonit) hajoavat myoneiksi ja edelleen elektroneiksi. Myoneilla on suuri todennäköisyys läpäistä

ilmakehä ja päätyä aina maanpinnalle asti, sillä ne kulkevat pitkiäkin matkoja kokematta vuorovaikutusta. [5, s. 43 – 44]

Kosmisen säteilyn synnyttämät sekundääriset hiukkaset aikaansaavat ilmakehässä uusia radioaktiivisia nuklideja, ns. kosmogeenisia radionuklideja. Eniten syntyy radiohiiltä  $^{14}\text{C}$ , jonka tuottonopeus on luokkaa 25 000 atomia/(m<sup>2</sup>s). Muita kosmogeenisia radionuklideja ovat  $^3\text{H}$ ,  $^7\text{Be}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{32}\text{Si}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ ,  $^{35}\text{S}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Ar}$ ,  $^{39}\text{Ar}$  ja  $^{81}\text{Kr}$ . [5, s. 45]



## 4 Radioaktiivisuuden perusteet ja hajoamislaki

Eri alkuaineiden atomit eroavat toisistaan protonien ja elektronien lukumäärän perusteella. Atomissa protonien ja elektronien lukumäärä on yhtä suuri. Tietyn alkuaineen eri isotoopit eroavat toisistaan neutronien lukumäärän perusteella. Protonien lukumäärän eli protoniluvun symboli on  $Z$  ja neutroniluvun  $N$ . Isootopissa olevien protonien ja neutronien summa on nimeltään massaluku  $A$ . Tietyn isotoopin, olkoon se nyt  $X$  ( $X$ :n paikalle tulee alkuaineen kemiallinen merkki), eri isotooppeja voidaan merkitä merkinnällä  ${}^A_ZX_N$ . Yleensä neutronilukua ei merkitä, koska neutronien lukumäärä saadaan laskettua vähentämällä protoniluku massaluvusta. Tavallista on myös se, että protonilukukin jätetään merkitsemättä selkeyden vuoksi, joten merkintä on silloin muotoa  ${}^AX$  (esimerkiksi  ${}^{14}C$ ). Toinen yleinen tapa merkitä isotooppeja on merkintä  $X-A$  (esimerkiksi  $C-14$ ).

### 4.1 Radioaktiivinen hajoaminen

On olemassa kahdenlaisia alkuaineiden isotooppeja pisyvyyden suhteen, stabiileja ja epästabiileja. Stabiilien isotooppien ytimet eivät hajoa spontaanisti. Epästabiilit ytimet taaskin hajoavat spontaanisti, eli hajoaminen tapahtuu luonnostaan ilman ulkoisten tekijöiden vaikutusta. Epästabiileja isotooppeja sanotaan radioaktiivisiksi.

Radioaktiivisessa hajoamisessa ydin muuttuu toiseksi ytimeksi. Siinä emoydin (emonuklidi) hajoaa tytärytimeksi (tytärnuklidi), ja samalla ytimestä emittoituu hiukkanen ( $\alpha$ - tai  $\beta$ -hiukkanen) ja samalla mahdollisesti myös gammasäde.

Radioaktiivinen hajoaminen on satunnaisilmiö, eli tietyn radioaktiivisen ytimen hajoamisajankohtaa ei pysty määrittämään etukäteen. Radioaktiivisten aineiden hajoaminen voi tapahtua ketjuna, jossa tytärytimet ovat myös radioaktiivisesti

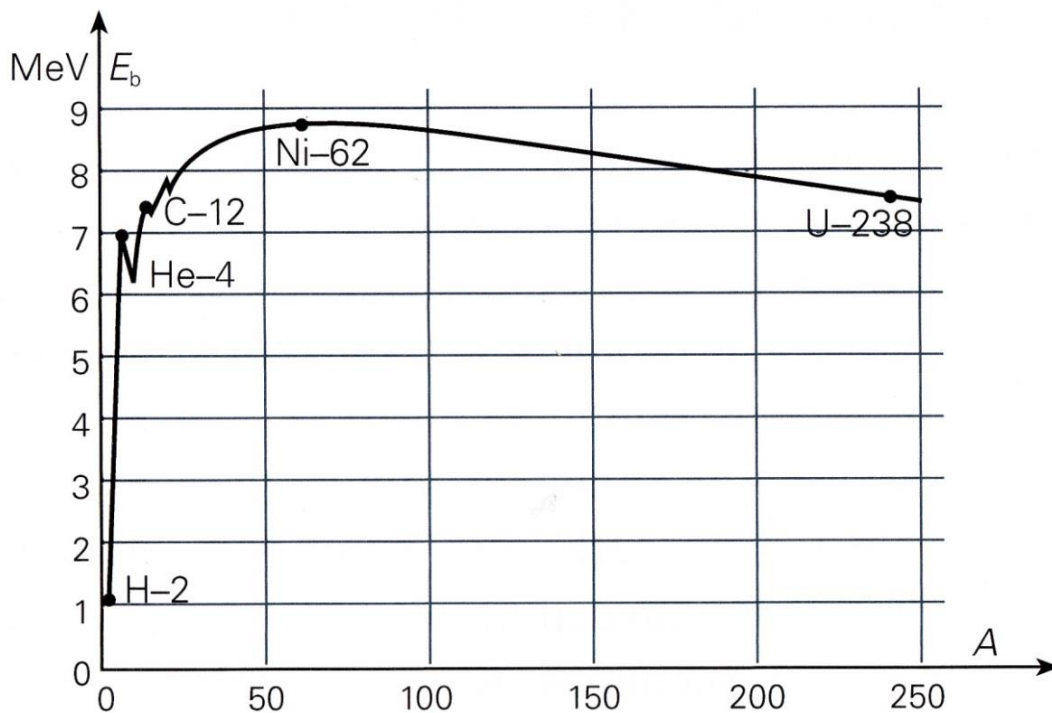
hajoavia. Tällaista ketjua sanotaan hajoamisketjuksi. Hajoamisketju voi myös haarautua, eli ketjussa olevilla isotoopeilla voi olla vaihtoehtoisia hajoamistapoja.

Sitä energiaa, joka tarvitaan ytimen hajottamiseksi, tai joka vapautuu vapaiden nukleonien muodostaessa ytimen, sanotaan ytimen sidosenergiaksi  $Q$ . Toisin sanoen sidosenergia tarvitaan erottamaan perustilassa olevan ytimen nukleonit (protonit ja neutronit) niin etäälle toisistaan, että niiden välillä olevat vuorovaikutukset ovat merkityksettömiä. Voima, joka pitää ytimen koossa, on nukleonien välillä vallitseva vahva vuorovaikutus. Protonien kohdalla sidosenergiaan vaikuttaa myös niiden välillä oleva sähköinen vuorovaikutus (Coulombin voima), joka protonien välillä on repulsiivinen (hylkivä). Sidosenergian vuoksi ytimen massa on pienempi kuin sen muodostavien yksittäisten nukleonien massojen summa. Sidosenergialle pätee yhtälö

$$Q = (Zm_p + Nm_n - M)c^2, \quad (1)$$

missä  $m_p$  on protonin massa,  $m_n$  neutronin massa,  $M$  ytimen massa ja  $c$  valon nopeus. Yhtälössä sulkeiden sisälle jäävä osuus vastaa ytimen massavajetta  $\Delta m$ . Yhtälö (1) on analoginen Einsteinin kuuluisan yhtälön  $E = mc^2$  kanssa. [11, s. 16]

Ytimen stabiiliutta kuvaa hyvin sidosenergia nukleonia kohden,  $Q/A$ . Mitä suurempi kyseinen arvo on, sitä stabiilimpi ydin on. Keskiraskailla ja raskailla ytimillä nukleonia kohti laskettu energia on noin 8 MeV [11, s. 17] ja keveillä ytimillä tätä pienempi. Kuvassa 1 on käyrä, joka kuvaa ytimien sidosenergiaa yhtä nukleonia kohti massaluvun funktiona.



**Kuva 1.** Ytimen sidosenergia yhtä nukleonia kohti massaluvun funktiona. Maksimi on suunnilleen nikkelin  $^{62}\text{Ni}$  kohdalla. Piikki heliumin  $^4\text{He}$  kohdalla johtuu siitä, että se on poikkeuksellisen pysyvä isotooppi. (Lähde [12, s. 444])

Alkuaineita tunnetaan nykyään 118 kappaletta [13]. Alkuaineiden isotooppeja tunnetaan sen sijaan yli 3000 [14, s. 1335]. Kaikista isotoopeista vain 266 [14, s. 1335] on stabiileja. Valtaosa radioaktiivisista isotoopeista on keinotekoisia.

## 4.2 Eksponentiaalinen hajoamislaki ja aktiivisuus

Radioaktiivinen hajoaminen noudattaa eksponentiaalista hajoamista. Yksittäisen ytimen hajoamishetkeä ei voi ennustaa, sillä radioaktiivinen hajoaminen on statistinen eli satunnainen prosessi. Satunnaisuudestaan huolimatta on todettu, että radioaktiivinen hajoaminen noudattaa hyvin tiettyä kaavaa, sillä radioaktiiviset lähteet sisältävät tavallisesti hyvin suuren määrän ytimiä.

Kullekin radioaktiiviselle aineelle voidaan laskea yhden hajoamisen todennäköisyys aikayksikössä. Tätä todennäköisyyttä kuvaa kullekin radioaktiiviselle isotoopille ominainen hajoamisvakio  $\lambda$ . Lyhyellä aikavälillä  $(t, t + dt)$  tapahtuvan yhden hajoamisen todennäköisyys on siten  $\lambda dt$ . Kun ytimien lukumäärä hetkellä  $t$  on  $N(t)$  ja ytimien lukumäärän muutos  $dN(t)$ , saadaan hajoamisvakiolle yhtälö

$$\lambda = -\frac{1}{N(t)} \frac{dN}{dt}. \quad (2)$$

Ratkaisemalla  $N(t)$  integroimalla yhtälö (2) saadaan hajoamislaiksi

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (3)$$

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

Ydinten lukumäärää on hyvin vaikea mitata. Helpompaa on tarkastella hajoaneiden ydinten lukumäärää jolloin aikavälillä  $\Delta t$ , jota kuvaa suure aktiivisuus  $A(t)$ , joka siis tarkoittaa hajoamisten lukumäärää aikayksikössä. Sen SI-järjestelmän yksikkö on Bq (Becquerel) = 1/s. Sen vanha yksikkö on Ci (Curie). Yhtälöä (3) käyttäen saadaan

$$|\Delta N| = N(t) - N(t + \Delta t) = N_0 e^{-\lambda t} (1 - e^{-\lambda \Delta t}). \quad (4)$$

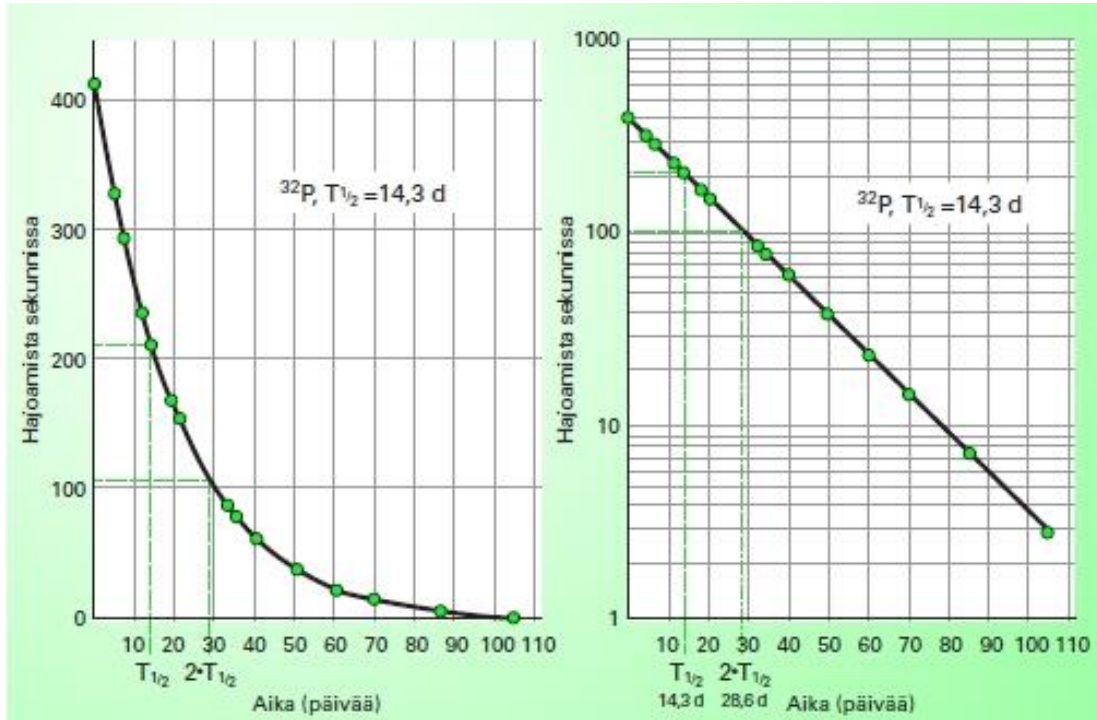
Oletetaan, että tarkasteltava aikaväli on pieni verrattuna isotoopin puoliintumisaikaan  $T_{1/2}$  eli  $\Delta t \ll T_{1/2}$ . Puoliintumisaika  $t = T_{1/2}$  on se aika, jonka kuluessa puolet radioaktiivisen aineen ytimistä on hajonnut tarkastelun alkamisajankohdasta lähtien. Kun edellä mainittu oletus tehdään, saadaan yhtälö (4) muotoon

$$\left| \frac{dN}{dt} \right| = \lambda N_0 e^{-\lambda t}. \quad (5)$$

Koska aktiivisuus on hajoaneiden ydinten lukumäärä tietyllä aikavälillä, saadaan yhtälöstä (5) aktiivisuudelle yhtälö

$$A(t) \equiv \lambda N(t) = A_0 e^{-\lambda t}, \quad (6)$$

missä  $A_0$  on aktiivisuus hetkellä  $t = 0$ . Kuvassa 2 on kuvattu fosforin isotoopin  $^{32}\text{P}$  aktiivisuuden eksponentiaalista pienenemistä.



**Kuva 2.** Fosforin isotoopin  $^{32}\text{P}$  aktiivisuuden eksponentiaalinen pieneneminen.  $^{32}\text{P}$ :n puoliintumisaika on  $T_{1/2} = 14,3 \text{ d}$ . Oikeanpuoleisen kuvaajan  $y$ -akselilla on logaritminen asteikko. (Lähde [11, s. 28])

Hajoamisketjuissa (ks. 4.3.7) ketjun haarautuessa kullakin tytärytimellä on tietty syntymistodennäköisyys  $b$ . Tytärytimen aktiivisuus  $B(t)$  saadaan yhtälöstä

$$B(t) = \frac{b\lambda_B A_0 (e^{-\lambda_A t} - e^{-\lambda_B t})}{\lambda_B - \lambda_A}, \quad (7)$$

missä alaindeksi A tarkoittaa emoydintä ja alaindeksi B tytärydintä. Jos hajoamisessa ei tapahdu haarautumista, ja jos emoytimen puoliintumisaika on huomattavasti pitempi kuin tytärytimen, yhtälöstä (7) saadaan

$$B(t) = \frac{\lambda_B}{\lambda_B - \lambda_A} A(t). \quad (8)$$

Puoliintumisaika on kullekin isotoopille ominainen suure. Sen arvo vaihtelee isotoopista riippuen nanosekunneista aina miljardeihin vuosiin. Jos puoliintumisaika on hyvin pitkä, kuten miljardeja vuosia, voidaan kyseistä isotooppia usein tarkastella stabiilina aineena. Kun merkitään  $t = T_{1/2}$  ja  $N = N_0/2$  ja sijoitetaan ne yhtälöön (2), saadaan

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}. \quad (9)$$

Ytimen hajoamista voidaan tarkastella myös ytimen keskimääräisen elinajan  $\tau$  kautta. Se on radioaktiivisen ytimen elinajan odotusarvo ennen sen hajoamista. Ytimen keskimääräinen elinaika saadaan yhtälöstä

$$\tau = \frac{1}{\lambda}. \quad (10)$$

Jos kohtioydintä säteilytetään ja tuloksena on radioaktiivinen ydin, reaktiossa syntyvien ydinten lukumäärälle  $N(t)$  yhtä kohtioydintä kohti voidaan kirjoittaa differentiaaliyhtälö

$$\frac{dN}{dt} = \sigma\varphi - \lambda N, \quad (11)$$

missä  $\sigma$  ( $\text{m}^2$ ) on vaikutusala ja  $\varphi$  ( $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) hiukkaskertymänopeus. Jos  $N(t) = 0$  hetkellä  $t = 0$ , saadaan yhtälöstä (11) ratkaisuksi

$$N(t) = \frac{\sigma\varphi(1 - e^{-\lambda t})}{\lambda}. \quad (12)$$

Reaktiotuotteena syntyneen isotoopin aktiivisuus on

$$A(t) = \lambda N(t) = \sigma\varphi(1 - e^{-\lambda t}) = A_\infty(1 - e^{-\lambda t}), \quad (13)$$

missä  $A_\infty$  on kyllästymisaktiivisuus.

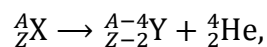
### 4.3 Hajoamistavat

Radioaktiivisia hajoamistapoja on erilaisia. Jotkut nuklidit hajoavat vain tietyllä tavalla, ja joillain nuklideilla voi olla erilaisia hajoamistapoja, joilla on tietty todennäköisyys. Erilaisia hajoamismuotoja ovat alfahajoaminen ( $\alpha$ -hajoaminen), beetahajoaminen ( $\beta^-$ -hajoaminen ja  $\beta^+$ -hajoaminen), elektronisieppaus, gamma-hajoaminen, isomeerinen siirtymä ja sisäinen konversio. Myös spontaani fissio voidaan katsoa yhdeksi radioaktiivisuuden lajiksi. Isomeerinen siirtymä on tietynlainen erikoistapaus gammahajoamisesta. Gammahajoaminen ei varsinaisesti ole radioaktiivista hajoamista vaan kyse on viritystilan purkautumisesta.

#### 4.3.1 Alfahajoaminen

Alfahajoamisessa ytimeistä emittoituu  $\alpha$ -hiukkanen eli heliumatomin ydin ( ${}^4_2\text{He}$ ).  $\alpha$ -hiukkasen emittoitumista sanotaan  $\alpha$ -säteilyksi ja nuklidia, joka säteilee  $\alpha$ -hiukkasia,  $\alpha$ -aktiiviseksi. Alfahajoaminen on yleistä raskailla ytimillä. Kevein tunnettu  $\alpha$ -aktiivinen isotooppi luonnossa on  ${}^{142}\text{Ce}$  [11, s. 20].

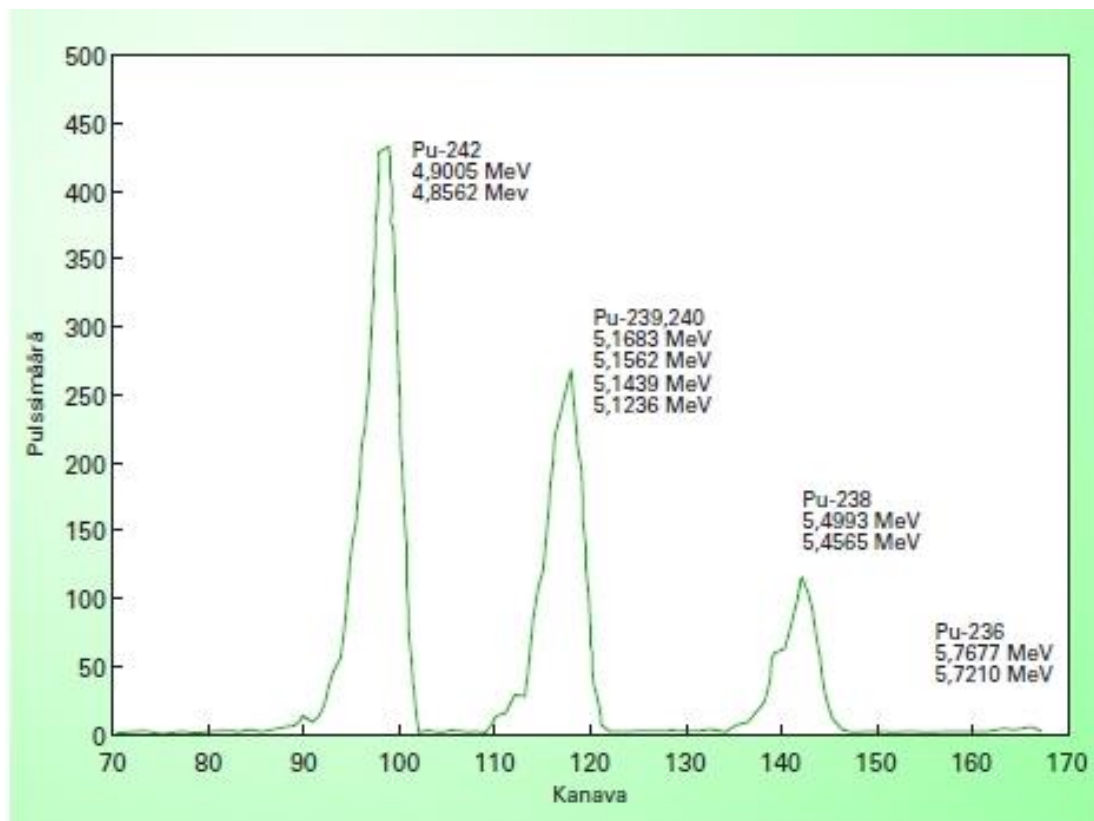
Alfahajoamista kuvaa reaktioyhtälö



missä X on emoydin, Y tytärudin, A massaluku ja Z varausluku (protoniluku). Energia päättyy lähinnä tytärutimen ja alfahiukkasen liike-energiaksi. Tietyn ytimen säteilemillä alfahiukkasilla on kaikilla joko sama energia tai alfahiukkaset jakaantuvat muutamiksi ryhmiksi, joissa kussakin ryhmässä on tietty sama energia. Alfahiukkasen energia on tyypillisesti muutamia megaelektronivolteja [11, s. 20]. Alfasäteilyn energiaspektri on diskreetti spektri eli viivaspektri. Tytärudin

saattaa heti hajoamisen jälkeen päätyä viritystilalle, jonka purkautuessa syntyy gammasäteilyä. Kuvassa 3 on esitetty esimerkki alfahajoamisen spektristä.

Alfahiukkasen varaus on +2, joten se vuorovaikuttaa väliaineen kanssa sähköisen vuorovaikutuksen kautta melko voimakkaasti, joten erityisesti sen vuoksi se ei etene väliaineessa pitkälle. Myös alfahiukkasen koolla on pientä merkitystä melko huonoon läpäisykykyyn. Alfahiukkanen pysähtyy mm. paperiin. Massansa vuoksi alfahiukkanen etenee väliaineessa suoraviivaisesti, ja menettää energiaansa epäelastisissa törmäyksissä väliaineen elektronien kanssa. Alfāsäteily on ionisoivaa säteilyä.



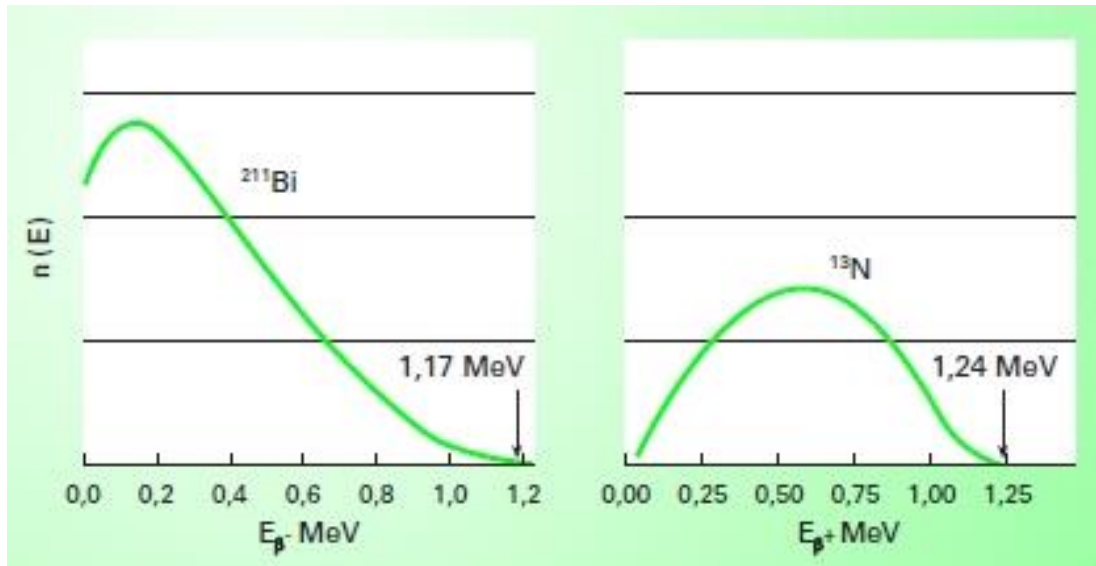
**Kuva 3.** Plutoniumin hajoamisesta saatava alfaspektri. Lähteinä ovat plutoniumin isotoopit  $^{236}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  ja  $^{242}\text{Pu}$ . (Lähde [11, s. 163])



### 4.3.2 Beetahajoaminen

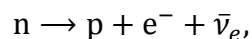
Beetahajoamisessa ytimen varausluku muuttuu, mutta massaluku ei muutu. Beetahajoamista on kolmea tyyppiä:  $\beta^-$ -hajoaminen,  $\beta^+$ -hajoaminen ja elektronisieppaus. Beetahiukkasista koostuvaa säteilyä kutsutaan  $\beta$ -säteilyksi. Beetasäteilyn energiaspektri on jatkuva (kuva 4) toisin kuin alfasäteilyllä.  $\beta$ -hiukkasten energioilla on siten kaikki mahdolliset arvot jotka ovat nollan ja säteilylähteelle ominaisen maksimienergian väliltä. Beetahajoamisen syynä on nukleonin, elektronin ja neutriinon välillä tapahtuva heikko vuorovaikutus.

Kuten alfasäteilyssä, myös beetasäteilyssä tytärudin voi heti hajoamisen jälkeen jäädä viritystilalle, jonka purkautuessa syntyy gammasäteilyä. Beetahiukkanen (elektroni tai positroni) on massaltaan hyvin paljon pienempi kuin alfahiukkanen. Beetahiukkasen sähkövaraus on -1 (elektroni) tai +1 (positroni). Se ei vuorovaikuta väliaineen kanssa yhtä voimakkaasti kuin alfahiukkanen, ja voi siten edetä väliaineessa huomattavasti paremmin kuin alfahiukkanen. Beetahiukkanen pystyy lävistämään ihon, mutta pysähtyy mm. ohueen alumiini tai muovilevyyn. Myös vaatteet voivat pysäyttää beetahiukkasen. Beetahiukkasen liikerata väliaineessa on useimmiten kimpoilevaa, eli se menettää väliaineessa energiansa pääasiassa epäelastisissa sironnoissa väliaineen elektroneista ja ytimistä. Beetahiukkanen voi tuottaa väliaineessa hidastuessaan jarrutussäteilyä, joka on röntgensäteilyä. Myös beetasäteily on ionisoivaa säteilyä.

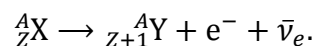


**Kuva 4.** Tyypilliset  $\beta^-$ - ja  $\beta^+$ -säteilyn spektrit. (Lähde [11, s. 23])

$\beta^-$ -hajoamisessa ytimen neutroni hajoaa protoniksi ja elektroniksi, ja samalla emittoituu myös antineutriino. Tämä reaktio tapahtuu myös vapaalle neutronille, koska neutronin massa on suurempi kuin hajoamistuotteiden massojen summa. Neutronin puoliintumisaika on 10,6 minuuttia [11, s. 23]. Neutronin hajoamiskaavio on

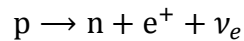


missä  $n$  on neutroni,  $p$  protoni,  $e^-$  elektroni ja  $\bar{\nu}_e$  elektronin antineutriino. Muodostunut protoni jää ytimeen, mutta elektroni ja antineutriino sinkoutuvat ulos ytimeistä. Ytimeistä sinkoutuvaa elektronia sanotaan  $\beta^-$ -hiukkaseksi, ja on siis  $\beta^-$ -säteilyä.  $\beta^-$ -hajoamisen reaktioyhtälö on muotoa

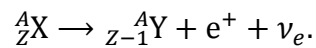


Ydin hajoaa emittoiden  $\beta^-$ -hiukkasen silloin, kun sen neutroni-protoni-suhde  $N/Z$  on liian suuri.  $\beta^-$ -hajoaminen on yleisin radioaktiivisuuden muoto.

$\beta^+$ -hajoamisessa ytimen protoni hajoaa neutroniksi ja positroniksi, ja samalla emittoituu myös neutriino. Positroni on elektronin antihiiukkanen. Protonin hajoamiskaavio on



missä  $e^+$  on positroni ja  $\nu_e$  elektronin neutriino. Muodostunut neutroni jää ytimeen, mutta positroni ja neutriino sinkoutuvat ulos ytimeistä. Ytimeistä sinkoutuva positroni on  $\beta^+$ -hiukkanen, eli se muodostaa  $\beta^+$ -säteilyä.  $\beta^+$ -hajoamisen reaktioyhtälö on muotoa

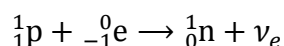


$\beta^+$ -hajoaminen on mahdollista vain ytimen ympäristössä, jossa reaktiossa on mukana myös ydinvoiman potentiaalienergiaa, jota vapautuu ytimen muuttuessa toiseksi ytimeksi. Emoatomien tulee olla vähintään kaksi elektronin massaa raskaampi kuin tytäratomi, jotta ydin voi hajota  $\beta^+$ -hajoamisella.

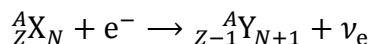
$\beta^+$ -hajoamisen yhteydessä esiintyy yleensä myös ns. annihilaatiosäteilyä, kun positroni ja elektroni yhtyvät. Tavallinen aine sisältää elektroneja, joita on siten runsaasti ympäristössä, jossa  $\beta^+$ -säteilyä muodostuu, joten positroni kohtaa elektronin nopeasti. Elektronin ja positronin annihilaatiossa niiden lepomassa muuttuu yleensä kahdeksi vastakkaisiin suuntiin lähteviksi 511 keV:n gammakvantiksi. Kyseinen gammasäteily ei siis ole peräisin atomin ytimeistä.

Elektronisieppaus (EC) on vaihtoehtoinen prosessi  $\beta^+$ -hajoamiselle. Elektronisieppauksessa ydin sieppaa elektroniverhosta yhden elektronin ja samalla ytimen protoniluku pienenee. Kun kaapatun elektronin tilalle siirtyy ylemmältä elektronikuorelta elektroni, emittoituu karakteristista röntgensäteilyä. [11, s. 21]

Ytimessä tapahtuvaa elektronin sieppausta kuvaa kaavio



ja elektronisieppauksen reaktioyhtälö on muotoa



Kuten reaktioyhtälöstä nähdään, elektronisieppauksessa emittoituu vain neutriino. Tämän vuoksi tapahtumaa on lähestulkoon mahdoton havaita. Elektronin siirtyminen ytimeen jättää aukon elektroniverhoon. Aukko täyttyy, kun joku ulommalla kuorella oleva elektroni siirtyy aukon paikalle. Tällöin vapautuu energiaa, joka havaitaan röntgensäteilynä. Vaihtoehtoisesti prosessissa syntyy Auger-elektroni, joka voidaan havaita. Tytärydin voi elektronisieppauksen jälkeen olla myös viritystilassa, jonka purkautuessa vapautuu gammakvantti.

### 4.3.3 Gammahajoaminen

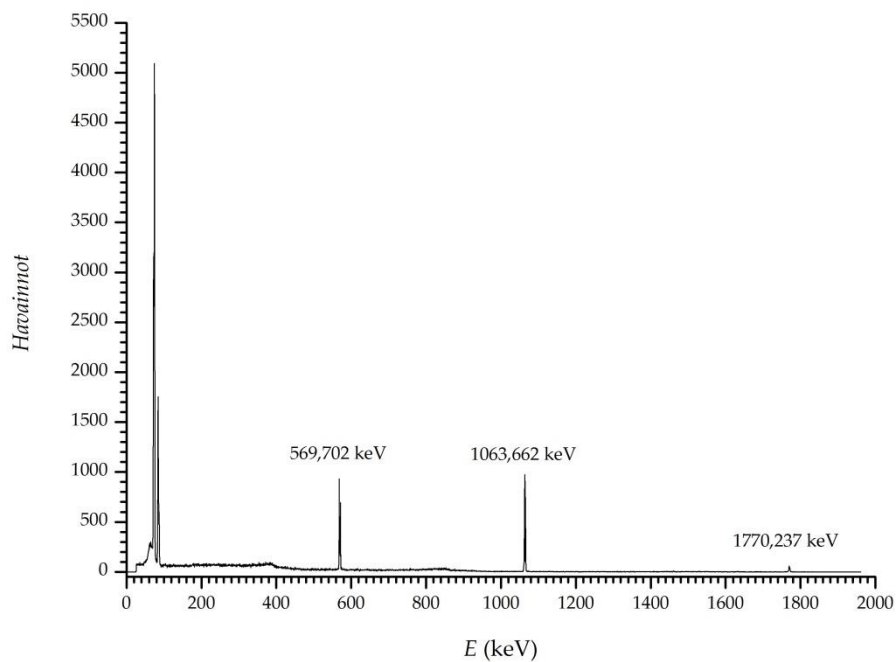
Nukleonien liike ytimessä on kvantittunutta, eli ytimellä on diskreetti joukko mahdollisia energiatiloja. Matalin energiataso on perustila, ja sitä korkeammat energiatasot ovat viritystiloina.

Ydin voi vastaanottaa tai luovuttaa vain kahden energiatilan erotusta  $E_\gamma = E_1 - E_2$  vastaavia energiamääriä. Kun ydin hajoaa, tytärydin voi joutua ensin viritystilaan. Kun viritystila purkautuu eli ydin siirtyy matalamman energian tilalle, ydin säteilee vapautuneen energian gammasäteilynä. Emittoituneen gammasäteen energia voidaan ilmaista yhtälöllä  $E_\gamma = hf = hc/\lambda$ , missä  $h$  on Planckin vakio,  $f$  taajuus,  $c$  valonnopeus ja  $\lambda$  aallonpituus.

Viritystila voi purkautua suoraan perustilalle tai yhden tai useamman viritystilan ( $\gamma$ -siirtymän) kautta. Emittoituneen gammakvantin energia riippuu energiatasojen energiaerosta, joiden välillä viritystilan purkautuminen tapahtuu. Tyypillisesti radioaktiivisesta hajoamisesta syntyvän gammasäteilyn energia on

0,1 – 10 MeV. Viritystila purkautuu yleensä hyvin nopeasti. Viritystilan elinikä on tavallisesti alle  $10^{-8}$  sekuntia [11, s. 24]. Joissakin tapauksissa viritystilan elin-aika on huomattavan pitkä, sekunteja tai enemmän. Tällaisia viritystilan purkau-tumisia sanotaan isomeerisiksi siirtymiksi (kappale 4.3.4). Gammahajoaminen ei siis ole varsinaista ytimen hajoamista nimestään huolimatta. Kyse on vain ytimen viritystilan purkautumisesta.

Koska gammasäteet ovat kvantittuneita, saadaan ytimien emittoimasta gam-masäteilystä viivaspektrejä, joissa viivat ovat todellisuudessa leventyneitä piik-kejä. Leventyminen johtuu mittauslaitteiston kohinasta. Kuvassa 5 on esimerkki gammaspektristä.



**Kuva 5.** Vismutin isotoopin  $^{207}\text{Bi}$  hajoamisesta saatu gammaspektri.  $x$ -akselilla on energia (keV) ja  $y$ -akselilla havaitut pulssit.

#### 4.3.4 Isomeerinen siirtymä

Monissa tapauksissa tytärtyimen viritystila kestää jopa muutamista sekunneista useisiin vuosiin. Tämä johtuu siirtymää hallitsevista kvanttimekaanisista kielto-  
laeista [11, s. 24]. Viritystilat ovat sen verran pitkiä, että virittyntä ydintä voidaan pitää erillisenä radioaktiivisena nuklidina. Ytimen pitkää viritystilaa sanotaan isomeeriseksi tai metastabiiliksi tilaksi [11, s. 24]. Tätä merkitään nuklidin tunnuksessa m-kirjaimella massaluvun perässä.

Kun isomeerinen tila laukeaa, sanotaan sitä isomeeriseksi siirtymäksi. Viritystilan laukeamisessa vapautuu yleensä gammakvantti.

#### 4.3.5 Sisäinen konversio

Ytimen viritystila laukeaa yleensä siten, että viritystilan laukeamisesta syntyy gammakvantti. Joissain tilanteissa ydin voi siirtyä sidotumpaan tilaan siten, että ytimen viritysendergia siirtyy kokonaan tai osittain elektroniverhon elektronille [11, s. 17]. Tästä seuraa elektronin irtoaminen atomista, sillä ytimen viritysendergia on yleensä paljon suurempi kuin se energia, joka tarvitaan elektronin irrottamiseen atomista (elektronin sidosenergia). Irronneen elektronin eli konversioelektronin saama energia on ytimen viritysendergia (vastaavan gammakvantin energia) vähennettynä elektronin sidosenergia [11, s. 17]. Atomista poistuneen elektronin jättämä vapaa paikka korvautuu toisella elektronilla, jolloin tuloksena on joko yksi tai useampi röntgensäde riippuen siitä, siirtyykö elektroni yhden vai useamman siirtymän kautta vapaalle paikalle, tai sitten tuloksena on Auger-elektroni.

Se miksi ydin voi siirtää viritysendergiaa elektroniverhon elektroneille, johtuu siitä, että erityisesti sisimpien elektronikuorten elektronien aaltofunktio ulottuu

osittain ytimen alueelle. Tosin sanoen kyseisillä elektroneilla on tietty todennäköisyys sijaita ytimen sisällä. [11, s. 17]

#### 4.3.6 Spontaani fissio

Spontaanissa fission raskas ydin hajoaa kahdeksi keskiraskaaksi ytimeksi. Keskiraskaat tytärytimet ovat yhtä tai melkein yhtä raskaita. Hajoamisessa vapautuu energiaa ja yleensä 2 – 3 neutronia. Vapautuvien neutronien energia on muutamia megaelektronivolteja. Luonnossa esiintyvistä isotoopeista vain uraanin isotooppi  $^{235}\text{U}$  fissioituu spontaanisti, mutta silläkin spontaanin fission todennäköisyys on hyvin pieni [11, s. 24]. Keinotekoisesti valmistetuilla uraania raskaammilla isotoopeilla spontaani fissio on todennäköisempää [11, s. 24].

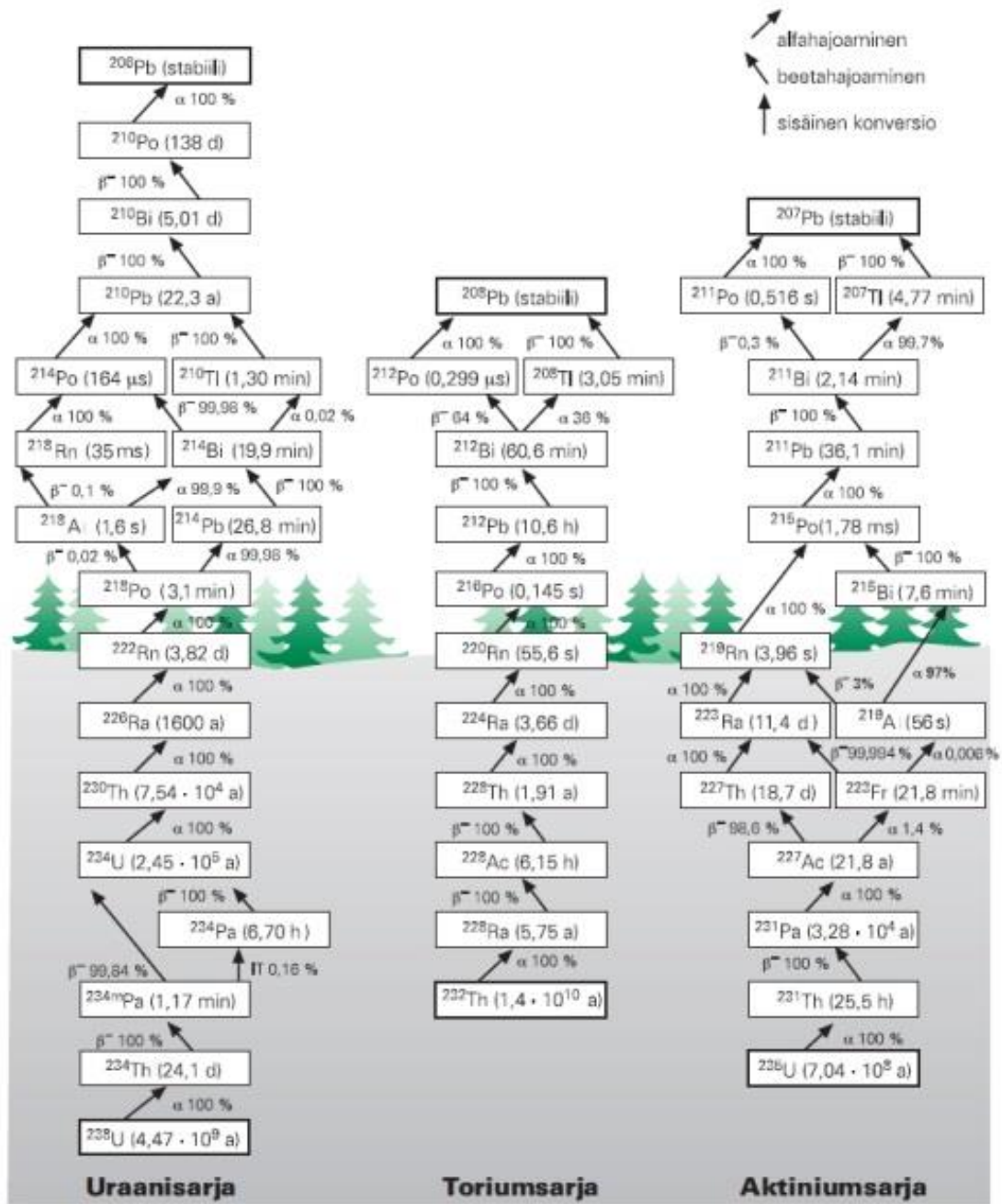
Fissio on seurausta ydintä kasassa pitävän ydinvoiman ja sähköisen hylkivän voiman vastakkainasettelusta. Fission todennäköisyys kasvaa protonien lukumäärän kasvaessa. Fissio on mahdollinen myös keskiraskailla ja kevyillä isotoopeilla, jos niihin kohdistetaan tarpeeksi energiaa. Fissio muistuttaa alfahajomista, jossa ydin emittoi heliumatomin ytimen (alfahiukkasen), mutta fission Coulombin vallin ylityksen seurauksena raskas emoydin tavallaan emittoi keskiraskaan ytimen, ja jäljelle jää siis kaksi kutakuinkin yhtä raskasta ydintä. [15]

Yleensä fissio on ihmisen aikaansaamaa, eli kyse on useimmiten keinotekoisesta fissiona, jota aikaansaadaan esimerkiksi ydinreaktoreissa. Niissä fissio on neutroni-indusoitua. Fissiona vapautuvat neutronit voivat törmätessään raskaaseen ytimeen aiheuttaa ytimen hajoamisen, jolloin tuloksena on ketjureaktio. Osa keinotekoisista isotoopeista fissioituu täysin spontaanisti. Täten spontaania fissiona voidaan pitää yhtenä radioaktiivisen hajoamisen muotona. [15]

### 4.3.7 Hajoamisketjut

Radioaktiivinen hajoaminen voi tapahtua ketjuna, jossa emoytimen hajotessa syntyvä tytärudin on myös radioaktiivinen. Hajoamisketju (hajoamissarja) voi myös haarautua, eli ketjussa olevalla isotoopilla voi olla vaihtoehtoisia hajoamistapoja. Haarautumisilla on tietty haarautumissuhde eli haarautumisen todennäköisyys tiettyyn suuntaan. Kuvassa 6 on esimerkkinä luonnon hajoamissarjat.





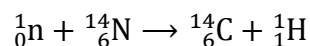
**Kuva 6.** Luonnon hajoamisketjut:  $^{238}\text{U}$  hajoamissarja (uraanisarja),  $^{232}\text{Th}$  hajoamissarja (toriumisarja) ja  $^{235}\text{U}$  hajoamissarja (aktiniumsarja). Hajoamisketjuihin on merkitty isotoopit ja niiden puoliintumisaajat, hajoamistavat ja haarautumissuhteet. (Lähde [5, s. 377])

## 5 Radiohiili

### 5.1 Radiohiilen $^{14}\text{C}$ syntyminen, kulkeutuminen luonnossa ja pitoisuus ilmakehässä

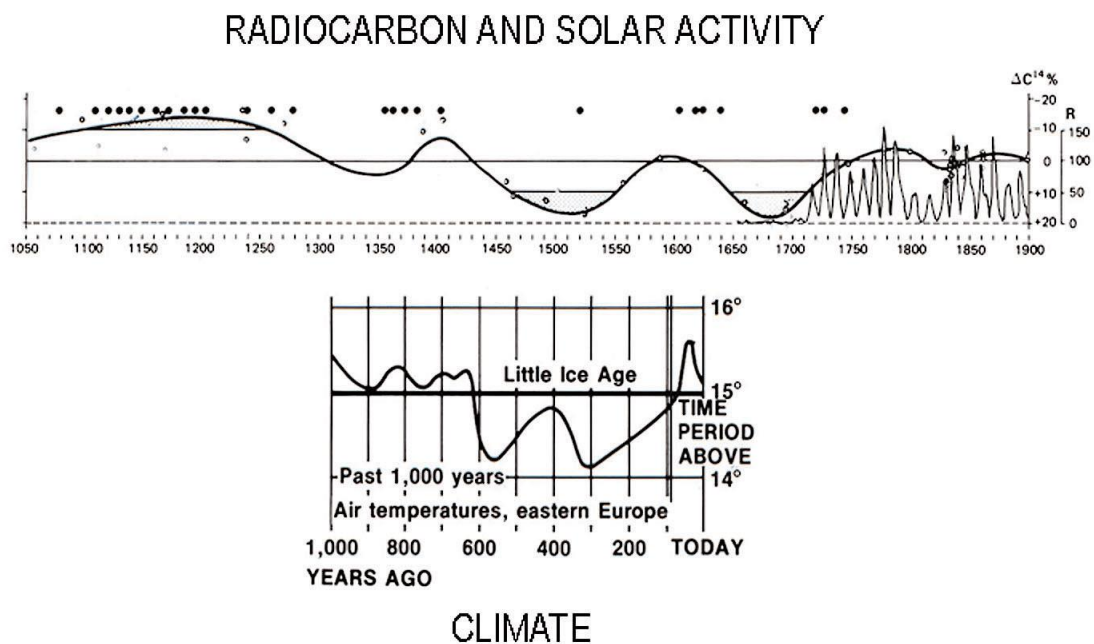
Luonnossa esiintyy tietyvästi kolmea hiilen isotooppia,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  ja  $^{14}\text{C}$ . Näistä  $^{12}\text{C}$  ja  $^{13}\text{C}$  ovat stabiileja eli pysyviä isotooppeja. Niiden suhteelliset runsaudet luonnossa ovat 98,89 % ( $^{12}\text{C}$ ) ja 1,11 % ( $^{13}\text{C}$ ) [16, s. 99] [16].  $^{14}\text{C}$  eli radiohiili on  $\beta^-$ -hajoava radioaktiivinen hiilen isotooppi.

Radiohiiltä syntyy sekä luonnon omien prosessien vaikutuksesta että ihmisen tekojen seurauksena. Luontaisesti radiohiiltä syntyy kosmisen säteilyn vaikutuksesta yläilmakehässä pääosin 8 – 50 kilometrin korkeudessa napa-alueilla ja 18 – 50 kilometrin korkeudella päiväntasaajalla [5, s. 45]. Kun kosmisten säteiden tuottamat neutronit pommittavat ilmakehässä olevia atomeja ja molekyyliä, osuvat ne todennäköisimmin typpi-atomeihin, koska ilmakehä koostuu pääosin typestä (78 %). Neutronin osuessa typpi-atomiin tapahtuu typen kanssa reaktio



Galaktisen kosmisen säteilyn määrää voi pitää likimain vakiona. Auringosta peräisin oleva kosminen säteily sen sijaan vaihtelee Auringon aktiivisuuden mukaan. Auringon aktiivisuuden vaihtelulla on vaikutusta myös radiohiilen pitoisuuteen. Auringon aktiivisuus vaihtelee 11 vuoden sykleissä, mutta tällä vaihtelulla tuskin on suurta vaikutusta radiohiilen pitoisuuteen. Auringon aktiivisuudessa on ollut myös ajanjaksoja, jolloin sen aktiivisuus on pudonnut selvästi pitkäksi aikaa tai Aurinko on ollut normaalia aktiivisempi pitkän aikaa. Tällaisia ajanjaksoja koettiin viimeksi niin kutsutulla pienellä jääkaudella (noin 1450 – 1850), jonka aikana Auringon aktiivisuus on laskenut välillä pitkäksi aikaa

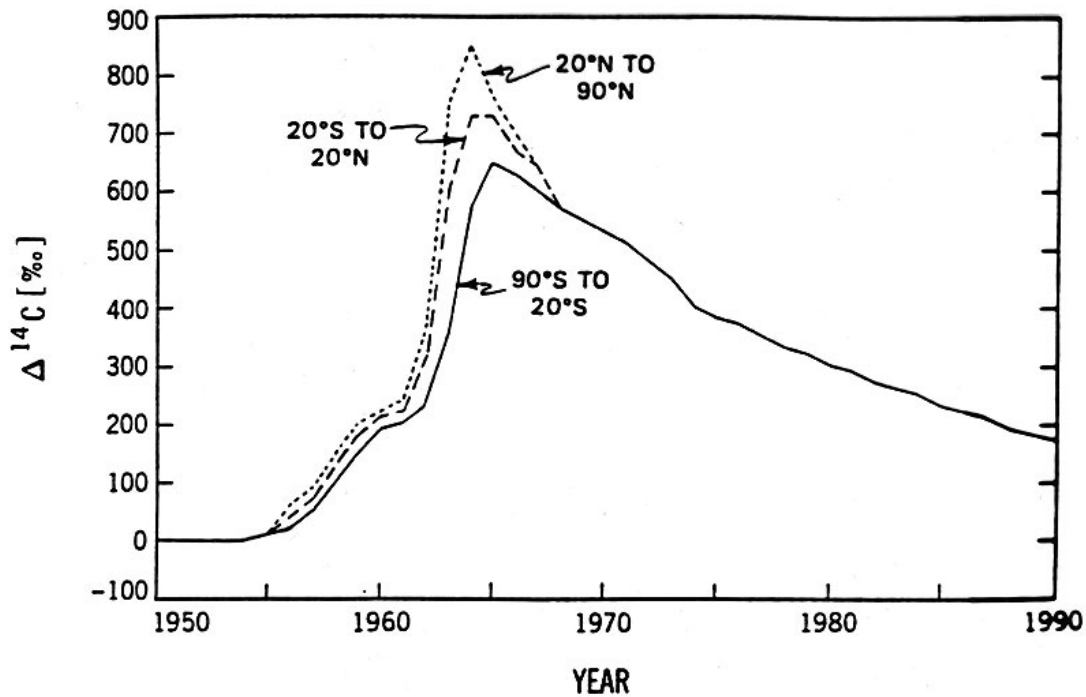
poikkeuksellisen alhaiseksi. Aktiivisuuden laskeminen poikkeuksellisen alhaiseksi sai monin paikoin ilman keskilämpötilan laskemaan noin 2 – 3 astetta. Aktiivisuuden aleneminen pienensi myös radiohiilen pitoisuutta. Kuvassa 7 on kaksi kuvaajaa, joista ylemmässä on kuvattu radiohiilen pitoisuuden ja Auringon aktiivisuuden vaihtelua eri vuosisatoina. Alemmassa kuvassa on ilman keskilämpötila tuhannen vuoden ajanjaksolta Itä-Euroopasta.



**Kuva 7.** Ylhäällä radiohiilen pitoisuuden vaihtelu Auringon aktiivisuuden mukaan keskiajalta vuoteen 1900 asti. Alhaalla ilman keskilämpötilan vaihtelu Itä-Euroopassa tuhannen vuoden ajalta. Kuvaajasta nähdään, että radiohiilen pitoisuus on vaihdellut melko reilusti noin tuhannen vuoden aikana. (Lähde [8])

Ihmisen toiminnan seurauksena radiohiiltä syntyy ydinvoimaloissa [17]. Sen lisäksi 1950-luvulla ja 1960-luvun alkupuolella ilmakehässä tehdyt ydinkokeet nostivat reilusti radiohiilen pitoisuutta. Kuvassa 8 on esitetty kuvaaja ydinkokeiden vaikutuksesta radiohiilen pitoisuuteen ilmakehässä. Kuvaajasta nähdään, että 1960-luvun kohdalla on ns. pommipiikin (Bomb peak) huippu. Radiohiilen maksimipitoisuus oli vuonna 1964, jolloin pitoisuus oli lähes kaksinkertainen vuoden 1950 pitoisuuteen verrattuna [18]. Radiohiilen pitoisuus on laskenut

1960-luvun puolenvälin jälkeen, koska ydinkokeet ilmakehässä kiellettiin Yhdysvaltojen, Neuvostoliiton ja Iso-Britannian välisellä sopimuksella 1963, ja radiohiiltä on sen jälkeen sitoutunut erityisesti meriveteen.



**Kuva 8.** Keskiarvoiset ilmakehän radiohiilipitoisuudet pohjoiselle (ylin käyrä) ja eteläiselle (alin käyrä) pallonpuoliskolle, ja päiväntasaajan seudulle (keskimäinen käyrä). Radiohiilen pitoisuus kasvoi 1950-luvulla ja 1960-luvun alussa ilmakehässä tehtyjen ydinkokeiden vuoksi. Radiohiilen pitoisuus on sittemmin laskenut radiohiilen sitouduttua erityisesti veteen. Pohjoisella pallonpuoliskolla radiohiilen pitoisuus kasvoi enemmän kuin eteläisellä pallonpuoliskolla, koska pohjoisella pallonpuoliskolla tehtiin enemmän ydinaseiden testejä, ja radiohiilen pitoisuus ei ole ehtinyt heti tasoittumaan eri puolilla maailmaa. 1960-luvun loppussa pitoisuus on tasaantunut pohjoisen ja eteläisen pallonpuoliskojen kesken. (Lähde [9])

Saman alkuaineen eri isotoopeilla on sama määrä elektroneja niiden elektroni-kuorella, joten ne reagoivat kemiallisesti yleensä hyvin samalla tavalla. Sama pätee myös radiohiileen. Se reagoi nopeasti ilmakehän hapen kanssa muodostaen raskasta hiilidioksidia ( $\text{CO}_2$ ) samalla tavalla kuin  $^{12}\text{C}$  ja  $^{13}\text{C}$  muodostavat

hiilidioksidia hapen kanssa. Hiilidioksidin lisäksi radiohiili voi tuottaa hapen kanssa hiilimonoksidia (CO) eli häkää.

Radiohiiltä sisältävä hiilidioksidi kulkeutuu yläilmakehästä ilmavirtojen mukana aina maanpinnalle saakka. Kasvit käyttävät yhteyttämisessä (fotosynteesi) hiilidioksidia, jolloin radiohiiltä kulkeutuu kasveihin. Hiilidioksidia liukenee myös veteen, jolloin radiohiiltä päätyy myös vedessä eläviin kasveihin ja eliöihin. Kasveista radiohiiltä päätyy kasvissyöjiin ja kasvissyöjistä lihansyöjiin. Lopulta kasvien ja eliöiden  $^{14}\text{C}$ -pitoisuus vastaa ilmakehän  $^{14}\text{C}$ -pitoisuutta niin kauan, kun kasvi tai eliö on elossa. Vedessä elävien kasvien ja eliöiden radiohiilipitoisuus vastaa lopulta vedessä olevan radiohiilen pitoisuutta. Kun kasvi tai eliö kuolee, ei siihen kulkeudu enää radiohiiltä, jolloin radiohiilen määrä alkaa laskea radioaktiivisen hajoamisen myötä.

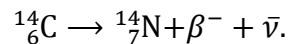
Radiohiilen pitoisuuteen ilmakehässä vaikuttaa edellä mainittujen Auringon aktiivisuuden vaihtelun ja ydinkokeiden lisäksi myös hiilen kiertokulku ja kasvihuonepäästöjen muutos. Hiiltä varastoituu ns. hiilivarastoihin (merivesi, maaperä, sedimentit jne.). Maapallon hiilivarastoissa tapahtuneiden muutosten ja kyseisten varastojen välisten vuorovaikutusten vuoksi hiiltä palautuu takaisin ilmakehään (hiilikierto). Tämän hiilen joukossa voi olla myös radiohiiltä. Teollisuuden ja erityisesti fossiilisten polttoaineiden käytön myötä hiilidioksidipäästöt ovat kasvaneet 1800-luvun loppupuolelta lähtien. Kyseinen hiilidioksidi sisältää stabiilia hiiltä, joten hiilidioksidipäästöjen kasvaminen laimentaa radiohiilen pitoisuutta ilmakehässä. Hiilidioksidipäästöjä tulee myös luonnon omista lähteistä, kuten tulivuorten purkauksista. Erityisesti suuret ja pitkäaikaiset purkaukset voivat laimentaa radiohiilen pitoisuutta ilmakehässä.

Radiohiiliajoitusta tehdessä radiohiilen pitoisuuden oletetaan pysyneen vakiona.  $^{14}\text{C}$ :n pitoisuus ilmakehässä on nykyään noin 0,0000000001 % [9] koko hiilen

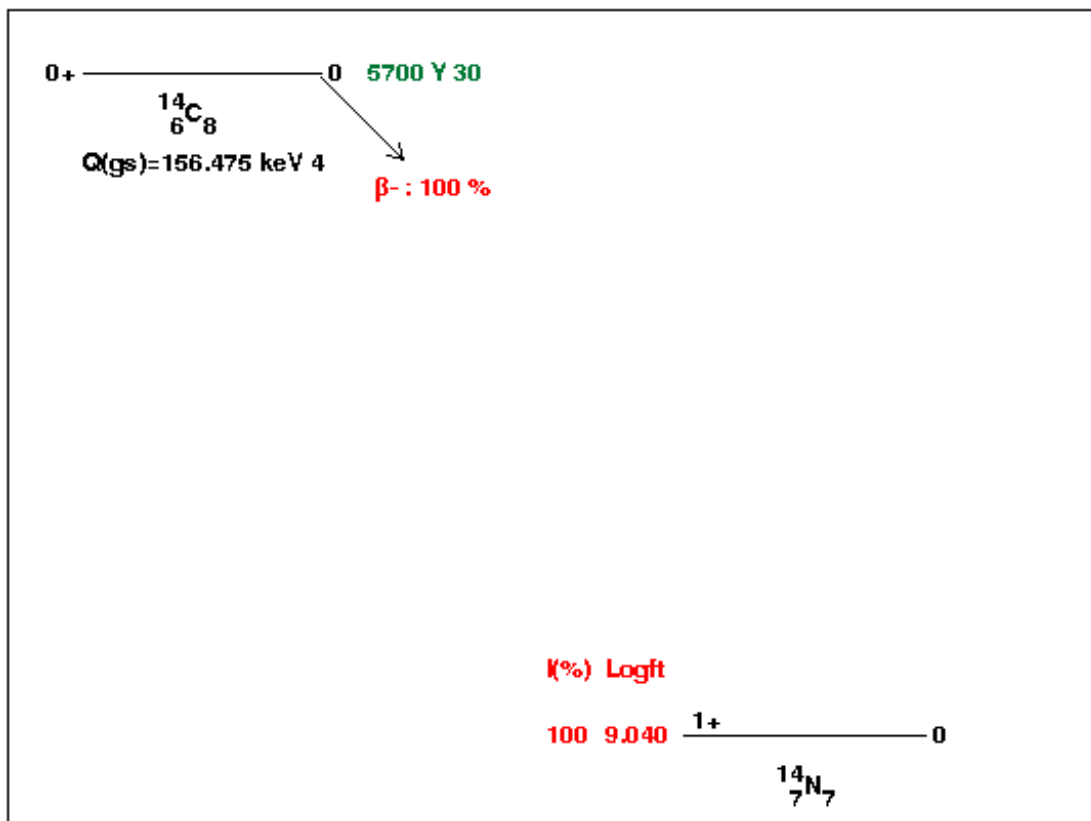
määrästä. Koska sen pitoisuus ei kuitenkaan ole ollut vakio, korjataan saadun iän virhe kalibrointikäyrällä, joka on laadittu tutkimalla sellaisten näytteiden radiohiilipitoisuuksia, jotka on voitu ajoittaa jollain muulla tavalla kuin radiohiiliajoituksella.

## 5.2 $^{14}\text{C}$ -isotoopin hajoaminen

Radiohiilen nykyinen tunnettu puoliintumisaika, eli Cambridgen puoliintumisaika, on  $(T_{1/2})_C = 5730 \pm 40$  vuotta [1]. Ajoitusta tehdessä käytetään kuitenkin historiallisista syistä Libbyn selvittämää arvoa  $(T_{1/2})_L = 5568 \pm 30$  vuotta [2]. Syynä tähän on se, että halutaan varmistaa mittaustulosten vertailtavuus ja kalibrointitaulukoiden yhtenäisyys. Jos Libbyn puoliintumisaika muutetaan Cambridgen puoliintumisajaksi, kerrotaan Libbyn puoliintumisaika luvulla 1,03. Libbyn puoliintumisaika poikkeaa siten nykyisestä arvosta 3 prosenttia. Libbyn puoliintumisajan käytön tuottama virhe korjataan kalibrointikäyrässä (ks. luvut 6.3 ja 6.4).  $^{14}\text{C}$  hajoaa stabiiliksi typeksi. Sen hajoamisyyhtälö on muotoa



$^{14}\text{C}$  hajoaa  $\beta^-$ -hajoamisella suoraan typen  $^{14}\text{N}$  perustilalle, jolloin hajoamisen seurauksena ei synny gammakvanttia. Radiohiilen hajoamiskaavio on esitetty kuvassa 8.  $^{14}\text{C}$ :n hajoamisessa emittoituvan elektronin ( $\beta^-$ -hiukkasen) maksimienergia on 156,475 keV [19].



**Kuva 9.** Radiohiilen  $^{14}\text{C}$  hajoamiskaavio.  $^{14}\text{C}$  hajoaa suoraan typen  $^{14}\text{N}$  perustilalle  $\beta^-$ -hajoamisella. (Lähde [19]).

## 6 Radiohiiliajoituksen tekeminen

### 6.1 Näyte ja sen alkukäsittely ennen mittausta

Radiohiiliajoituksen näytteenä on useimmiten orgaaninen eli eloperäinen näyte, kuten luu, karvat, nahka, puu, turve, paperi, pellavakangas jne. Näytteenä voi myös olla saviruukku, jonka pintaan on tarttunut puuhiiltä lasituksen aikana. Muurauslaasti sitoo kuivuessaan hiilidioksidia, joten sitäkin voi olla mahdollista ajoittaa radiohiiliajoituksella.

Myös vanhoja raudasta (ja teräksestä<sup>1</sup>) valmistettuja työkaluja tai muita esineitä voidaan nykyään ajoittaa radiohiiliajoituksella, ainakin mikäli esineet on valmistettu ennen teollista vallankumousta (1700- ja 1800-lukujen taite). Ennen teollista vallankumousta rautaan lisättiin puuhiiltä, jolloin rauta sisältää myös radiohiiltä. Teollisen vallankumouksen aikana rautaan alettiin lisätä puuhiilen sijaan kivihiiltä. Kivihiili on syntynyt pääosin kivihiilikaudella noin 300 miljoonaa vuotta [4] sitten maakerrosten alle jääneistä kasveista (erityisesti puista), jotka kovan paineen ja hapettoman tilan johdosta ovat hiiltyneet ja lopulta kivettyneet kivihiileksi. Niin vanha hiili ei enää sisällä radiohiiltä, koska kaikki kivihiilen sisältämä radiohiili on ehtinyt hajota jo kokonaan.

Radiohiiliajoitusta voidaan tehdä näytteille, jotka ovat korkeintaan noin 50 000 – 55 000 vuotta [1] vanhoja, jos ajoitus tehdään mittaamalla radiohiilen aktiivisuus. Kiihdytinmassaspektrometriä käytettäessä näyte voi olla korkeintaan noin 65 000 – 80 000 vuotta [6] vanha, mutta tällöin mittaus voi sisältää merkittävää epätarkkuutta, sillä kalibrointikäyrät eivät ulotu niin kauas.

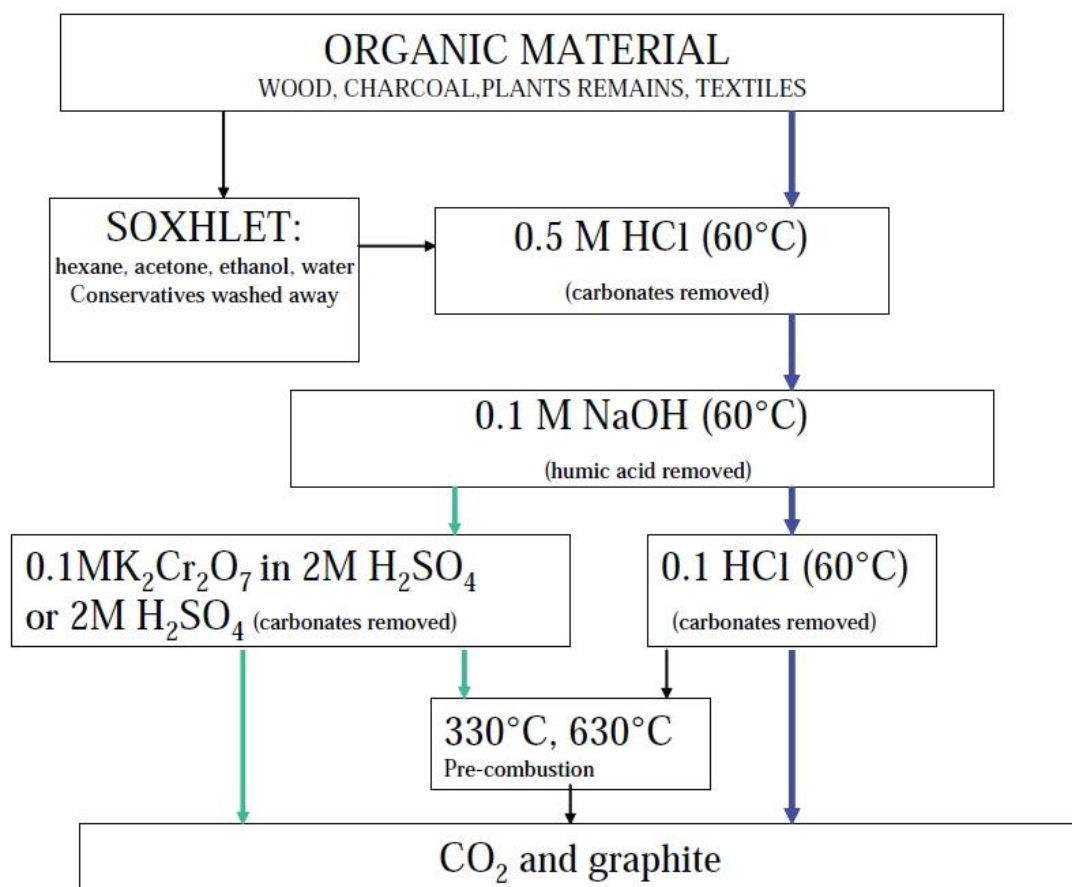
---

<sup>1</sup> Teräksen valmistus on tunnettu jo 200-luvulta lähtien, mutta ennen vuotta 1855 teräksen valmistus oli niin kallista, että rautaa sisältäneet esineet ja rakenteet tehtiin pääasiassa valuraudasta.



Näytteen alkukäsittely riippuu siitä, mitä materiaalia näyte on, ja siitä millä mitaustekniikalla mittaus tehdään (aktiivisuuden mittaaminen vai kiihdytinmassaspektrometri). Jos käytetään aktiivisuuden mittaamista, lopputuotteeksi alkukäsittelyssä halutaan hiiltä sisältävää kaasua, useimmiten hiilidioksidia. Kaasu voi olla myös esimerkiksi metaania tai bentseeniä [6]. Kiihdytinmassaspektrometrillä tehtävissä mittauksissa näyte muutetaan tavallisesti grafiitiksi [1] ennen mittausta.

Ensimmäisenä näyte puhdistetaan mekaanisesti tai kemiallisesti mm. vedellä, etanolilla tai asetonilla. Usein käytetään myös ultraääntä näytteen puhdistamiseen. Puhdistus tehdään mahdollisten epäpuhtauksien takia. Puhdistuksen jälkeen näytettä käsitellään kemiallisesti eri aineilla. Näyte mahdollisesti myös jauhetaan ja sitä saatetaan kuivata, pestä vedellä ja lämmittää jossain käsittelyn vaiheessa. Usein käytettäviä kemikaaleja orgaanisille näytteille ovat esimerkiksi hapan vesiliuos, suolahappo (HCl), rikkihappo (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), fosforihappo (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ja lipeä (NaOH, natriumhydroksidi) [1]. Luiden käsittelyssä tarvitaan myös sentrifugia, jolla gelatiini voidaan erotella näytteestä. Luunäyte poltetaan kuparioksidin kanssa, jolloin saadaan hiilidioksidia. Käsittelyssä saattaa olla useita eri vaiheita. Lopputuotteena saadaan yleensä hiilidioksidia, joka voidaan tarvittaessa pelkistää grafiitiksi. Kuvassa 10 on esitetty kaavio eri kemiallisesti tehtävistä käsittelyvaiheista, kun näytteenä on puuta, puuhiiltä, kasvin jäänteitä tai tekstiiliä. Kuvasta nähdään, että samaan lopputulokseen voidaan päästä hieman eri reittejä. Reitin valintaan voivat vaikuttaa näytteen materiaali ja näytteen ikä.



**Kuva 10.** Kaaviokuva kemiallisesta käsittelystä näytteelle, joka on puuta, puuhiiltä, kasvinjäänteitä tai tekstiiliä. Sinisillä nuolilla varustettu reitti on ns. happo-alkali-happo-menetelmä (The acid-alkali-acid (AAA) method). Vihreillä nuolilla varustettu reitti on ns. happo-emäs-hapettumis-menetelmä (Acid-Base-Oxidation (ABOX) method), jota käytetään yleensä yli 20 000 vuotta vanhojen näytteen käsittelyyn. Mustat nuolet esittävät reittiä, joka voidaan tehdä tarvittaessa tai mahdollisuuksien mukaan. SOXHLET-laatikko kuvaa näytteen puhdistusvaihetta, jos tutkittava esine tai muu näyte on ollut esimerkiksi museossa tai yksityisellä omistajalla, ja siihen on kontaminoitunut epäpuhtauksia, esimerkiksi näytettä nuorempaa orgaanista ainetta. (Lähde [1])

On tärkeää, että näyte saastuu mahdollisimman vähän sen käsittelyn aikana. Toisin sanoen, on toivottavaa, että näytteeseen ei tartu epäpuhtauksia, jotka sisältävät radiohiiltä. Vieras radiohiili sotkisi mittaustulosta. Jos näyte pääsee saastumaan, on se puhdistettava, tai näyte on otettava sellaisesta kohdasta, joka ei ole saastunut. Saastumista aiheuttavat epäpuhtaudet voivat olla esimerkiksi

siitepöly, hiukset, paperi ja ihokudos [1]. Erityisen haitallista on näytettä selvästi nuorempi hiiltä sisältävä aine.

## 6.2 Mittaustekniikat

Radiohiiliajoitusta tehdään kahdella menetelmällä. Perinteinen tapa on mitata näytteessä olevan radiohiilen aktiivisuus. Uudempi ja tarkempi keino on käyttää kiihdytinmassaspektrometriä (accelerator mass spectrometry, AMS), jolla mitataan suoraan  $^{14}\text{C}$ :n ja  $^{12}\text{C}$ :n suhde tai  $^{14}\text{C}$ :n ja  $^{13}\text{C}$ :n suhde.

### 6.2.1 Aktiivisuuden mittaaminen

Koska radiohiilen hajoamisessa ei emittoitu gammasädettä, ei sen aktiivisuutta voi mitata gammaspektroskopiolla. Radiohiilen hajoamisessa syntyvää beetasäteilyä mitataan pääasiassa kaasutäytteisellä ilmaisimella tai tuikeilmaisimella.

Kaasutäytteisiä ilmaisimia ovat ionisaatiokammio, verrannollisuuslaskin ja geigermittari. Niiden kaikkien toimintaperiaate on samantyyppinen. Niissä on säiliö, joka on täytetty kaasulla. Kun ionisoivaa säteilyä osuu kaasuun, se synnyttää ionipareja, jotka kerätään elektrodeille. Kaasutäytteiset ilmaisimet eroavat toisistaan niissä olevan sähkökentän voimakkuuden suhteen, jolloin ne toimivat hie-man eri tavoin. Eri kaasutäytteisillä ilmaisimilla on oma toiminta-alue, joka määräytyy keräysjännitteen mukaan. Eroa on myös siinä, mitä kaasuja ilmaisimissa käytetään. Mittausaika kaasutäytteisillä ilmaisimilla saattaa olla hyvin pitkä.

Tuikeilmaisimien toiminta perustuu siihen, että niissä on tuikeainetta, jonka atomit virittyvät säteilyenergian absorboituttua siihen. Viritystilojen purkautumisissa emittoituu fotoneja (näkyvää valoa tai ultraviolettivaloa). Fotonit osuvat tämän jälkeen fotokatodiin, jossa ne aikaansaavat valosähköisen ilmiön, jolloin

fotokatodilta irtoaa yksi elektroni kutakin ftonia kohti. Elektronit suuntautuvat sitten kohti valomonistinputkea, jossa elektronit osuvat dynodilta dynodille monistuen joka osumassa. Lopulta elektroniryppäät kerätään anodille, josta saadaan jännitepulssi, jota käsitellään elektroniikan avulla. Tuikeilmaisimen tuikeaineena voi olla kaasua, nestettä tai kiinteää ainetta. Tuikeilmaisim on nopeampi mittamaan säteilyä kuin kaasutäytteiset ilmaisimet.

Jos beetasäteilyn energia on pieni, kuten radiohiilen tapauksessa, käytetään usein nestetuikeilmaisinta. Nestetuikeilmaisinta hyödynnetään usein, kun analysoidaan ympäristönäytteitä, joiden aktiivisuus on pieni, joten se soveltuu hyvin juuri radiohiilen aktiivisuuden määrittämiseen. Saadusta spektristä voidaan usein myös tunnistaa näytteen isotoopit.

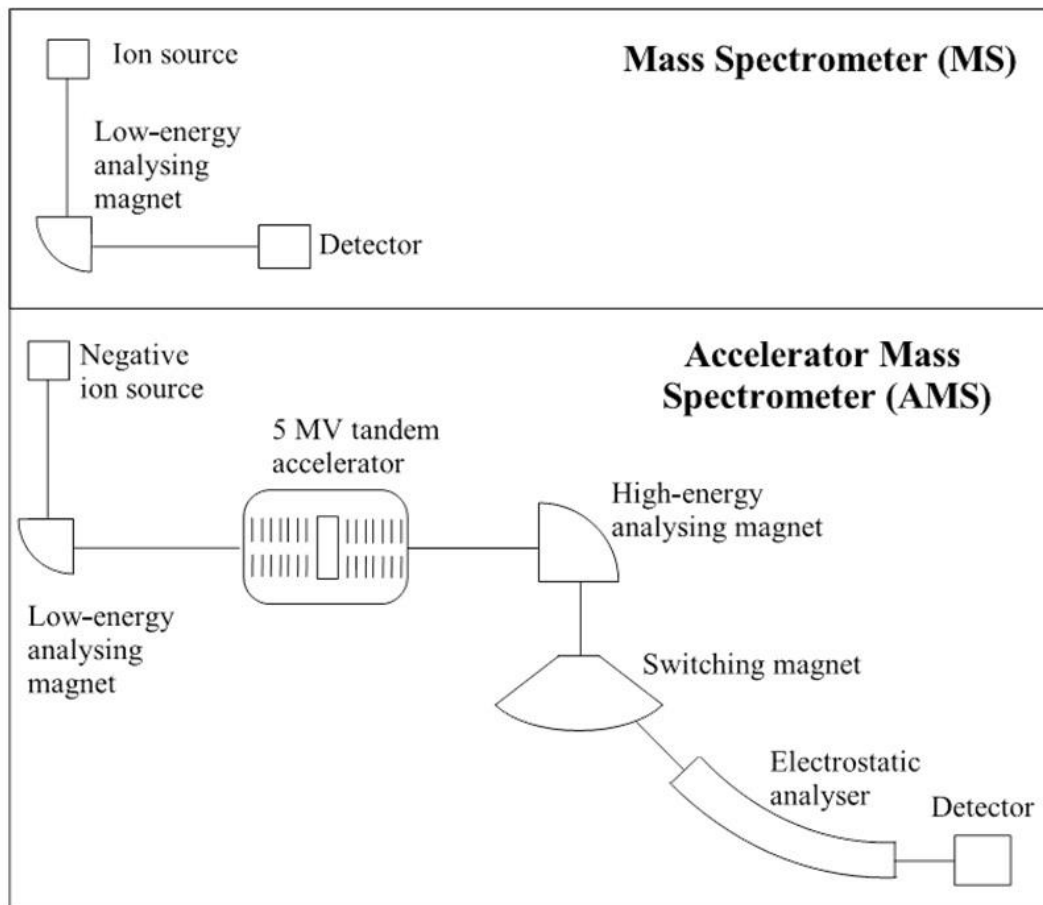
Jos nestetuikeilmaisinta käytetään radiohiiliajoituksessa, näytteen hiili muunnetaan bentseeniksi, joka sitten sekoitetaan erilaisten orgaanisten yhdisteiden kanssa. Saatu liuos laitetaan läpinäkyvään astiaan. Kun radiohiili hajoaa, liuos emittoi valokvantin, jonka ilmaisim rekisteröi. [6]

Saatu aktiivisuuden arvo on havaittujen hajoamisten lukumäärä jaettuna mittaukseen kuluneella ajalla. Aktiivisuutta mitattaessa tulee taustasäteily ottaa huomioon. Kun tehdään radiohiiliajoitusta aktiivisuuden mittaamisen kautta, näytettä tarvitaan tyypillisesti 5 – 10 grammaa [6]. Näytteen koko riippuu kuitenkin näytteen materiaalista [20, s. 34] [20]. Jos havaitsemistehokkuus on 100 % ja hiiltä 1 gramma, on aktiivisuusmittauksen virhe noin 0,5 % yhden tunnin mittauksella [21]. Aktiivisuuden mittaaminen on varsin halpa keino tehdä radiohiiliajoitusta. Huonoja puolia ovat muun muassa menetelmän alttius taustasäteilylle, ja mittauksen varsin pitkä kesto. Mittaus voi kestää useita tunteja tai jopa vuorokausia [6], johtuen radiohiilen hitaasta vajoamisesta.

## 6.2.2 Kiihdytinmassaspektrometri

Kiihdytinmassaspektrometri on tavallisen massaspektrometrin tapainen laite, mutta se on monimutkaisempi ja suurempi laitekokonaisuus, joka sisältää tandemkiihdyttimen, joka on lineaarinen hiukkaskiihdytintyyppi. Sekä massaspektrometrillä että kiihdytinmassaspektrometrillä mitataan isotooppien pitoisuuksia. Kuvassa 11 on kaaviokuvat molemmista laitteistoista. Kiihdytinmassaspektrometrin etu massaspektrometriin on se, että kiihdytinmassaspektrometri on tarkempi. Sillä pystytään erottamaan paremmin erimassaiset isotoopit toisistaan, vaikka niiden massojen ero olisi hyvin pieni. Esimerkiksi tavallinen massaspektrometri ei pysty erottamaan isotooppeja  $^{14}\text{C}$  ja  $^{14}\text{N}$  toisistaan [6], koska niiden massat ovat erittäin lähellä toisiaan ( $u(^{14}\text{C}) = 14,003241$ ,  $u(^{14}\text{N}) = 14,0030740$  [16, s. 99]). Kiihdytinmassaspektrometri on kehitetty alun perin erityisesti radiohiiliajoitusta varten, mutta sitä käytetään myös muissa tarkkuutta vaativissa mittauksissa, joissa tavallisen massaspektrometrin tarkkuus ei riitä. Huonona puolena verrattuna aktiivisuuden mittaamiseen on laitteiston kalteus. Mittaus kestää tavallisesti noin 30 – 40 minuuttia [1].

Radiohiiliajoituksessa grafiitiksi muutettua hiilinäytettä pommitetaan ionilähteessä cesiumilla, jolloin grafiitista irtoaa  $\text{C}^-$ ,  $\text{C}^{2-}$  - ja/tai  $\text{C}^{3-}$  -ioneja sekä muita negatiivisesti varautuneita kuten  $\text{CH}^-$  - ja  $\text{O}_2^-$  -ioneja [22]. Ionien saama energia ionilähteessä on tyypillisesti luokkaa 25 keV [23]. Ionilähteen jälkeen ionit kulkevat ensimmäisen analysointimagneetin läpi, jossa ionien suunta muuttuu. Magneetissa erimassaiset ionit erottuvat kulkemaan hieman eri reittiä (kuva 11). Jo ensimmäisen analysointimagneetin yhteydessä saattaa olla Faradayn kuppi, johon  $^{12}\text{C}$ -ionit suunnataan, ja jossa niiden osumat rekisteröidään.

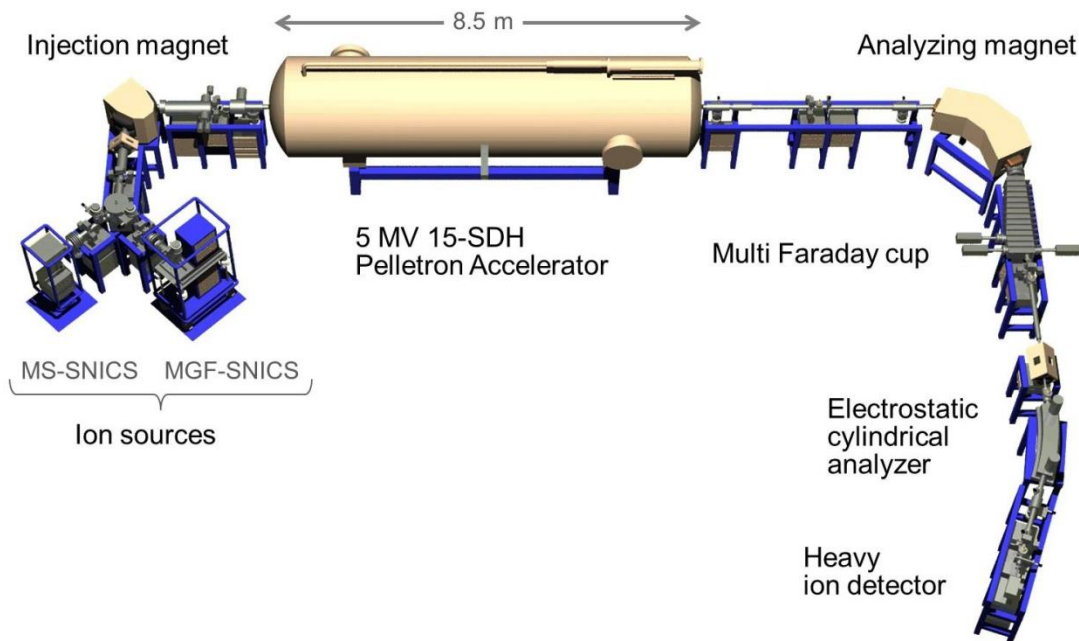


**Kuva 11.** Kuvassa ylhäällä on massaspektrometrin ja alhaalla kiihdytinmassaspektrometrin kaaviokuva. (Lähde [24])

Tähän asti laitteisto on samankaltainen kuin tavallisessa massaspektrometrissä. Ensimmäisen analysointimagneetin jälkeen massaspektrometrissä on ilmaisinsäiliö (detektor). Kiihdytinmassaspektrometrissä jäljellä olevat ionit suuntaavat ensimmäisen analysointimagneetin jälkeen tandemkiihdyttimeen. Sen kiihdytysjännite riippuu kiihdyttimen koon mukaan, mutta se on tyypillisesti noin 2 – 10 MV [6]. Kiihdyttimen alkupää on negatiivisesti varattu, ja kiihdyttimen puolella välissä on stripperi, joka on positiivisesti varattu ohut hiilikalvo tai kaasua. Sähkökentän vaikutuksesta negatiiviset ionit kiihtyvät kohti stripperiä. Stripperin läpi mennessään ionit menettävät elektroneja, jolloin muut ionit muuttuvat

epästabiileiksi, ja vain  $C^{3+}$ -ionit pääsevät kulkemaan kiihdyttimen toiseen päähän, joka on negatiivisesti varattu [6].

Kiihdyttimen jälkeen hiili-ionit kulkevat toisen analysointimagneetin läpi, jossa erimassaiset ionit erottuvat lisää, koska hiukkasten nopeus on kasvanut kiihdytyksen myötä. Viimeistään tämän analysointimagneetin yhteydessä on tavallisesti esimerkiksi yksi tai kaksi Faradayn kuppia, joihin  $^{12}C$ - ja  $^{13}C$ -ionit suunnataan, ja jossa niiden osumat rekisteröidään. Hiukkassuihkuun jää jäljelle vain  $^{14}C$ -ioneja. Tämän jälkeen suihkulinjastossa on mahdollinen valintamagneetti, jolla jäljellä olevat ionit saadaan suuntautumaan loppuvaiheessa tiettyyn ilmaisimeen, mikäli laitteiston lopussa on eri ilmaisimia. Ennen ilmaisinta on sähköstaattinen analysaattori, jolla varaukset tunnistetaan. Sähköstaattisia analysaattoreita voi olla loppupään lisäksi myös muualla suihkulinjastossa. Suihkulinjastossa on myös magneettisia linsejä, joilla fokusoidaan hiukkassuihkuja niin, ettei se hajaannu liikaa. Kuvassa 12 on erään kiihdytinmassaspektrometrin kokoonpanokuva.



**Kuva 12.** Erään kiihdytinmassaspektrometrin kokoonpano. (Lähde [25])

Kun varautunut hiukkanen liikkuu magneettikentässä, hiukkaseen kohdistuu magneettinen voima  $F_B$ . Voimalle pätee yhtälö

$$\vec{F}_B = q\vec{v} \times \vec{B} \rightarrow F_B = |q|vB \sin \theta, \quad (14)$$

missä  $q$  on varautuneen hiukkasen sähkövaraus,  $v$  hiukkasen nopeus,  $B$  magneettikentän vuontiheys ja  $\theta$  magneettikentän ja hiukkasen liikesuunnan välinen kulma. Kun hiukkanen liikkuu homogeenisessä magneettikentässä siten, että sen liikkeen suunta on kohtisuoraan magneettikenttää vastaan ( $\theta = 90^\circ$ ), hiukkasen joutuu ympyräliikkeeseen niin ikään magneettikenttää vastaan kohtisuorassa tasossa. Kun valitaan positiivinen suunta kohti ympyrän keskipistettä, saadaan Newtonin II laista

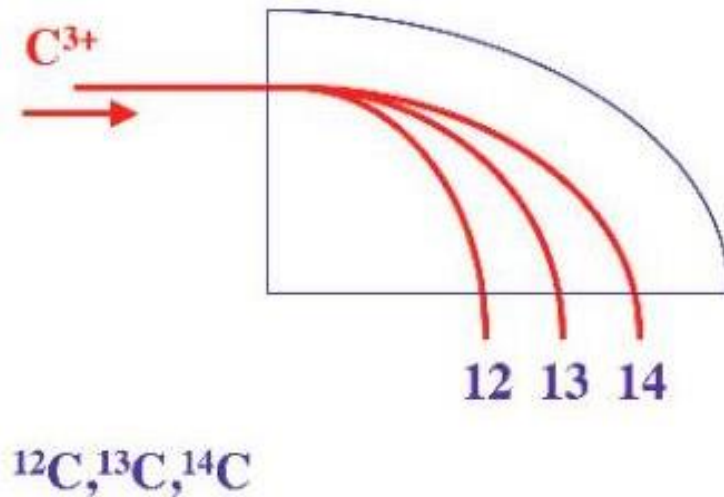
$$F_B = ma_n = m \frac{v^2}{r}, \quad (15)$$

missä  $m$  on hiukkasen massa,  $a_n$  hiukkasen normaalikiiktyvyys ja  $r$  ympyrän säde. Sijoittamalla yhtälö (14) yhtälöön (15) saadaan

$$r = \frac{mv}{|q|B}. \quad (16)$$

Kiihdytinmassaspektrometrissä kulkevien hiukkasten ympyrärata noudattaa analysointimagneeteissa yhtälöä (16). Magneettikentän vuontiheys pysyy samana kaikille hiukkasille mittauksen aikana. Hiukkasten saama nopeus riippuu niiden massasta ja niitä kiihdyttävästä sähkökentästä. Sähkökenttä on samanlainen kaikille hiukkasille mittauksen aikana, joten hiukkasten nopeuserot johtuvat niiden massojen eroista. Jos kaikilla hiukkasilla on sama sähkövaraus, ei sähkövarauksella ole merkitystä hiukkasten kulkeman ympyräradan säteen eroihin eri hiukkasten välillä. Kuvassa 13 on havainnollistettu erimassaisten hiukkasten kulkua magneettikentässä. Erimassaisten varauksellisten hiukkasten erottaminen eri kulkuradoille perustuu siihen, että niillä on eri säde magneettikentässä.





**Kuva 13.** Erimassaisten varauksellisten hiukkasten radat analysointimagneetin magneettikentässä. Kuvassa on esimerkkinä isotoopit  $^{12}C$ ,  $^{13}C$  ja  $^{14}C$ , joiden varausluku on sama. (Lähde [26])

Kiihdytinmassaspektrometrillä siis mitataan eri hiukkasten lukumääriä. Radiohiiliajoituksen tapauksessa mitataan isotooppien  $^{12}C$ ,  $^{13}C$  ja  $^{14}C$  lukumäärät, joista saadaan laskettua joko  $^{12}C$ :n ja  $^{14}C$ :n suhde tai  $^{13}C$ :n ja  $^{14}C$ :n suhde. Tyyppillinen näytteen koko on luokkaa 0,5 – 1 milligrammaa [9], mutta kuten aktiivisuuden mittaamisessakin, näytteen koko riippuu materiaalista. Mittauksen tarkkuus kiihdytinmassaspektrometrillä yhden tunnin mittausajalla noin 0,5 %, kun hiiltä on 1 milligramma. [21].

Radiohiilimittauksiin on käytetty myös laitteistoja, joissa on syklotronikiihdytin [20, s. 37], mutta kiihdytinmassaspektrometri on yleisempi.

### 6.3 Fraktinaatio, normitus ja radiohiilistandardit

Radiohiiliajoituksessa on monia virhelähteitä. Fraktinaatio on prosessi, joka tarkoittaa stabiilien isotooppien pitoisuuksien suhteen muuttumista. Fraktinaatiota esiintyy niin kemiallisissa, fysikaalisissa kuin biologisissakin prosesseissa. Radiohiiliajoituksen kannalta fraktinaatio esiintyy  $^{12}C$ :n ja  $^{13}C$ :n pitoisuuksien

suhteen muuttumisena näytteessä. Eliöillä on luonnollinen taipumus ottaa vastaan suhteessa enemmän pienimmän massaluvun omaavaa  $^{12}\text{C}$  isotooppia kuin sitä raskaampaa isotooppia  $^{13}\text{C}$ , ja vastaavasti eliö ottaa vastaan suhteessa enemmän isotooppia  $^{13}\text{C}$  kuin isotooppia  $^{14}\text{C}$ . Ilmiö ei koske vain eliöitä.  $^{12}\text{C}$ :n ja  $^{13}\text{C}$ :n pitoisuudet vaihtelevat myös eri hiiltä sisältävien aineiden kesken. Esimerkiksi ilmakehässä ja merivedessä  $^{12}\text{C}$ :n ja  $^{13}\text{C}$ :n suhteet eivät ole samat. Fraktinaatio aiheuttaa siten virhettä radiohiiliajoitukseen. [27]

Fraktinaation aiheuttaman virheen huomioimiseksi on tehtävä korjaus ajoitusta tehtäessä, jotta voidaan vertailla eri materiaalien  $^{14}\text{C}$ -arvoja, esimerkiksi ilmakehän hiilidioksidin dataa puiden kasvurenkaiden saatavaan hiilipitoisuuksien tietoihin. Näytteen radiohiilen aktiivisuus on periaatteessa verrattavissa puiden vuosirenkaiden radiohiilen aktiivisuuteen. Siten näytteen aktiivisuus muunnetaan niin, että se vastaa sellaista aktiivisuutta, mikä näytteellä olisi, jos sillä olisi tietty puun stabiilien isotooppien koostumus. Tätä menettelyä kutsutaan normitukseksi. [27]

Isotooppien  $^{12}\text{C}$  ja  $^{13}\text{C}$  suhdetta  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  näytteessä verrataan standardimateriaalin, VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite),  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  suhteeseen. Verrantoa ilmaistaan merkinnällä  $\delta^{13}\text{C}$ , ja se saadaan yhtälöstä

$$\delta^{13}\text{C} = \left( \frac{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_S - \left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{VPDB}}}{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{VPDB}}} \right) \cdot 1000 \text{ ‰}, \quad (17)$$

missä alaindeksi S tarkoittaa näytettä (sample). Alkuperäisenä standardimateriaalina käytettiin Yhdysvalloista Etelä-Carolinasta löytyneestä kalmarin kaltaisesta fossiilista peräisin olevaa karbonaattia. Kyseistä materiaalia kutsutaan nimeltä PDB (Pee Dee Belemnite), jonka  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  arvo oli 1,12372 ‰ [27]. Korkea

arvo kuvastaa merestä peräisin olevaa organismia. Kyseinen materiaali on käytetty loppuun, ja se on korvattu marmorista valmistetulla standardilla VPDB (NBS19) [27]. Taulukossa 1 on lueteltu tyypillisiä suureen  $\delta^{13}\text{C}$  arvoja.

**Taulukko 1.** Tyypillisiä suureen  $\delta^{13}\text{C}$  arvoja luonnosta saataville näytteille. Sulakujen edessä on tyypillinen lukema ja suluisissa havaittu vaihteluväli. Negatiivinen arvo tarkoittaa, että näytteen  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  suhde on pienempi kuin standardinäytteessä. (Lähde [27])

<b>Materiaali</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> (‰)</b>
Merissä olevat karbonaatit	0 (-4 – +4)
Ilmakehän hiilidioksidi	-9 (-11 – -6)
Maissi, hirssi	-10 (-13 – -7)
Meriorganismit	-15 (-19 – -11)
Luun kollageeni, puun selluloosa	-20 (-24 – -18)
Vehnä, kaura, riisi	-23 (-27 – -19)
Uusi puuaines ja hiili	-25 (-30 – -20)
Puiden lehdet, olki	-27 (-32 – -22)

Normituksessa näytteen aktiivisuuden ajatellaan vastaavan sitä aktiivisuutta, joka näytteellä olisi, jos se olisi puuta. Tällöin on  $\delta^{13}\text{C} = -25$  ‰ [27]. Tätä varten on määritelty fraktinaatiokerroin  $Frac_{13/12}$ , joka saadaan yhtälöstä

$$Frac_{13/12} = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{[\delta^{13}\text{C}=-25]}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_s}. \quad (18)$$

Radiohiilelle  $^{14}\text{C}$  fraktinaatiokerroin  $Frac_{14/12}$  on approksimoidusti

$$Frac_{14/12} \approx Frac_{13/12} \cdot Frac_{14/13} \approx (Frac_{13/12})^2 \quad (19)$$

Näytteen normitettu ominaisaktiivisuus  $A_{SN}$  on

$$A_{SN} = A_S \cdot \text{Frac}_{14/12} \approx A_S \cdot (\text{Frac}_{13/12})^2 = A_S \left( \frac{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{[\delta^{13}\text{C}=-25]}}{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_S} \right)^2, \quad (20)$$

missä  $A_S$  on näytteen mitattu aktiivisuus ilman normitusta. Yhtälön (17) avulla yhtälö (20) voidaan esittää muodossa

$$\begin{aligned} A_{SN} &= A_S \left( \frac{\left(1 - \frac{25}{1000}\right) \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{VPDB}}}{\left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}}{1000}\right) \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{VPDB}}} \right)^2 = A_S \left( \frac{\left(1 - \frac{25}{1000}\right)}{\left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}}{1000}\right)} \right)^2 \\ &= A_S \left( \frac{0,975}{\left(1 + \frac{\delta^{13}\text{C}}{1000}\right)} \right)^2 \approx A_S \left( 1 - \frac{2(25 + \delta^{13}\text{C})}{1000} \right), \end{aligned} \quad (21)$$

missä viimeisen termin likiarvo antaa 1 ‰ virheen  $\delta^{13}\text{C}$  arvolle välillä -35 – +3 ‰ [27].

Radioaktiivisen hajoamisen myötä minkä tahansa standardimateriaalin radiohiilen ominaisaktiivisuus pienenee ajan myötä. Siksi on määritetty absoluuttinen radiohiilen ominaisaktiivisuuden standardi, joka on

$$A_{\text{abs}} = 226 \text{ Bq/kg C}, \quad (22)$$

missä C tarkoittaa hiiltä (Bq/kg C = Bq/kg of carbon) [27].  $A_{\text{abs}}$  vastaa hypoteettista vuoden 1950 ilmakehän ominaisaktiivisuutta. Tässä oletetaan, että ihmisen toiminta ei ole vaikuttanut ilmakehän koostumukseen ja normitukseen  $\delta^{13}\text{C} = -25$  ‰.  $A_{\text{abs}}$  voidaan ilmaista myös muodossa

$$A_{\text{abs}} = A_{1950[-25]} e^{\lambda_C(y-1950)}, \quad (23)$$

missä  $A_{1950[-25]}$  tarkoittaa ominaisaktiivisuutta hypoteettisessa vuoden 1950 ilmakehässä, on normitettu  $\delta^{13}\text{C} = -25 \text{ ‰}$  ja hajoamista tapahtuu.  $\lambda_c$  tarkoittaa radiohiilen hajoamisvakiota, kun puoliintumisaikana käytetään Cambridgen puoliintumisaikaa  $(T_{1/2})_c = 5730 \pm 40$  vuotta.  $y$  tarkoittaa sitä vuotta, jolloin mittaukset tehdään. Tällöin eksponentti kääntää suureen  $A_{1950[-25]}$  sellaiseen arvoon kuin se olisi ollut vuonna 1950. [27]

Todellisuudessa ilmakehän  $^{14}\text{C}$  pitoisuus oli vuonna 1950 pienempi kuin mitä  $A_{\text{abs}}$  hypoteettisessa mallissa oletetaan. Tämä johtuu teollistumisen ja fossiilisten polttoaineiden käytön aiheuttamasta radiohiilipitoisuuden laimenemisestä. Fossiiliset polttoaineet eivät sisällä radiohiiltä, joten niiden käytöstä vapautunut hiilidioksidi sisältää vain stabiileja hiilen isotooppeja, jolloin niiden määrän lisääntyminen ilmakehässä pienentää radiohiilen suhteellista pitoisuutta. Tästä johtuen on tehty korjaus, jossa on pyritty poistamaan teollistumisen ja fossiilisten polttoaineiden käytön vaikutus. Alun perin korjaus on tehty käyttämällä puunäytettä vuodelta 1890, josta määritettiin radiohiilen suhteellinen osuus. Kyseisen näytteen radiohiilen radioaktiivinen hajoaminen korjattiin vastaamaan vuoden 1950 arvoa, jolloin saatiin ensimmäinen standardi vuoden 1950 ilmakehälle, jossa ei ole hiilidioksidipäästöjen tuomaa vaikutusta. [27]

Nykyään on olemassa myös muita radiohiilistandardeja. Taulukkoon 2 on listattu joitakin yleisiä standardeja ja niiden materiaalit. Eri standardit eroavat toisistaan määrittelyajankohdan, standardoinnissa käytetyn materiaalin ja suureen  $\delta^{13}\text{C}$  suhteen. Eri tahot ovat määrittäneet omia standardejaan ajan saatossa. Yhteistä eri standardeille on se, että ne määrittävät vuoden 1950 ilmakehän radiohiilitason.

**Taulukko 2.** Eri radiohiilistandardeja. OxI on ns. primäärinen radiohiilistandardi. Muut ovat ns. sekundäärisiä radiohiilistandardeja. Eri

standardimateriaalit ovat kaupallisia tuotteita. Standardin OxI mukaista materiaalia ei enää ole kaupallisesti saatavilla. (Lähde [27])

Standardi	Materiaali	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
OxI (SRM 4990 B)	Oksaalihappo ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ )	-19,00
OxII (SRM 4990 C)	Oksaalihappo	-17,80
IAEA-C6 (ANU)	Sakkarooosi	-10,80
IAEA-C7	Oksaalihappo	-14,48
IAEA-C8	Oksaalihappo	-18,30

Näytteen normitettu aktiivisuus  $A_{\text{ON}}$  standardien OxI ja OxII tapauksissa on

$$\begin{aligned}
 A_{\text{ON}} &= A_{1950[-25]} \\
 &= 0,95A_{\text{OxI}} \left( \frac{1 - \frac{19}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{OxI}}}{1000}} \right)^2 \\
 &= 0,7459A_{\text{OxII}} \left( \frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{OxII}}}{1000}} \right)^2,
 \end{aligned} \tag{24}$$

missä  $A_{\text{OxI}}$  ja  $A_{\text{OxII}}$  ovat kyseisten standardimateriaalien ominaisaktiivisuuden arvoja ja suureiden  $\delta^{13}\text{C}_{\text{OxI}}$  ja  $\delta^{13}\text{C}_{\text{OxII}}$  kohdalle tulee taulukossa 2 olevat arvot. Standardin OxI tapauksessa normituksessa käytetään arvoa  $\delta^{13}\text{C} = -19$  ‰ [27] (ks. yhtälön (24) osoittaja), toisin kuin standardin OxII tapauksessa, jossa normituksessa käytetään arvoa  $\delta^{13}\text{C} = -25$  ‰ kuten edellä. Absoluuttinen standardiominisaktiivisuus on

$$A_{\text{abs}} = A_{\text{ON}} e^{\lambda_C(y-1950)}, \tag{25}$$

Kiihdytinmassaspektrometrillä mitataan suoraan isotooppien  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  ja  $^{14}\text{C}$  määrien suhteet ( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ja/tai  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ ) ominaisaktiivisuuden sijaan. Radiohiilen ominaisaktiivisuus on verrannollinen hiilen isotooppien lukumäärään siten, että

$$\frac{N(^{14}\text{C})}{N(^{12}\text{C}) + N(^{13}\text{C}) + N(^{14}\text{C})} \approx \frac{N(^{14}\text{C})}{N(^{12}\text{C}) + N(^{14}\text{C})} \approx \frac{N(^{14}\text{C})}{N(^{12}\text{C})}, \quad (26)$$

missä  $N(^{12}\text{C})$ ,  $N(^{13}\text{C})$  ja  $N(^{14}\text{C})$  ovat kyseisten nuklidien lukumäärät. Oikeanpuoleisimman approksimaation virhe on noin 0,1 % [27], mikä vastaa suurin piirtein yhtä radiohiilivuotta. Käyttämällä yhtälön (26) approksimaatiota yhtälössä (24), saadaan

$$\begin{aligned} \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{1950[-25]} &= 0,95 \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{OxI}} \left(\frac{1 - \frac{19}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{OxI}}}{1000}}\right)^2 \\ &= 0,7459 \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{OxII}} \left(\frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{OxII}}}{1000}}\right)^2, \end{aligned} \quad (27)$$

missä ominaisaktiivisuus on korvattu suhteella  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ . Suhteelle  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  vastaava yhtälö on

$$\begin{aligned} \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{1950[-25]} &= 0,9558 \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{\text{OxI}} \left(\frac{1 - \frac{19}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{OxI}}}{1000}}\right) \\ &= 0,7459 \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{OxII}} \left(\frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{OxII}}}{1000}}\right) \end{aligned} \quad (28)$$

## 6.4 Kalibrointikäyrät

Radiohiiliajoitusta tehtäessä ensin oletetaan, että ilmakehän radiohiilen pitoisuus vastaa vuoden 1950 tasoa, ja että se on vakio. Vuotta 1950 kutsutaan niin sanotuksi "moderniksi hetkeksi", "moderniksi vuodeksi" tai "nykyhetkeksi", joka on eräänlainen nolлахetki, josta lähtien näytteen ikä lasketaan taaksepäin radiohiiliajoitusta tehdessä. Lopullinen ikä nykyhetkeen saadaan lisäämällä kuluneet

vuodet vuodesta 1950 nykyhetkeen. Kuten luvussa 5.1 on mainittu, radiohiilen pitoisuudessa on ollut vaihteluja. Tämän vuoksi tarvitaan kalibrointikäyriä.

Oletus vakiosta radiohiilipitoisuudesta antaa tulokseksi niin sanotun radiohiili-ikä, joka ilmoitetaan yksiköllä BP (Before Present, ikä vuosina vuodesta 1950 taaksepäin laskien), kun ajoitetaan näytteitä, jotka ovat ajalta ennen vuotta 1950, kuten yleensä tehdään. Saadussa radiohiili-ikässä on virhettä, joka johtuu tehdystä oletuksesta. Jotta historian aikana tapahtunut radiohiilen vaihtelu saadaan otettua huomioon ja saatu ikä korjattua oikeammaksi, täytyy saatu radiohiili-ikä kalibroida. Kalibroinnilla saadaan kalibroitu ikä, jonka yksikkö on calBP (kalibroitu ikä vuosina vuodesta 1950 taaksepäin laskien). Kalibroitua ikää varten on laadittu kalibrointikäyriä eli korjauskäyriä (kuva 14). Kalibrointikäyriä on useita eri vuosina tehtyinä ja eri tahojen tekeminä. Taulukkoon 3 on listattu joitain kalibrointikäyrien standardeja. On olemassa eri tietokoneohjelmia, jotka sisältävät jonkin kalibrointikäyrän, ja joiden avulla kalibroitu ikä saadaan määritettyä virhearvioineen. Kalibrointikäyrässä otetaan huomioon myös Libbyn puoliintumisajan käytön aiheuttama virhe radiohiili-ikään, jolloin kalibroituun ikään kyseinen virhe ei siirry.

Kalibrointikäyrät on laadittu mittaamalla sellaisten näytteiden radiohiilen pitoisuuksia, joiden ikä on pystytty määrittämään jollain muulla keinolla. Hyviä kalibrointinäytteitä ovat puiden vuosirenkaat, joiden avulla puiden ikä voidaan määrittää yhden vuoden tarkkuudella. Kustakin vuosirenkaasta voidaan mitata radiohiilen pitoisuus erikseen, jolloin saadaan hyvä kalibrointi-arvo joka vuodelta. Puiden vuosirenkaiden avulla kalibrointikäyrä saadaan ulottumaan vajaan 14 000 vuoden päähän [28]. Tätä pidemmälle ajassa taaksepäin mentäessä kalibrointikäyrän laatiminen hankaloituu, koska näytteiden ikä pitää pystyä selvittämään mahdollisimman tarkasti ilman radiohiiliajoitusta, eikä esimerkiksi puiden vuosirenkaita ole käytettävissä. Kalibrointipisteet ovat myös harvemmassa,

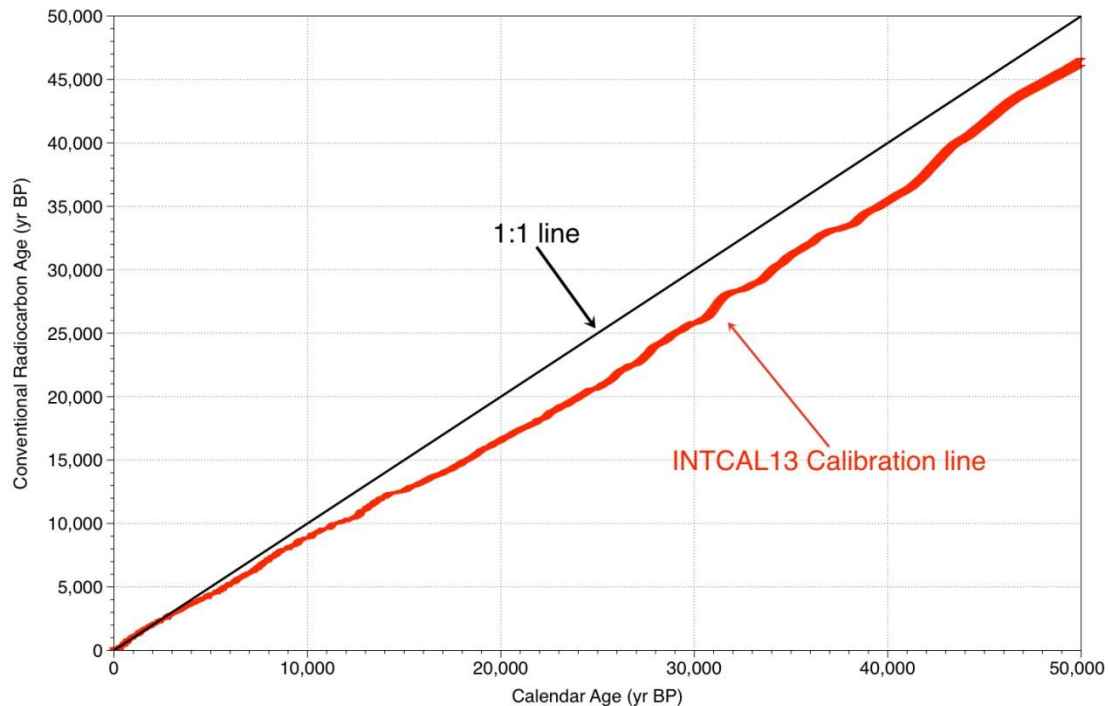


koska joka vuodelle ei löydy sellaista näytettä, jonka ikä voidaan arvioida ilman radiohiiliajoitusta. Tästä johtuen mentäessä noin muutamaa tuhatta vuotta pidemmälle, kalibrointikäyrä alkaa epätarkentua. Kalibrointikäyrät on saatu ulottumaan noin 50 000 vuoden päähän [28].

Nykyään kalibrointikäyrät on laadittu erikseen pohjoisen (IntCal) ja eteläisen (SHCal) pallonpuoliskon ilmakehälle. Merivedelle on myös laadittu oma hypoteettinen maailmanlaajuinen kalibrointikäyrä (Marine). Hypoteettinen se on siinä mielessä, että se on laadittu käyttäen trooppisen ja subtrooppisen alueen näytteitä [28]. Muille merialueille kyseinen kalibrointikäyrä ei välttämättä ole täysin oikein. IntCal- ja SHCal-kalibrointikäyrien ero vuosissa on keskimäärin noin 40 vuotta [29], eli jos käyttää väärää kalibrointikäyrää, saatu ikä poikkeaa noin 40 vuotta oikean kalibrointikäyrän käytön tuomasta arvosta. Näytteille, jotka ovat peräisin vuoden 1950 jälkeiseltä ajalta, on olemassa omat kalibrointikäyrät.

**Taulukko 3.** Kalibrointikäyrien standardeja ajalle ennen vuotta 1950. IntCal -standardi on pohjoiselle pallonpuoliskolle, SHCal -standardi eteläiselle pallonpuoliskolle ja Marine -standardi merivedelle. (Lähde [30] [31])

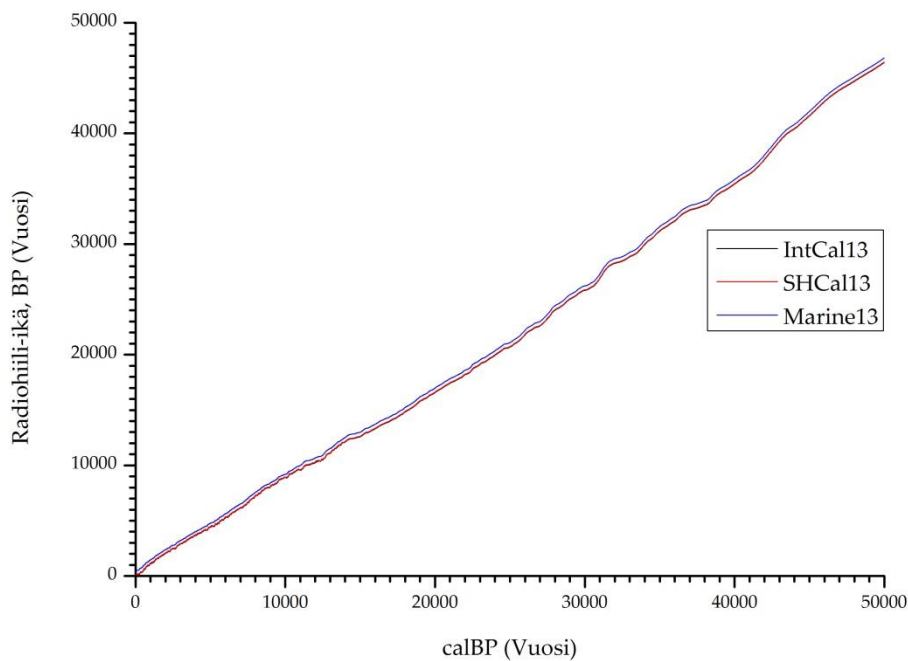
<b>Standardin nimi</b>	<b>Standardikäyrän laatijat</b>
1986	Stuiver and Kra 1986
1993	Stuiver and Kra 1993
IntCal98	Stuiver et al. 1998
Marine98	Stuiver et al. 1998
IntCal04	Reimer et al. 2004
Marine04	Hughen et al. 2004
SHCal04	McCromac et al. 2004
IntCal09	Reimer et al. 2009
Marine09	Reimer et al. 2009
IntCal13	Reimer et al. 2013
Marine13	Reimer et al. 2013
SHCal13	Reimer et al. 2013



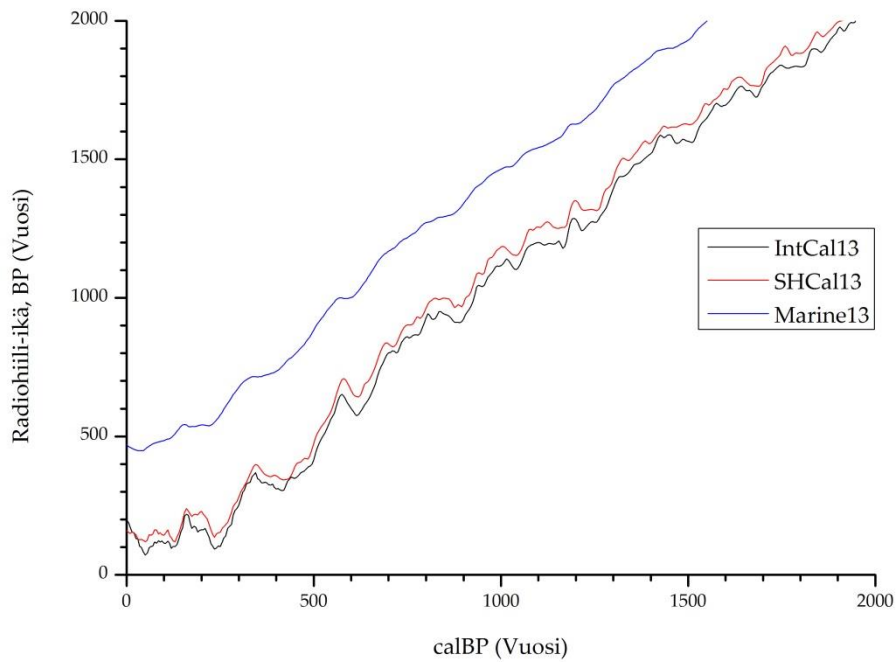
**Kuva 14.** Standardin IntCal13 vuonna 2013 määritetty kalibrointikäyrä. Musta suora viiva kuvastaa käyrää, missä ilmakehän radiohiilipitoisuus on oletettu pysyneen vakiona vuoden 1950 tasoisena. Punainen käyrä on kalibrointikäyrä, joka perustuu todellisiin radiohiilen pitoisuuksiin. Mitä enemmän ajassa mennään taaksepäin, sitä epätarkempi kalibrointikäyrästä tulee. Tätä kuvastaa se, että kalibrointikäyrä paksunee (tässä kuvassa mentäessä vasemmalta oikealle).  $x$ -akselilla on kalibroitu ikä, ja  $y$ -akselilla kalibroimaton radiohiili-ikä. Kuvassa kalibrointikäyrä näyttää melko tasaiselta ja sulavalta, mutta jos käyrää suurennettaisiin, olisi se hyvin epätasainen. (Lähde [32])

Kuvissa 15 ja 16 on samaan kuvaajaan piirretyt kalibrointikäyrät IntCal13, SHCal13 ja Marine13. Kuvassa 15 aikaskaala on 0 – 50 000 calBP ja kuvassa 16 se on 0 – 2000 calBP. Kuvista nähdään, että kalibrointikäyrät IntCal13 ja SHCal13 menevät hyvin lähekkäin, ja kuten edellä on mainittu, vuosissa eroa on keskimäärin noin 40 vuotta. Marine13 kalibrointikäyrä eroaa kahdesta muusta käyrästä selvästi. Ero vuosissa ilmakehän kalibrointikäyrien kanssa on kuvasta 16 katsoen keskimäärin luokkaa 200 – 300 vuotta. Ero pohjoisen ja eteläisen pallonpuoliskojen ilmakehän kalibrointikäyrissä (IntCal ja SHCal) johtuu siitä, että eteläisellä pallonpuoliskolla on enemmän meripinta-alaa kuin pohjoisella puolella

(~60 % vs. ~40 %), josta puolestaan seuraa, että eteläisellä pallonpuoliskolla on suuremmat tuulen nopeudet [29]. Tämän seurauksena eteläisellä pallonpuoliskolla hiilikierto ilmakehän ja meriveden välillä on tehokkaampaa kuin pohjoisella pallonpuoliskolla. Siten eteläisellä pallonpuoliskolla sitoutuu enemmän radiohiilipitoista hiilidioksidia veteen ja vedestä poistuu samalla ilmakehään hiilidioksidia, jonka radiohiilipitoisuus on pienempi kuin ilmakehässä [29]. Tämän vuoksi eteläisen pallonpuoliskon ilmakehän radiohiilipitoisuus köyhtyy hieman verrattuna pohjoiseen pallonpuoliskoon.

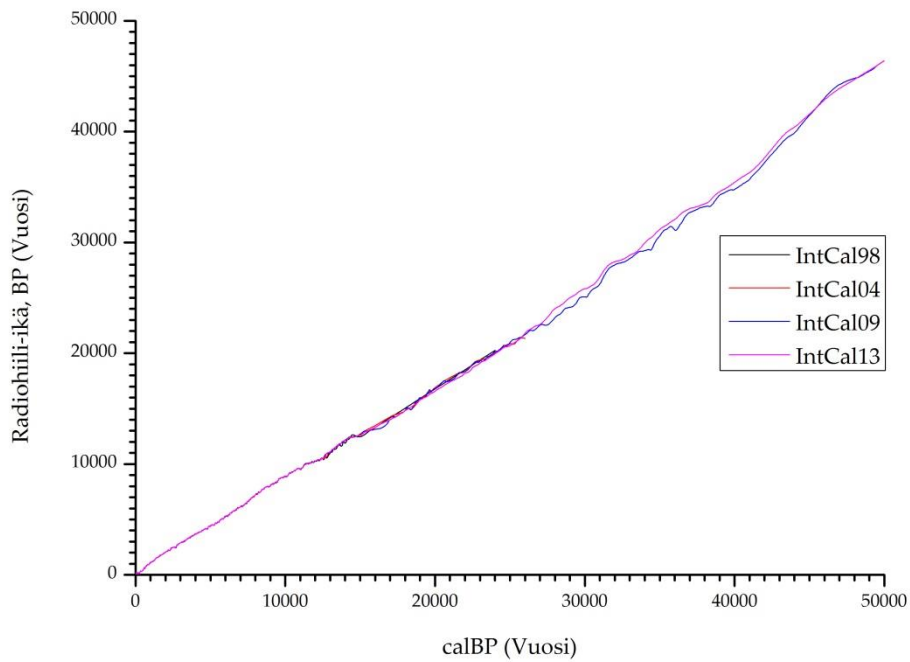


**Kuva 15.** Kalibroitikäyrät IntCal13, SHCal13 ja Marine13 piirrettynä aikaskaalalla 0 – 50 000 calBP. Kalibroitikäyrien datapisteet löytyvät internetistä. (Datapisteiden lähde [33])

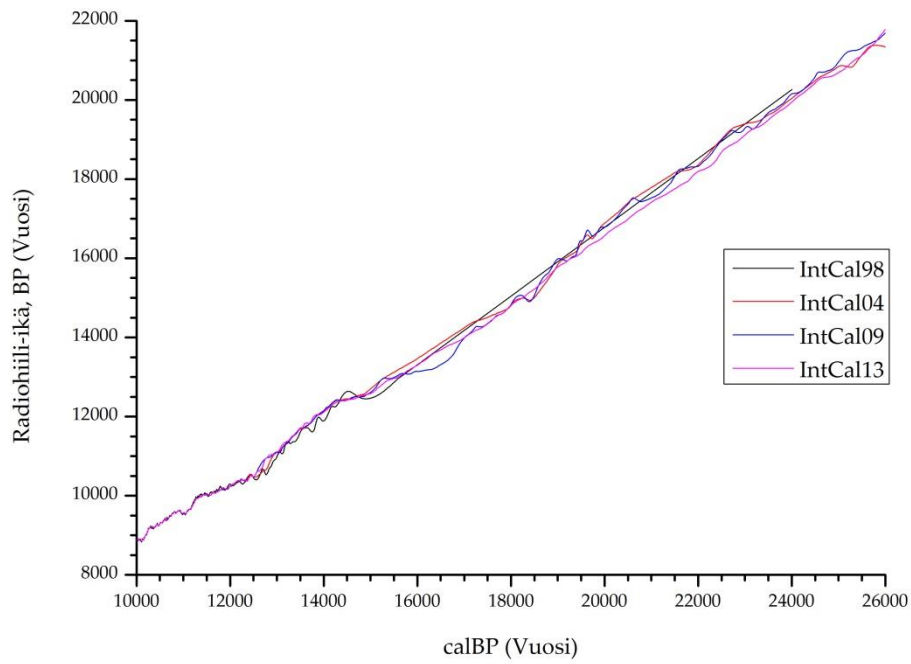


**Kuva 16.** Kalibrointikäyrät IntCal13, SHCal13 ja Marine13 piirrettynä aikaskaalalla 0 – 2000 calBP. Kuvasta nähdään, että käyrät IntCal13 ja SHCal kulkevat hyvin lähellä toisiaan. Käyrä Marine13 kulkee selkeästi erillään.

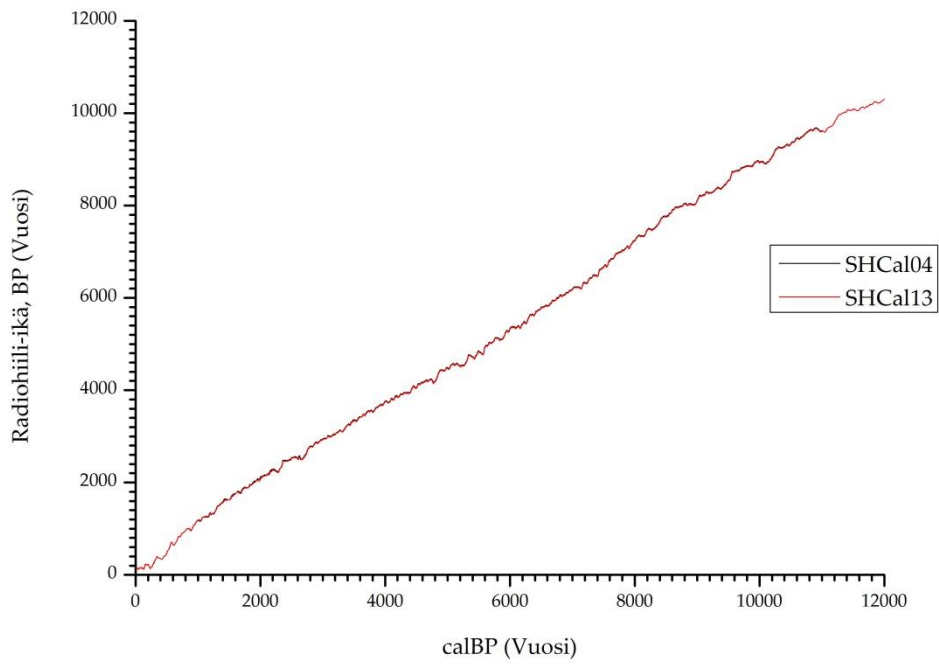
Eri vuosina tehdyissä saman standardin kalibrointikäyrissä on eroja. Kuvissa 17 ja 18 on vertailun vuoksi piirrettynä kalibrointikäyrät IntCal98, IntCal04, IntCal09 ja IntCal13, kuvissa 19 ja 20 on kalibrointikäyrät SHCal04 ja SHCal13, ja kuvissa 21 ja 22 kalibrointikäyrät Marine98, Marine04, Marine09 ja Marine13.



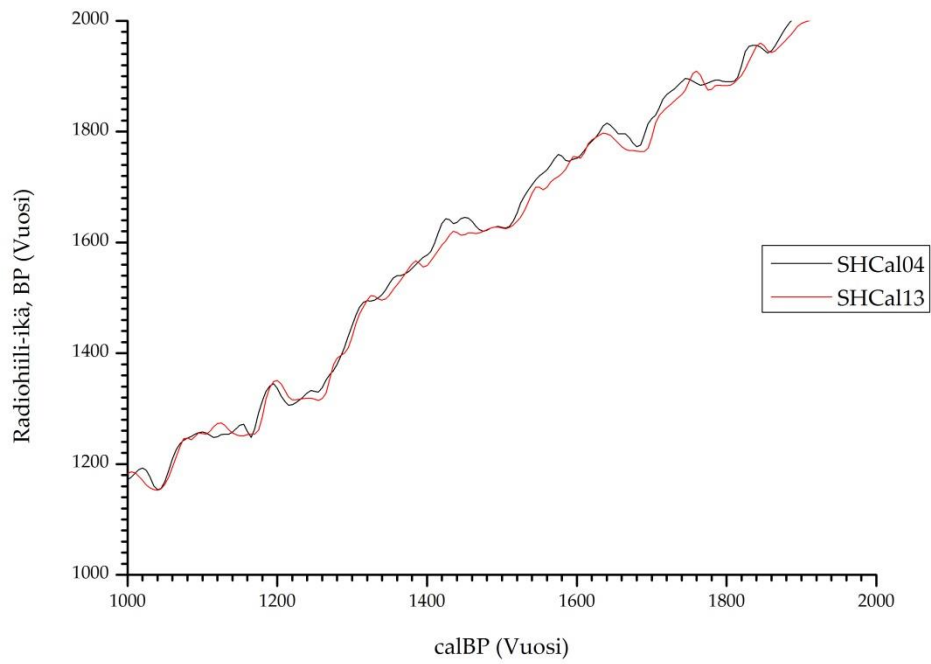
**Kuva 17.** Kalibrointikäyrät IntCal98, IntCal04, IntCal09 ja IntCal13. IntCal98 ulottuu vuoteen 24 005 calBP asti, IntCA104 vuoteen 26 000 calBP asti ja IntCal09 ja IntCal13 ulottuvat vuoteen 50 000 calBP asti. Käyrät ovat hyvin samanlaisia noin vuoteen 12 500 calBP asti. Sen jälkeen alkaa tulla pieniä eroavaisuuksia. (Data-pisteiden lähde [30], [33])



**Kuva 18.** IntCal-kalibrointikäyrät välillä 10 000 – 26 000 calBP. Tässä kuvassa käyrien erot näkyvät jo selvemmin.

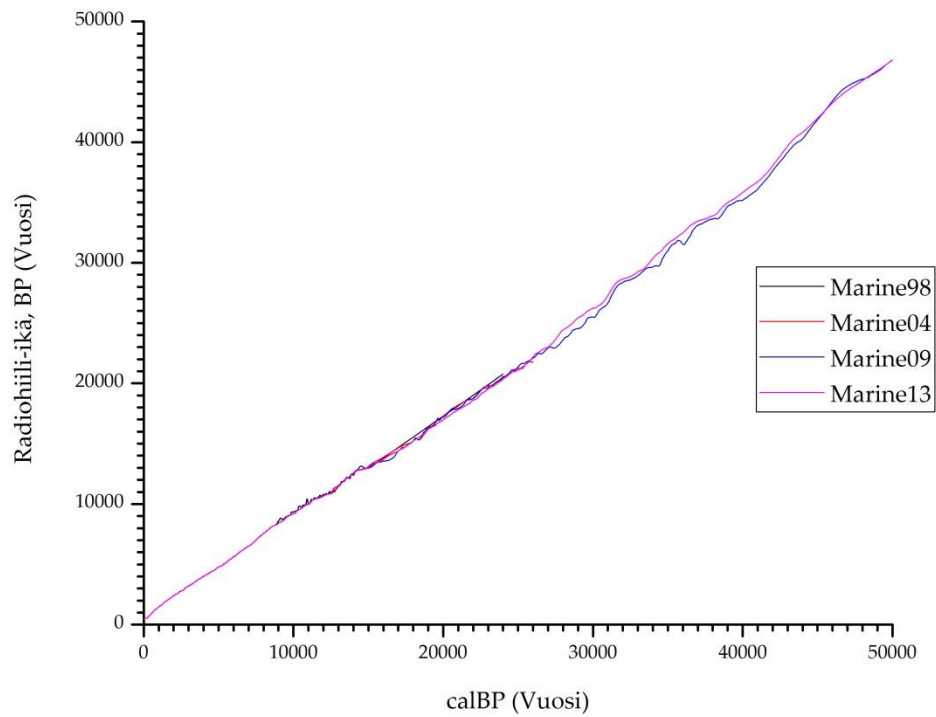


**Kuva 19.** Kalibrointikäyrät SHCal04 ja SHCal13 välillä 0 – 12 000 calBP. SHCal13 ulottuu vuoteen 50 000 calBP ja SHCal04 vuoteen 11 000 calBP asti. Käyrät ovat lähes identtisiä. (Datapisteiden lähde [30], [33])

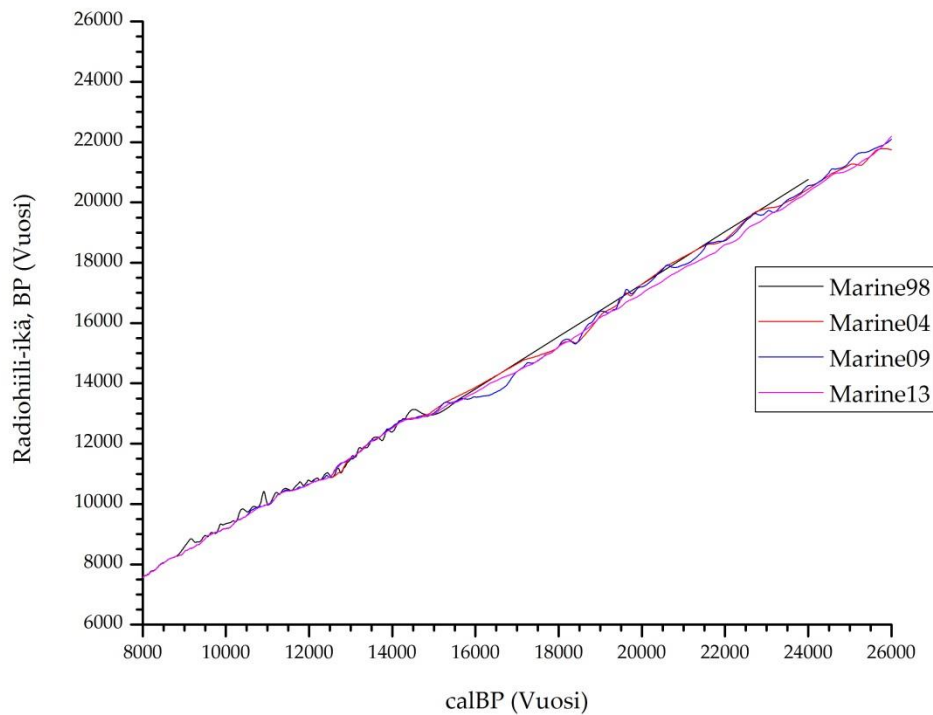


**Kuva 20.** Kalibrintikäyrät SHCal04 ja SHCal13 välillä 1000 – 2000 calBP. Käyrissä on vain pieniä eroja.



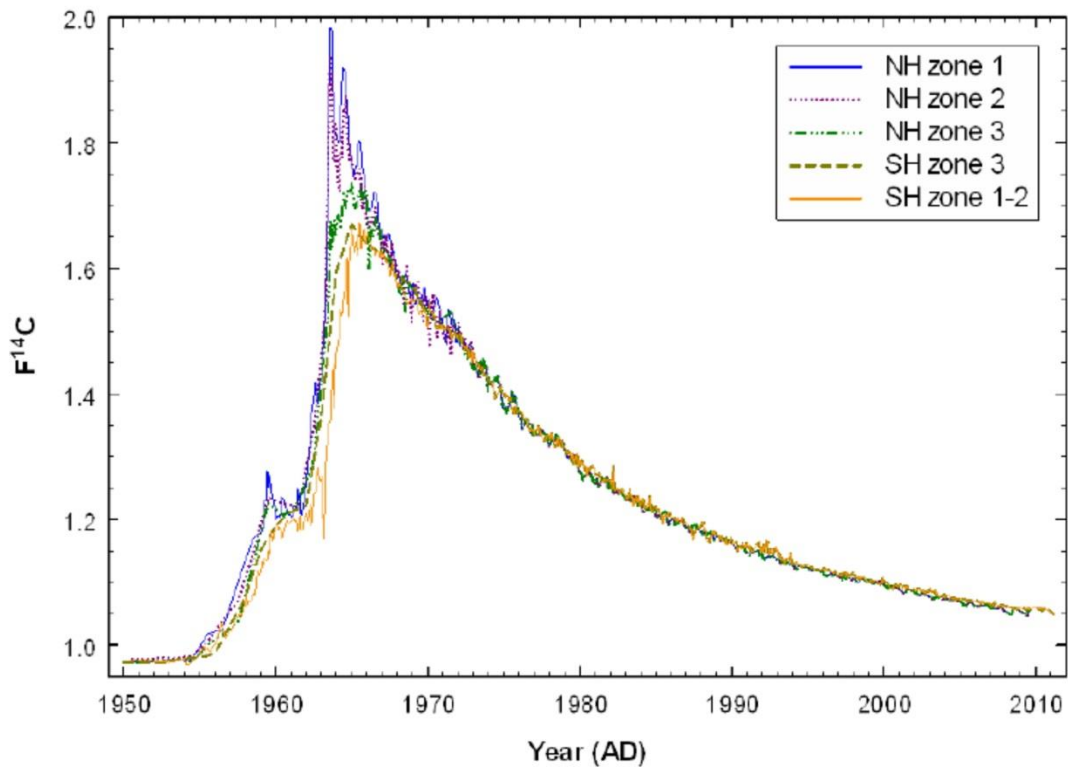


**Kuva 21.** Kalibrointikäyrät Marine98, Marine04, Marine09 ja Marine13 välillä 0 – 50 000 calBP. Marine98 ulottuu vuoteen 24 000 calBP, Marine04 vuoteen 26 000 calBP ja Marine09 ja Marine13 vuoteen 50 000 calBP asti. Noin vuoteen 9000 calBP asti käyrät eivät juuri eroa toisistaan. (Datapisteiden lähde [30], [33])

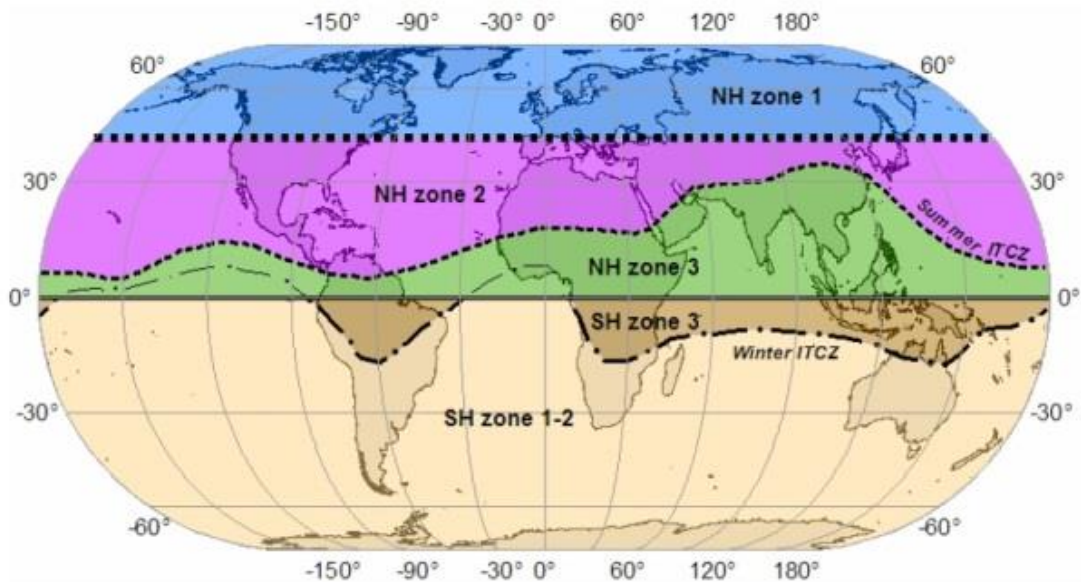


**Kuva 22.** Kalibroituskäyrät Marine98, Marine04, Marine09 ja Marine13 välillä 8000 – 26000 calBP. Noin vuodesta 9000 calBP lähtien käyrissä on pieniä eroja.

Tähän mennessä on käsitelty lähinnä sellaisten näytteiden iän määrittämistä, jotka ovat vuotta 1950 vanhempia. Radiohiiliajoitus toimii myös tätä nuoremmille näytteille. Tällöin radiohiiliajoitus tehdään siten, että verrataan näytteen radiohiilipitoisuutta vuoden 1950 radiohiilipitoisuuteen. Ajoitukseen käytetään kuvan 23 mukaisia käyriä, jotka on saatu mittaamalla ilmakehän radiohiilipitoisuutta. Maapallo on jaettu viiteen vyöhykkeeseen (kuva 24), joiden alueelle on tehty erikseen radiohiilipitoisuuden määritykset. Kunkin vyöhykkeen käyrät perustuvat eri paikoista otettujen näytteiden antamiin tuloksiin. Mikäli pienempi tarkkuus on riittävä, voidaan käyttää myös tiettyjen alueiden keskiarvoista käyriä, kuten on tehty kuvassa 8. Kuvan 23 käyrät ovat kuvassa 24 oleville vyöhykkeille (standardit Bomb13). Taulukossa 4 on lueteltu vuoden 1950 jälkeiselle ajalle käytettyjä standardeja.



**Kuva 23.** Vyöhykkeiden NH1, NH2, NH3, SH1-2 ja SH3 ilmakehän radiohiilipitoisuuden käyrät.  $y$ -akselilla olevat luvut ovat vertailuarvoja vuoden 1950 ilmakehän radiohiilipitoisuuteen verrattuna. (Lähde [34])



**Kuva 24.** Käytössä olevat radiohiilipitoisuuden vyöhykkeet Maapallolla. (Lähde [34])

**Taulukko 4.** Ilmakehän radiohiilipitoisuuden käyrien standardit vuoden 1950 jälkeisen ajan radiohiiliajoitusta varten. Bomb-standardit sisältävät kuluneen 300 vuoden mittaisen ajanjakson. (Lähde [31])

Standardi	Yksityiskohtia standardista
Bomb04NH1	Pohjoisten leveyspiirien 0° – 40° välissä oleva alue.
Bomb04NH2	40° pohjoisen leveyspiirin ja pasaatituulten pohjoisimman kohtaamisvyöhykkeen välissä oleva alue.
Bomb04NH3	Päiväntasaajan ja vyöhykkeen NH2 välissä oleva alue.
Bomb04SH	Koko eteläinen pallonpuolisko.
Kuippers04	Pommisarja (Bomb series) kasvien kasvukauden ajalta mitattuna.
Bomb13NH1	Pohjoisten leveyspiirien 0° – 40° välissä oleva alue.
Bomb13NH2	40° pohjoisen leveyspiirin ja pasaatituulten pohjoisimman kohtaamisvyöhykkeen välissä oleva alue.
Bomb13NH3	Päiväntasaajan ja vyöhykkeen NH2 välissä oleva alue.
Bomb13SH12	Koko eteläinen pallonpuolisko pois lukien vyöhyke SH3.
Bomb13SH3	Päiväntasaajan ja pasaatituulten eteläisimmän kohtaamisvyöhykkeen välissä oleva alue.

## 6.4 Iän määrittäminen

Nykyään radiohiiliajoitukset tehdään pääasiassa kiihdytinmassaspektrometrillä, koska se on menetelmänä huomattavasti nopeampi ja tarkempi kuin säteilyn mittaamiseen perustuva radiohiiliajoitus. Tarkastellaan kuitenkin molempia tapoja. Soveltamalla yhtälöä (6), saadaan

$$A_{SN} = A_{ON}e^{-\lambda t}, \quad (29)$$

missä  $A_{SN}$  ja  $A_{ON}$  ovat edellisessä luvussa määritellyjä suureita. Yhtälöstä (29) saadaan ratkaistua aika, joka on

$$t(^{14}\text{C}) = -\frac{1}{\lambda} \ln \frac{A_{SN}}{A_{ON}} = -\frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{A_{SN}}{A_{ON}}, \quad (30)$$

missä  $t(^{14}\text{C})$  tarkoittaa radiohiili-ikää. Kuten edellä on mainittu, käytetään radiohiiliajoituksessa edelleen Libbyn määrittelemää puoliintumisajan arvoa  $(T_{1/2})_L = 5568 \pm 30$  vuotta, vaikka radiohiilen nykyinen puoliintumisajan arvo on  $(T_{1/2})_C = 5730 \pm 40$  vuotta. Tällöin yhtälöstä (30) saadaan

$$\begin{aligned} t(^{14}\text{C}) &= -\frac{1}{\lambda_L} \ln \frac{A_{SN}}{A_{ON}} = -\frac{(T_{1/2})_L}{\ln 2} \ln \frac{A_{SN}}{A_{ON}} \\ &= -8033 \ln \frac{A_{SN}}{A_{ON}}, \end{aligned} \quad (31)$$

missä  $5568/\ln 2 \approx 8033$ . Yhtälö (31) toimii, kun radiohiili-ikä määritetään aktiivisuusmittauksella. Kiihdytinmassaspektrometrillä tehtäville ajoitusmittauksille yhtälö (31) saa muodon

$$\begin{aligned} t(^{14}\text{C}) &= -\frac{1}{\lambda_L} \ln \frac{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{S[-25]}}{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{1950[-25]}} = -\frac{(T_{1/2})_L}{\ln 2} \ln \frac{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{S[-25]}}{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{1950[-25]}} \\ &= -8033 \ln \frac{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{S[-25]}}{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{1950[-25]}} \end{aligned} \quad (32)$$

tai vaihtoehtoisesti

$$\begin{aligned} t(^{14}\text{C}) &= -\frac{1}{\lambda_L} \ln \frac{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{S[-25]}}{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{1950[-25]}} = -\frac{(T_{1/2})_L}{\ln 2} \ln \frac{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{S[-25]}}{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{1950[-25]}} \\ &= -8033 \ln \frac{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{S[-25]}}{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{1950[-25]}}. \end{aligned} \quad (33)$$

Kyseessä on siis radiohiili-ikä, mikä ei vielä vastaa todenmukaisempaa kalibroituja ikää. Kalibroitu ikä saadaan käyttämällä kalibroitikäyrää, käytännössä tietokoneohjelmaa. Radiohiili-ian virhe saadaan yhtälöstä

$$\begin{aligned} \delta t(^{14}\text{C}) &= 8033 \frac{1}{\frac{A_{\text{SN}}}{A_{\text{ON}}}} \cdot \delta \left( \frac{A_{\text{SN}}}{A_{\text{ON}}} \right) \\ &= 8033 \frac{1}{\frac{\left( \frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}} \right)_{\text{S}[-25]}}{\left( \frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}} \right)_{1950[-25]}}} \cdot \delta \left( \frac{\left( \frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}} \right)_{\text{S}[-25]}}{\left( \frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}} \right)_{1950[-25]}} \right), \end{aligned} \quad (34)$$

1 % suhteellinen virhe antaa virheeksi  $\delta(^{14}\text{C}) = 8033 \cdot 0,01 \approx 80$  radiohiilivuotta [27].

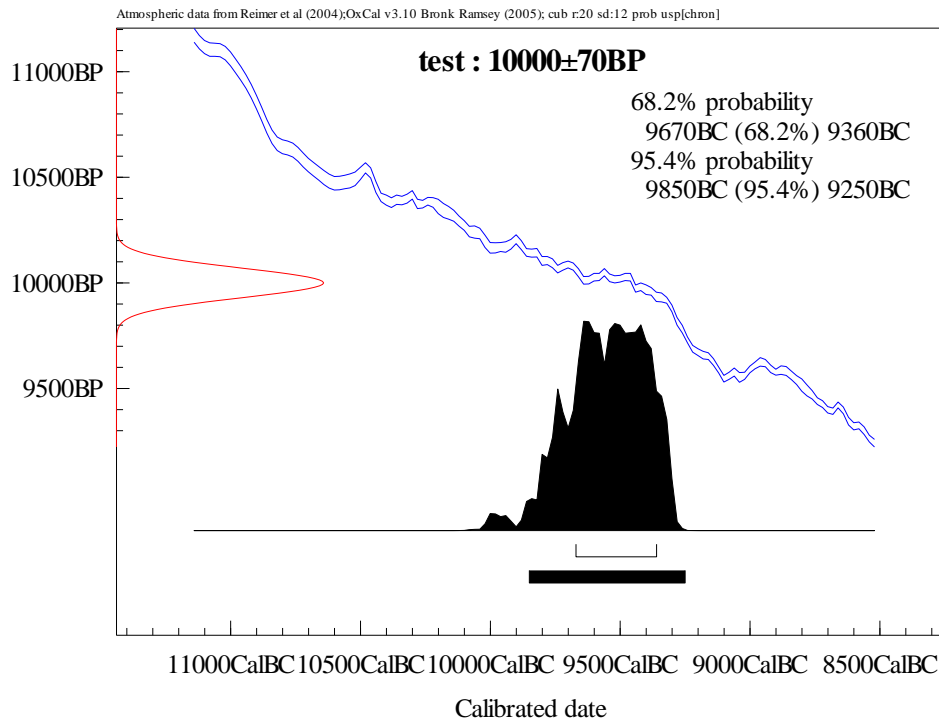
Tässä kohtaa on hyvä käydä läpi radiohiiliajoituksessa esiintyviä aikaa ilmaisevia yksiköitä. Kuten edellä on mainittu, radiohiiliajoituksessa vuotta 1950 käytetään eräänlaisena nollapisteenä, johon asti näytteen ikä ensin määritetään. Eli 1950 AD on 0 BP (tai 0 calBP, jos kyseessä on kalibroitu ikä), missä lyhenne AD (Anno Domini) tarkoittaa suomenkielistä vastinetta jKr. (jälkeen Kristuksen) tai jaa. (jälkeen ajanlaskun alun). AD on käytännössä sama kuin merkintä calAD. Merkintä BC (Before Christ) tarkoittaa suomenkielistä vastinetta eKr. (ennen Kristusta) tai eea. (ennen ajanlaskun alkua). Merkintä calBC on kyseisen suureen kalibroitu aika, mutta on käytännössä sama kuin BC.

Kuvissa 25, 26 ja 28 – 32 on esimerkkejä radiohiiliajoitusten kuvaajista. Kuvissa Gaussin käyrä vastaa saatua radiohiili-ikää, jonka numeroarvo on ylhäällä keskellä virhearvioineen, jossa virhe on saatu käyttämällä 68,2 % luottamusväliä. Siniset kaksi käyrää muodostavat kalibroitikäyrän. Kalibroitu ikä saadaan peilamalla Gaussin käyrä kalibroitikäyrän kautta  $x$ -akselille, jonne saadaan

kalibroidun iän todennäköisyysjakauma (alhaalla mustalla väritetty kuvio). Kalibroidun iän todennäköisyysjakauman rosoisuus johtuu kalibrointikäyrän epätasaisuudesta. Oikealla ylhäällä on saadun kalibroidun iän ikävälit niiden todennäköisyyksillä. Kuvat on tehty ohjelmalla, joka antaa kalibroiduksi iäksi suoraan vuosiluvun (AD), josta kohde on peräisin tai miltä ajalta ennen ajanlaskun alkua (BC) kohde on. Joissain tapauksissa kalibroitu ikä annetaan yksikössä calBP, jolloin saatu lukuarvo on ikä laskettuna vuodesta 1950 lähtien. Kun tällöin halutaan tietää näytteen ikä mittaushetkellä, pitää saatuun arvoon lisätä vuosien lukumäärä vuodesta 1950 mittaushetkeen.

Kuvissa 26 ja 28 – 32 on esimerkkejä siitä, miten kalibrointikäyrän epätasaisuus pahimmillaan vaikuttaa ajoituksen tekemiseen ja miten samasta näytteestä tehtyjen toistomittausten yhdistäminen parantaa ajoituksen lopputulosta. Kalibrointikäyrän epätasaisuus aiheuttaa kaikkien näytteiden kalibroidun iän todennäköisyysjakaumaan ainakin pientä rosoisuutta ja epätasaisuutta, jolloin kyseinen todennäköisyysjakauma ei ole Gaussinen.

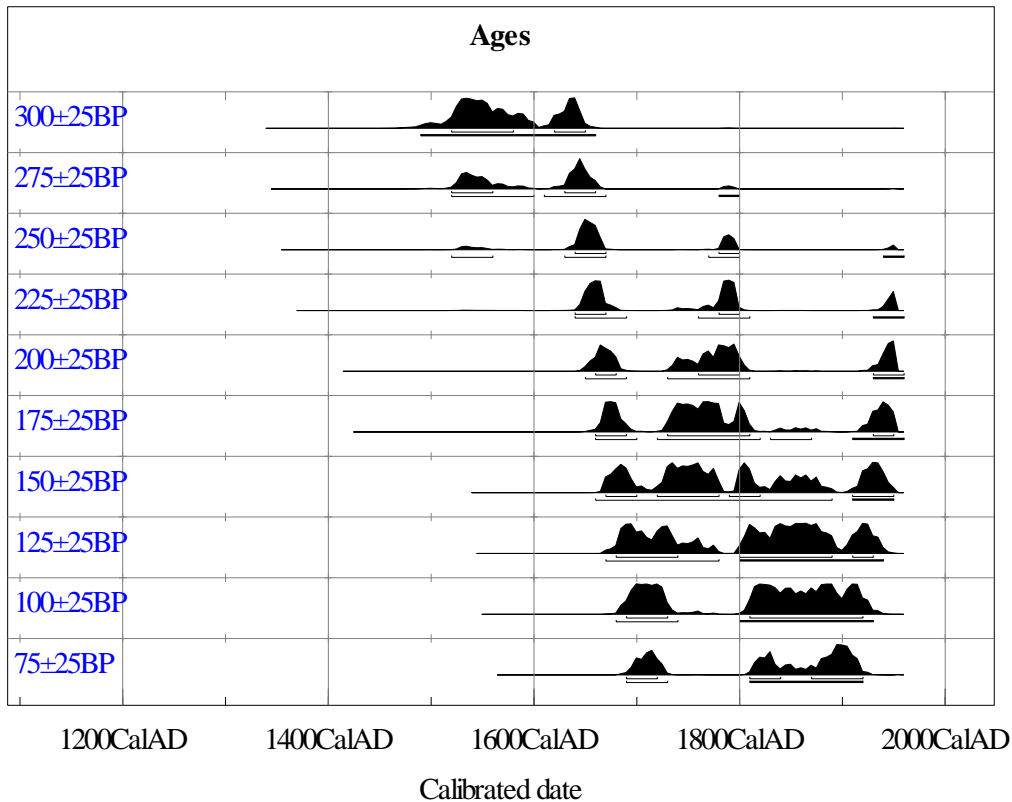
Kalibrointikäyrän epätasaisuudet voivat levittää näytteiden iän todennäköisyysjakauman monelle vuosisadalle. Kuvassa 26 on esimerkkinä monen eri-ikäisen nuoren näytteen kalibroidun iän todennäköisyysjakaumat. Kuvasta nähdään, että todennäköisyysjakauma voi levitä hyvin pitkän aikavälin alueelle. Kuvista 28 – 32 nähdään tarkemmin mistä on kyse. Kuvissa kalibrointikäyrässä on alue, jossa radiohiilipitoisuudessa on isoa korkeusvaihtelua. Tällöin saatu radiohiili-ikä osuu kalibrointikäyrään monessa eri kohdassa, jotka edustavat eri aikakausia. Myös kuvan 25 kalibroidun iän todennäköisyysjakaumassa on pientä vaihtelua, mutta sen ikämääritys on varsin hyvä ja yksiselitteinen, koska kalibrointikäyrässä ei ole suurta vaihtelua kyseisessä kohdassa. Kuvassa 32 on esitelty tarkemmin kalibroidun iän todennäköisyysjakauman muodostumista.



**Kuva 25.** Esimerkki radiohiiliajoituksen mittauksen kuvaajasta.  $y$ -akselilla on kalibroimaton radiohiili-ikä ja  $x$ -akselilla kalibroitu ikä, jonka yksikkö on tässä tapauksessa BC eli eaa. Radiohiili-ikäksi on saatu  $10\,000 \pm 70$  BP, ja kalibroiduksi iäksi 9670 BC – 9360 BC 68,2 % todennäköisyydellä ja 9850 BC – 9250 BC 95,4 % todennäköisyydellä. (Lähde [21])

Kalibrointikäyrän suuri korkeusvaihtelu johtuu ilmakehän radiohiilipitoisuuden vaihteluista. Muutaman viimeisen sadan vuoden aikana nuorten näytteiden ajoitusta hankaloittaa edellä luvussa 5.1 mainittu Auringon aktiivisuuden suuri vaihtelu niin sanotun pikkujääkauden aikana, jonka seurauksena ilmakehän radiohiilipitoisuus on vaihdellut suuresti. Teollistuminen ja fossiilisten polttoaineiden käyttö ovat laimentaneet radiohiilipitoisuutta ja ydinaseiden testaus puolestaan aiheutti väliaikaisen nopean kasvun radiohiilipitoisuuteen. Suurinta muutos kalibroidun iän todennäköisyysjakaumassa on noin aikavälillä 260 – 160 BP [21].

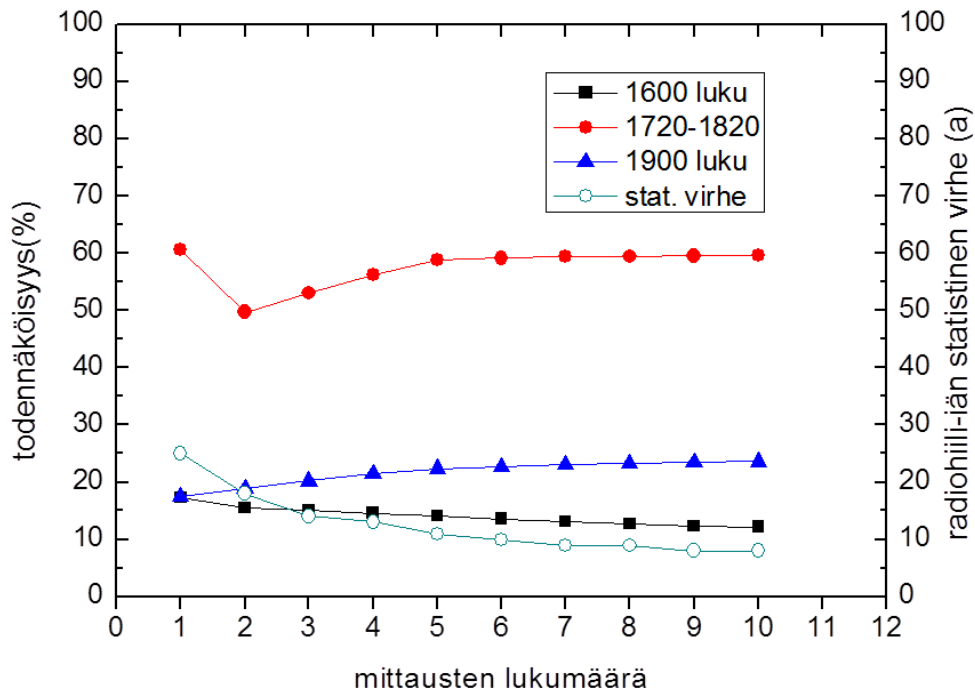




**Kuva 26.** Kalibroitikäyrän epätasaisuudet aiheuttavat erityisesti nuorille näytteille niiden kalibroittujen ikien todennäköisyysjakaumien leviämistä pitkälle aikavälille. Tällöin näytteen iän määrittäminen voi olla radiohiiliajoituksella hankalaa tai jopa mahdotonta, koska tulokseksi voi tulla useita eri ikävaihtoehtoja, jotka voivat olla monelta eri vuosisadalta. (Lähde [21])

Radiohiiliajoituksen tulosta voidaan parantaa tekemällä mittaus useaan kertaan samalle näytteelle ja sen jälkeen yhdistämällä ne. Tällä tavoin radiohiili-iän sisältämä statistinen virhe saadaan mittausten yhdistämisessä pienemmäksi kuin yksittäisen mittauksen sisältämä virhe. Statistisen virheen pieneminen näkyy radiohiili-ikää edustavan Gaussin käyrän kaventumisena. Kaventumisen seurauksena radiohiili-ikä virheineen osuu kalibroitikäyrällä pienemmälle alueelle, jolloin myös kalibroitu ikä tarkentuu. Toistettujen mittausten yhdistäminen kannattaa tehdä kaikille näytteille, mutta erityistä hyötyä siitä on juuri nuorten näytteiden osalta. Mittaus kannattaa toistaa ainakin noin viisi kertaa, jolloin

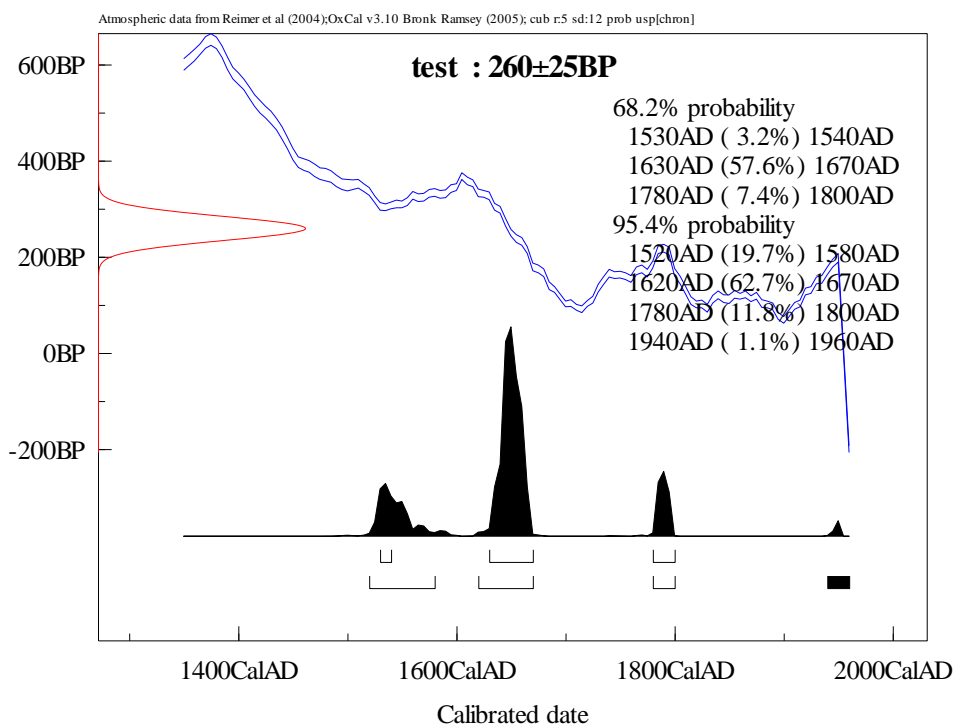
mittausvirhe ja kalibroidun iän todennäköisyysjakauma alkavat stabiloitua [21] (kuva 27).



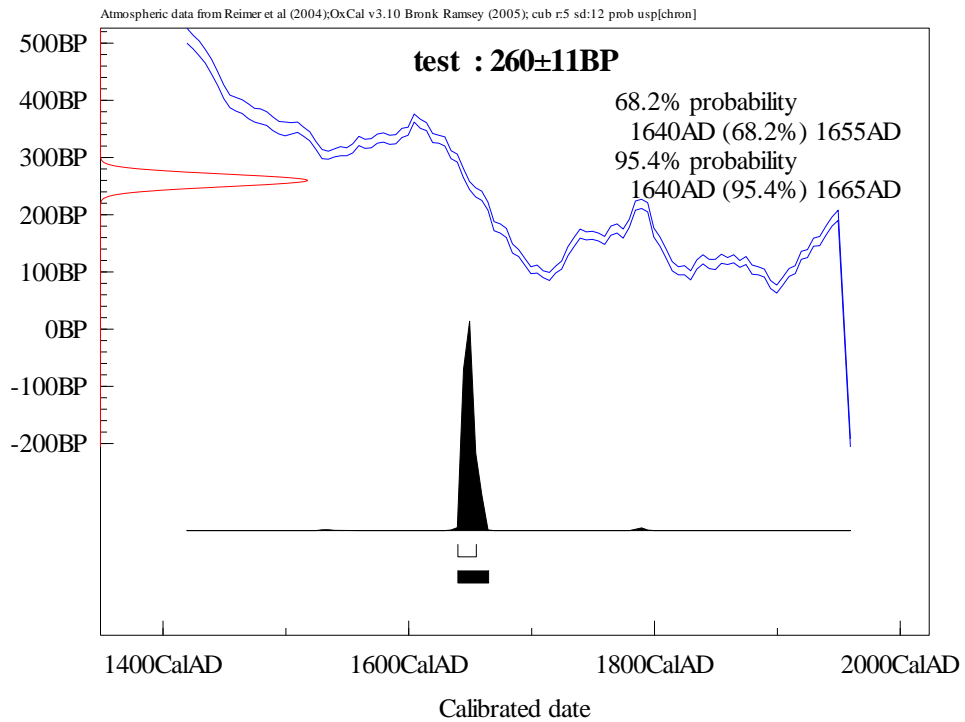
**Kuva 27.** Samasta näytteestä tehtyjen usean yksittäisen mittauksen yhdistäminen pienentää statistista virhettä. (Lähde [21])

Kuvissa 28 ja 29 on ajoitus, jonka mukaan näytteen radiohiili-ikä on noin 260 BP. Yksittäisen mittauksen (kuva 28) virhe on  $\pm 25$  BP. Kalibroidun iän todennäköisyysjakaantuu eri vuosisadoille. Kuvan 29 tapauksessa sama mittaus on toistettu ja mittaukset on yhdistetty, jolloin radiohiili-ian virhe on saatu pieneneään arvoon  $\pm 11$  BP. Tämän seurauksena kalibroidun iän todennäköisyysjakauma ei enää jakaannu, ja on saatu erinomainen tulos. Aina mittausten yhdistäminen ei paranna lopputulosta yhtä hyvin. Kuvissa 30 ja 31 on ajoitus, jonka mukaan näytteen radiohiili-ikä on  $150 \pm 25$  BP. Myös tässä tapauksessa kalibroidun iän todennäköisyysjakauma levittäytyy monen eri vuosisadan alueelle yksittäisessä

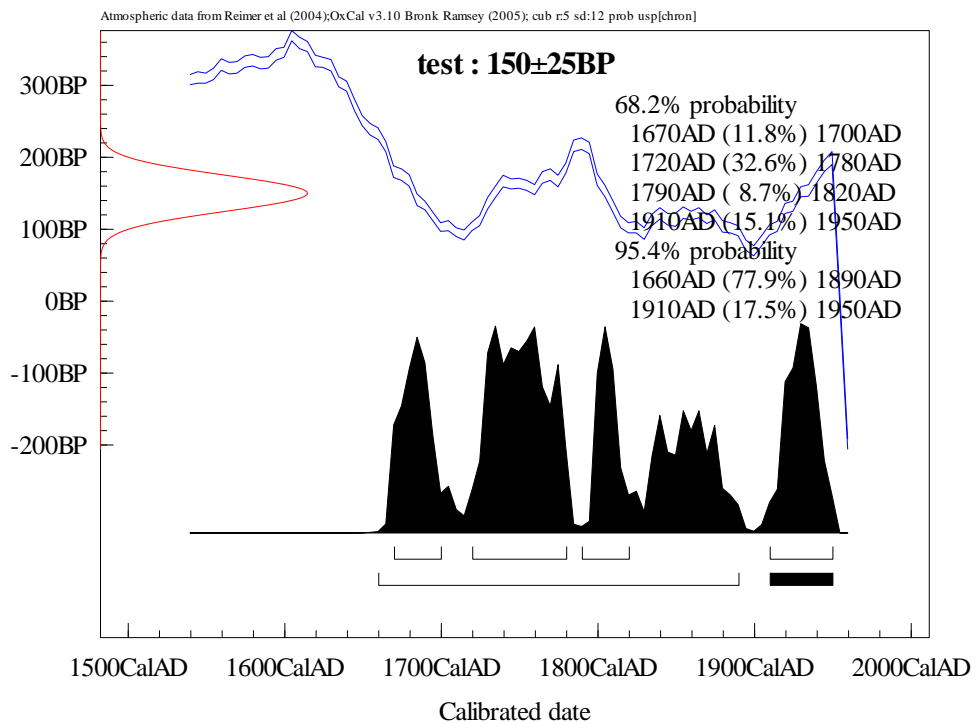
mittauksessa. Kuvassa 31 on viiden yhdistetyn mittauksen tulos. Radiohiili- $\delta^{14}\text{C}$ -virhe on pienentynyt, mutta siitä huolimatta kalibroidun  $\delta^{14}\text{C}$ -iän todennäköisyysjakauma levittäytyy selvästi eri vuosisadoille. Tulos on kuitenkin hieman parempi kuin kuvassa 30. Kyseisessä kohdassa kalibroitikäyrä sattuu olemaan sellainen, ettei mittausten yhdistäminen paranna ajoitustulosta merkittävästi. Ajoitusta voisi vielä yrittää parantaa hieman yhdistämällä useamman kuin viiden mittauksen tulos, mutta todennäköisesti lopputulos ei paranisi merkittävästi.



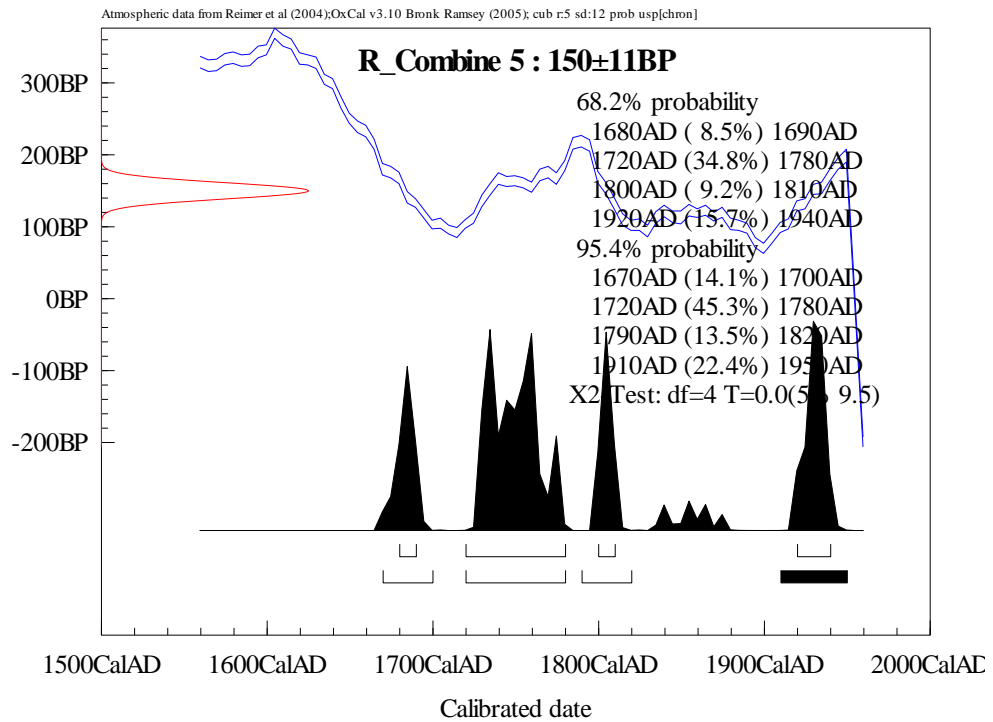
**Kuva 28.** Esimerkki nuoren näytteen ajoituksesta, jossa kalibroidun  $\delta^{14}\text{C}$ -iän todennäköisyysjakauma levittäytyy usealle vuosisadalle. (Lähde [21])



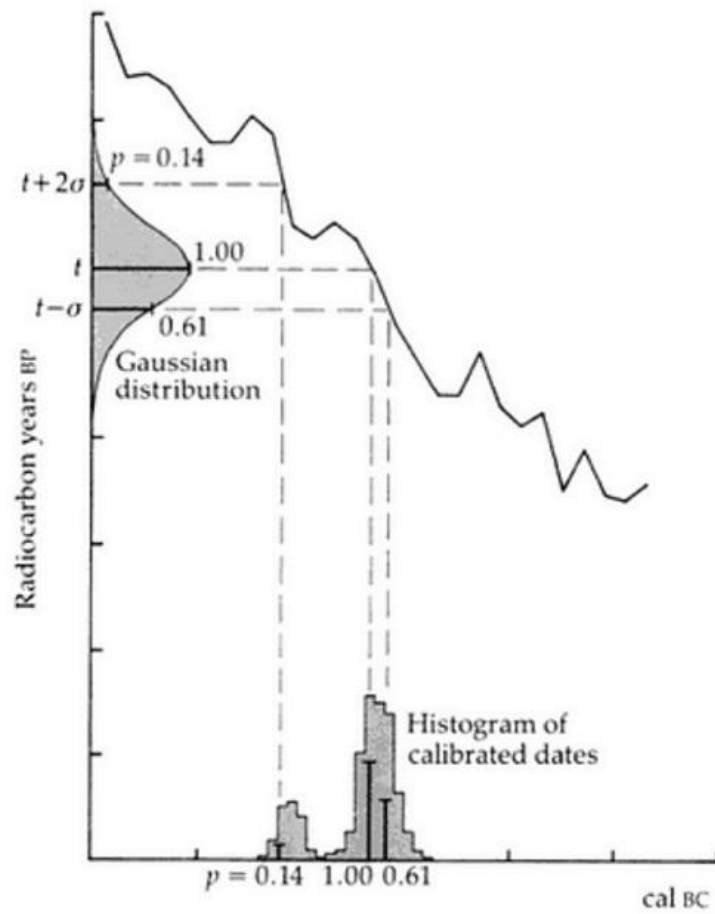
**Kuva 29.** Kuvan 28 näytteen toistomittausten yhdistämisen tuloksena kalibroidun iän todennäköisyysjakauman lopputulos on erinomainen (Lähde [21])



**Kuva 30.** Esimerkki, jossa yksittäinen mittaus nuorelle näytteelle tuottaa selvästi hajaantuneen kalibroidun iän todennäköisyysjakauman. (Lähde [21])



**Kuva 31.** Kuvan 30 näytteen tapauksessa toistomittausten yhdistäminen ei paranna lopputulosta oleellisesti. (Lähde [21])

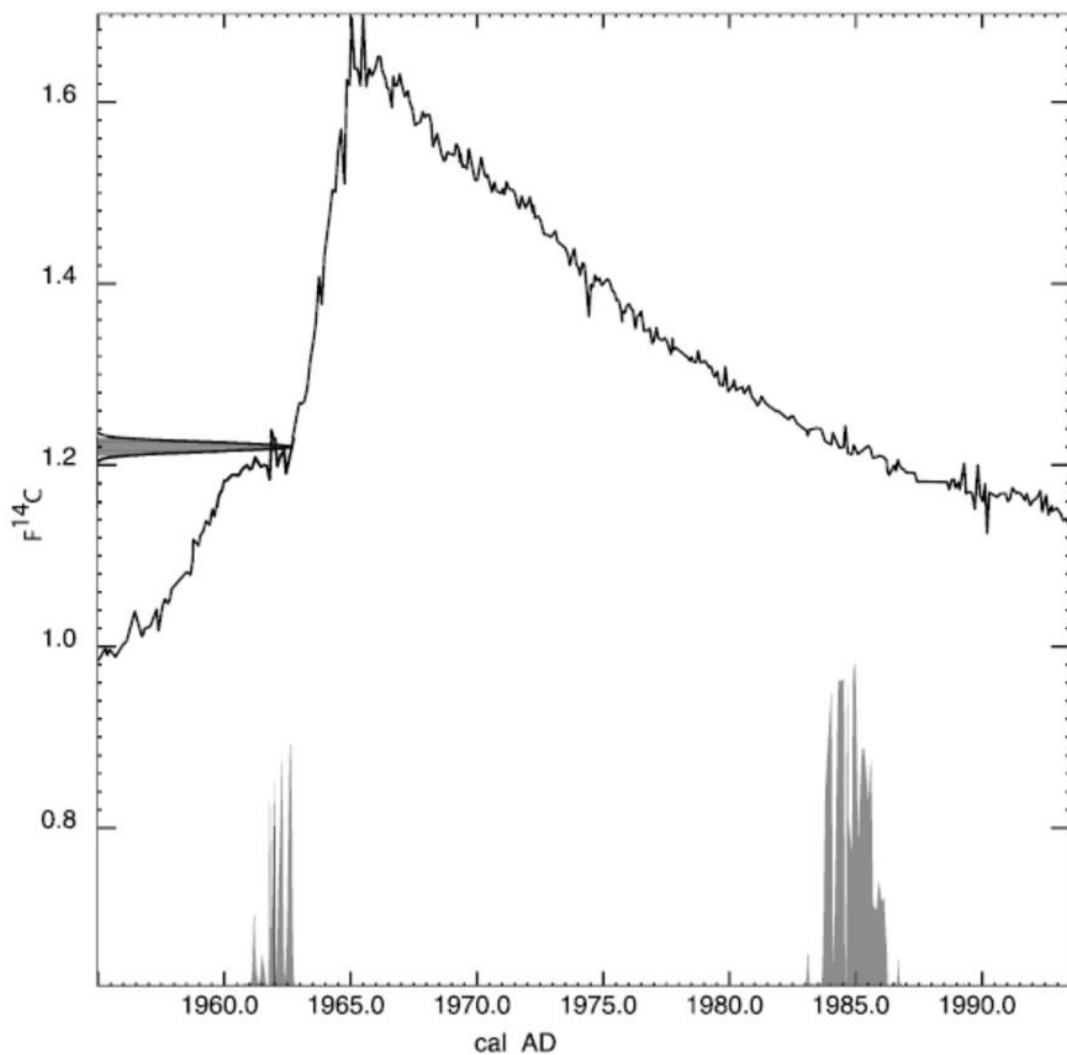


**Kuva 32.** Kalibroidun iän todennäköisyysjakauman muodostuminen peilaamalla radiohiili-iän Gaussinen todennäköisyysjakauma kalibrointikäyrän kautta  $x$ -akselille. Kuvaajassa esiintyvät luvut ovat todennäköisyyksiä. (Lähde [20, s. 48])

Vuoden 1950 jälkeiselle ajalle radiohiiliajoitus tehdään hieman eri tavalla, sillä silloin ei tarvitse laskea radiohiili-ikää. Näytteen radiohiilipitoisuutta verrataan vuoden 1950 ilmakehän radiohiilipitoisuuteen eli

$$F^{14\text{C}} = \frac{A_{\text{SN}}}{A_{\text{ON}}} = \frac{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{S}[-25]}}{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{1950[-25]}} = \frac{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{\text{S}[-25]}}{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{1950[-25]}}. \quad (35)$$

Saatua arvoa verrataan kalibrintikäyrään (kuva 24), josta saadaan näytteen ikä. Kuvassa 33 on esimerkki ajoituksesta, jossa näyte on peräisin ajalta vuoden 1950 jälkeen. Suurelle  $F^{14}\text{C}$  saadaan Gaussinen jakauma ja kalibroidulle iälle todennäköisyysjakauma kuten muissakin radiohiiliajoituksissa. Esimerkin tapauksessa kalibroidulle iälle saadaan hyvin erillään olevat todennäköisyysjakaumat, johtuen erityisesti pommipiikistä. Pitkällä aikavälillä pommipiikki menettää merkitystään [21].



**Kuva 33.** Esimerkki radiohiiliajoituksesta näytteelle, joka on peräisin vuoden 1950 jälkeiseltä ajalta. Näytteelle on saatu arvo  $F^{14}\text{C} = 1,220 \pm 0,005$ . Kalibrointikäyrä antaa näytteen kalibroidulle iälle kaksi todennäköisyysjakaumaa, jotka sijaitsevat 1960-luvun alussa ja noin vuoden 1985 seudulla. (Lähde [35])

## 6.5 Esimerkkejä radiohiiliajoituksen kohteista

### Jäämies Ötzi:

19.9.1991 saksalaiset turistit löysivät Alpeilta muumioituneen miehen ruumiin 3120 metrin korkeudesta Similaun-vuoren rinteeltä läheltä Itävallan ja Italian rajaa [36]. Löytöpaikka on Italian puolella. Muumiota alettiin kutsua nimillä Jäämies, Ötzi ja näiden yhdistelmällä Jäämies Ötzi (kuva 34). Nimi Ötzi tulee Itäisiin Alpeihin kuuluvasta Ötztailin Alppien vuoristosta, johon Jäämies Ötzin löytöpaikka kuuluu.

Jäämies Ötzin ikä on määritetty radiohiiliajoituksella käyttäen kiihdytinmassa-spektrometriä, ja se on ajoitettu aikakaudelle 3360 – 3100 eaa. [36]. Se on vanhimpia löytyneitä muumioita (pehmytkudosta on jäljellä).



**Kuva 34.** Jäämies Ötzi Etelä-Tirolin arkeologisessa museossa Bolzanossa Italiassa. (Lähde [37])



### **Suomalaiset suot:**

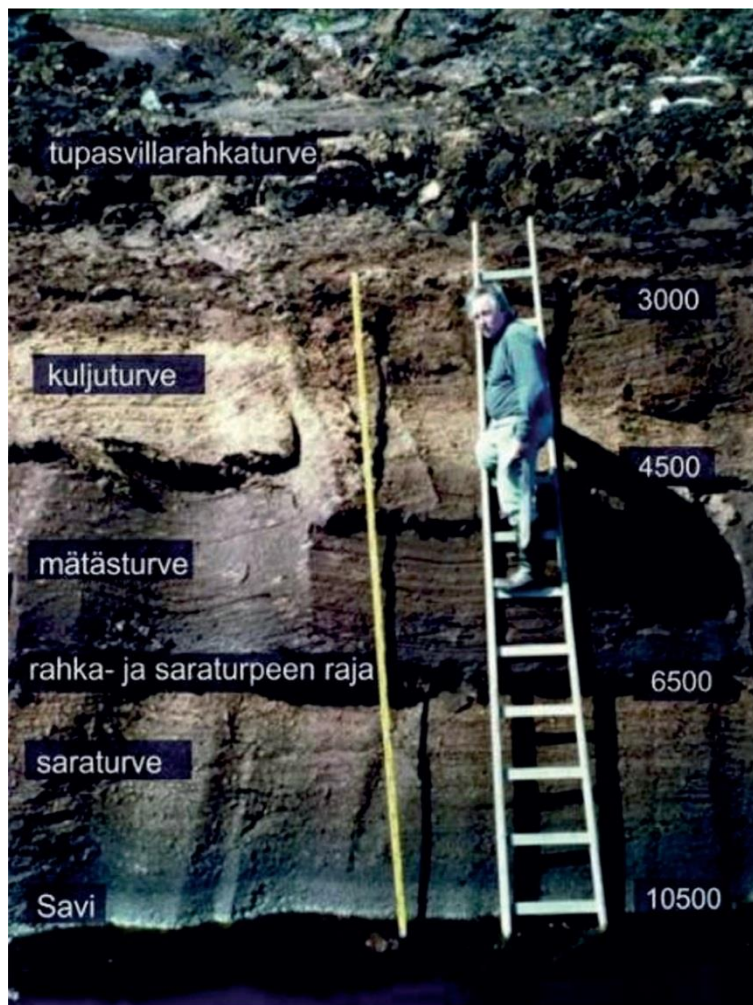
Ainakin Geologian tutkimuskeskus on tutkinut suomalaisten soiden kehityshistoriaa (kuva 35). Suomen alue vapautui viimeisimmän jääkauden aikaisesta mannerjäädästä 13 000 – 10 000 vuotta sitten [38]. Jäätikön sulamisen jälkeen enimmillään noin 62 % Suomen pinta-alasta oli veden peitossa [38]. Veden laskemisen ja maan kohoamisen myötä veden alta paljastunut vetinen mineraalimaa on alkanut soistumaan. Soistuminen on alkanut pian jäätikön sulamisen jälkeen, kun suokasvillisuus on vallannut alaa.

Suossa voi olla monta eri kerrosta, riippuen suon iästä. Vanhinta suon kerrostumaa edustaa alimmainen kerros. Suomalaisista soista on otettu pohjaturvenäytteitä (suon alimmainen kerros) vuosikymmenien ajan ajoitusmittauksia varten. Näytteitä on otettu joka puolelta Suomea. Ajoituksia on tehty radiohiiliajoituksella. Vuoteen 2002 asti Geologian tutkimuskeskus on tehnyt radiohiiliajoitukset sen omassa radiohiililaboratoriossa kaasuverrannollisuuslaskennalla. Uudemmat ajoitusmittaukset on tehty kiihdytinmassaspektrometrillä Puolassa. Vanhin Suomesta ajoitettu jääkauden jälkeinen turve on Ilomantsin Parkusuolla lammen pohjaliejun välikerrostumassa oleva turve. Sen iäksi on ajoitettu 11 140 – 11 570 vuotta. Pohjanlahden ja Suomenlahden rannikoiden lähistöllä suot ovat iältään korkeintaan reilusta tuhannesta vuodesta muutamaan tuhanteen vuoteen. [38]

Ikäjakautuma johtuu ainakin osittain siitä, että mannerjää ei sulanut koko Suomen alueelta samaan aikaan ja siitä, että vesi ei laskenut jääkauden jälkeen tasaisesti joka paikasta yhtä aikaa. Myös maan kohoaminen ei ole ollut aivan tasaista. Toisaalta maa ei ole painunut mannerjään alla yhtä paljon joka paikasta. Eli soiden muodostuminen on voinut alkaa vasta, kun vesi on laskenut ja maa paljastunut veden alta.

Geologian tutkimuskeskuksen soiden ikäkartoituksen tarkoituksena on ollut etsiä mahdollisimman vanhoja soita eri puolilta Suomea, jotta saataisiin käsitystä siitä, milloin missäkin päin Suomea soistuminen on alkanut jääkauden jälkeen. Myös paljon nuorempia soita on olemassa, koska soita syntyy hiljalleen koko ajan, kun esimerkiksi matalat lammet kasvavat hiljalleen umpeen kasvillisuutta.

[38]



**Kuva 35.** Anjalankosken Haukkasuon turvekerrostuman poikkileikkaus ja eri kerrosten iät. (Lähde [38])

### **Kivikautinen asuinpaikka:**

Kivikautisia asuinpaikkoja on löydetty useasta paikasta Suomesta. Yksi niistä on Joensuusta Sarvinki nimisestä kylästä löydetty kivikautinen asuinpaikka. Kyseiseltä paikalta on löydetty mm. palanutta nisäkkään luuta, jonka iäksi radiohiiliajoituksella on saatu 9180 – 8620 calBC. Kyseisen löydön ajoitus on tulokseltaan toistaiseksi Suomen vanhin (ainakin vuonna 2010) arkeologinen radiohiiliajoitus.

[39]

## 7 Muita radiometrisiä ajoitusmenetelmiä

Radiohiiliajoitus ei ole ainoa radiometrinen ajoitusmenetelmä. Eri radiometrisiä ajoitusmenetelmiä käytetään ajoittamaan eri kohteita riippuen muun muassa siitä, mitä radioaktiivisia aineita ajoitettava kohde sisältää ja mikä on niiden puoliintumisaika. Seuraavassa on esitelty vertailun vuoksi lyhyesti joitain yleisiä radiometrisiä ajoitusmenetelmiä, joita on käytössä radiohiiliajoituksen lisäksi.

### 7.1 Rubidium-strontium-ajoitus

Rubidiumin isotooppi  $^{87}\text{Rb}$  hajoaa hitaasti  $\beta^-$ -hajoamisen kautta strontiumin isotoopiksi  $^{87}\text{Sr}$ , joka on stabiili.  $^{87}\text{Rb}$ :n puoliintumisaika on noin  $4,75 \times 10^{10}$  vuotta [5, s. 374]. Mittaamalla näytteestä isotooppien  $^{87}\text{Rb}$ :n,  $^{87}\text{Sr}$ :n ja niin ikään stabiilin  $^{86}\text{Sr}$ :n pitoisuudet, käyttämällä kyseisten isotooppien pitoisuuksien suhteita  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ja  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ , ja laskemalla<sup>2</sup> kyseisten suhteiden avulla, saadaan selville näytteen ikä. Rubidium-strontium-ajoitusta käytetään kivien, mineraalien ja meteoriittien ajoitukseen. [40]

### 7.2 Samarium-neodyymi-ajoitus

Samarium-neodyymi-ajoitus on samankaltainen menetelmä kuin rubidium-strontium-ajoitus. Samariumin isotooppi  $^{147}\text{Sm}$  hajoaa alfahajoamisen myötä neodyymin stabiiliksi isotoopiksi  $^{143}\text{Nd}$ .  $^{147}\text{Sm}$ :n puoliintumisaika on  $1,06 \times 10^{11}$  vuotta [5, s. 374]. Mittaamalla näytteestä isotooppien  $^{147}\text{Sm}$ :n,  $^{143}\text{Nd}$ :n ja  $^{144}\text{Nd}$ :n ( $T_{1/2} = 2,29 \times 10^{15}$  vuotta [19]) pitoisuudet, käyttämällä kyseisten

---

$$^2 \left[ \frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right]_{\text{now}} = \left[ \frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right]_0 + \left[ \frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}} \right]_{\text{now}} (e^{\lambda t} - 1)$$

isotooppien pitoisuuksien suhteita  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ja  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ , ja laskemalla<sup>3</sup> kyseisten suhteiden avulla, saadaan selville näytteen ikä. Samariumneodyymi-ajoitusta käytetään kivien ja meteoriittien ajoitukseen, ja sillä voidaan saada tietoa esimerkiksi maankuoren ja vaipan iästä. [40]

### 7.3 Kalium-argon-ajoitus

Kalium-argon-ajoitus perustuu kaliumin isotoopin  $^{40}\text{K}$  hajoamiseen joko argonin isotoopiksi  $^{40}\text{Ar}$  (10,7 % [5, s. 374]) tai kalsiumin isotoopiksi  $^{40}\text{Ca}$  (89,3 % [5, s. 374]).  $^{40}\text{K}$ :n puoliintumisaika on noin  $1,28 \times 10^9$  vuotta [5, s. 374]. Kun kiviaines syntyy, se on aluksi kuumaa. Kiviaineksen ollessa tarpeeksi kuumaa argon pääsee diffundoitumaan pois kiviaineksestä. Kiviaineksen jäähtyttyä kullekin aineelle ominaisen sulkeutumislämpötilan alapuolelle hajoamistuotteena syntynyt argon jää kiviaineksen sisään. Kiviaineksen sisällä olevan argonin määrä mitataan massaspektrometrillä, ja kaliumin määrä liekkifotometrillä tai atomiabsorptiometrillä.

Kalium-argon-ajoitusta käytetään vanhojen fossiilien ja kivikerrostumien ajoittamiseen. Erityisesti kyseistä menetelmää käytetään vanhojen kaliumpitoisten tulivuoren purkauksissa syntyneiden kivien iän määrittämiseen. Menetelmällä voidaan ajoittaa myös savikiviä, kiillettä ja evaporiittia.

Kyseistä ajoitusmenetelmää varten näytteen tulee olla vähintään 100 000 vuotta [15] vanhaa, koska  $^{40}\text{K}$ :n puoliintumisaika on sen verran pitkä, että lyhyemmällä ajanjaksolla kalium ei ehdi hajoamaan tarpeeksi paljon tarpeeksi tarkkojen mitausten suorittamiseksi.

$$^3 \left[ \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right]_{\text{now}} = \left[ \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right]_0 + \left[ \frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}} \right]_{\text{now}} (e^{\lambda t} - 1)$$

## 7.4 Argon-argon-ajoitus

Argon-argon-ajoituksessa näytettä ensin säteilytetään, jotta siinä oleva kaliumin isotooppi  $^{39}\text{K}$  muuttuu argonin isotoopiksi  $^{39}\text{Ar}$ . Sitten näytettä kuumennetaan vaiheittain siten, että jokaisessa vaiheessa saadaan jokin isotooppien määrien suhde  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ . Näytteen ikä saadaan vertaamalla saatua suhdelukua sellaiseen näytteeseen, jonka vastaava suhdeluku ja ikä tunnetaan. [40]

Ikä voidaan määrittää myös laskemalla<sup>4</sup>. Argon-argon-ajoituksessa näytteen koko voi olla hyvin pieni, ja menetelmänä se on tarkempi kuin kalium-argon-ajoitus [40]. Argon-argon-ajoitusta käytetään muun muassa kivien ja kallion ajoituksessa.

## 7.5 Renium-osmium-ajoitus

Renium-osmium-ajoitus perustuu reniumin isotoopin  $^{187}\text{Re}$  hajoamiseen osmiumin isotoopiksi  $^{187}\text{Os}$ , joka on stabiili.  $^{187}\text{Re}$  hajoaa  $\beta^-$ -hajoamisella ja sen puoliintumisaika on  $4,35 \times 10^{10}$  vuotta [5, s. 374]. Ajoitus tehdään määrittämällä isotooppien suhteet  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  ja  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ , ja laskemalla<sup>5</sup> sitten ikä. Renium-osmium-ajoitusta käytetään muun muassa sulfidipitoisten malmien iän määrittämiseen. [41]

---

$$^4 \left[ \frac{^{40}\text{Ar}}{^{39}\text{Ar}} \right]_{\text{now}} = \frac{e^{(\lambda_A + \lambda_C)t} - 1}{e^{(\lambda_A + \lambda_C)t_S} - 1} \left[ \frac{^{40}\text{Ar}}{^{39}\text{Ar}} \right]_{\text{now}}^S$$
$$^5 \left[ \frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}} \right]_{\text{now}} = \left[ \frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}} \right]_0 + \left[ \frac{^{187}\text{Re}}{^{188}\text{Os}} \right]_{\text{now}} (e^{\lambda t} - 1)$$

## 7.6 Jodi-ksenon-ajoitus

Jodin isotooppi  $^{129}\text{I}$  hajoaa  $\beta^-$ -hajoamisella ksenonin isotoopiksi  $^{129}\text{Xe}$ .  $^{129}\text{I}$ :n puoliintumisaika on  $1,57 \times 10^7$  vuotta [16, s. 101].

## 7.7 Luonnon hajoamissarjoissa esiintyvien isotooppien pitoisuuksiin ja hajoamiseen perustuvia ajoitusmenetelmiä

### 7.7.1 Uraani-uraani-ajoitus

Uraani-uraani-ajoitus perustuu uraanisarjassa olevien uraanin isotooppien  $^{238}\text{U}$  ja  $^{234}\text{U}$  pitoisuuksien suhteen  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  määrittämiseen.  $^{238}\text{U}$ :n puoliintumisaika on  $4,47 \times 10^9$  vuotta [5, s. 375] ja  $^{234}\text{U}$ :n  $2,45 \times 10^5$  vuotta [5, s. 375]. Uraani-uraani-ajoitusta käytetään muun muassa vesistöjen sedimenttikerrosten iän määrittämiseen. Menetelmä soveltuu 100 000 – 1 200 000 vuotta [42] vanhojen näytteidensä ajoittamiseen.

### 7.7.2 Uraani-lyijy-ajoitus

Uraani-lyijy-ajoitus perustuu uraanisarjan ja aktiniumsarjan alussa olevien uraanin isotooppien  $^{238}\text{U}$  ja  $^{235}\text{U}$  hajoamiseen. Uraanisarja päättyy stabiiliin lyijyn isotooppiin  $^{206}\text{Pb}$  ja aktiniumsarja niin ikään stabiiliin lyijyn isotooppiin  $^{207}\text{Pb}$ . Jo pelkästään  $^{238}\text{U}$ :n puoliintumisaika on  $4,47 \times 10^9$  vuotta [5, s. 375] ja  $^{235}\text{U}$ :n puoliintumisaika  $7,04 \times 10^8$  vuotta [5, s. 376]. Molemmissa hajoamissarjoissa on myös muita melko pitkän puoliintumisajan omaavia isotooppeja.

Tyypillisesti näyttemateriaalina on zirkoni [15]. Uraaniatomit sopivat hyvin zirkonin kidehiltaan. Lyijy puolestaan ajautuu tehokkaasti pois zirkonin kidehilasta. Voidaan siten tehdä oletus, että zirkonin kiteessä ei ole ollut lyijyä alun perin ollenkaan, vaan kaikki lyijy on peräisin  $^{238}\text{U}$ :n ja  $^{235}\text{U}$ :n hajoamissarjojen

sisältämistä hajoamisista. Uraanisarja ja aktiniumsarja ovat toisistaan riippumattomia. Tästä johtuen näytteen ikä voidaan määrittää mittaamalla isotooppien  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{238}\text{U}$  ja  $^{235}\text{U}$  suhteet lyijyn stabiiliin isotooppiin  $^{204}\text{Pb}$  (normitustekijä) ja ilmaisemalla ne sitten toistensa funktiona<sup>6</sup>, josta ikä voidaan laskea. Pitkistä puoliintumisajoista johtuen uraani-lyijy-ajoitus soveltuu ikämäärittäykseen miljoonasta vuodesta ainakin Maapallon ikään asti.

### 7.7.3 Torium-lyijy-ajoitus

Torium-lyijy-ajoitus perustuu toriumsarjassa olevien toriumin isotoopin  $^{232}\text{Th}$  ja lyijyn stabiiliin isotoopin  $^{208}\text{Pb}$  pitoisuuksiin.  $^{232}\text{Th}$ :n puoliintumisaika on  $1,4 \times 10^{10}$  vuotta [5, s. 375], joten torium-lyijy-ajoitus soveltuu hyvin vanhojen näytteiden ajoittamiseen. Laskettaessa näytteen ikää käytetään laskussa<sup>7</sup> lyijyn isotooppia  $^{204}\text{Pb}$ .

### 7.7.4 Lyijyajoitus

Lyijyajoitus perustuu lyijyn isotoopin  $^{210}\text{Pb}$  hajoamiseen vismutin isotoopiksi  $^{210}\text{Bi}$  ( $T_{1/2} = 5,01$  d [5, s. 375]), joka puolestaan hajoaa poloniumin isotoopiksi  $^{210}\text{Po}$  ( $T_{1/2} = 138$  d [5, s. 375]), eli kyseessä ovat uraanisarjaan kuuluvat isotoopit.  $^{210}\text{Pb}$ :n puoliintumisaika on 22,3 vuotta [5, s. 375]. Ajoituksessa käytetään gammaspektrimittausta.

Puoliintumisaikansa vuoksi  $^{210}\text{Pb}$  soveltuu hyvin melko lyhyen ajan ajoituksiin. Lyijyajoitusta voidaan käyttää muun muassa järvien pohjaan kerääntyneiden sedimenttien iän määrittämiseen. Kyseinen menetelmä sopii hyvin esimerkiksi

$${}^6 \left[ \frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right]_{\text{now}} = \left[ \frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right]_0 + \left[ \frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}} \right]_{\text{now}} (e^{\lambda_{238}t} - 1) \text{ ja } \left[ \frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right]_{\text{now}} = \left[ \frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right]_0 + \left[ \frac{{}^{235}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}} \right]_{\text{now}} (e^{\lambda_{235}t} - 1)$$

$${}^7 \left[ \frac{{}^{208}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right]_{\text{now}} = \left[ \frac{{}^{208}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right]_0 + \left[ \frac{{}^{232}\text{Th}}{{}^{204}\text{Pb}} \right]_{\text{now}} (e^{\lambda t} - 1)$$



viimeisen 100 – 150 vuoden mittaisen ajanjakson ajoittamiseen. Mittauksessa voidaan hyödyntää myös  $^{210}\text{Po}$ :n hajoamista alfahajoamisen kautta lyijyn stabiiliksi isotoopiksi  $^{206}\text{Pb}$ , jota voidaan tutkia alfaspektroskopiolla. [15]

### 7.7.5 Helium-ajoitus

Luonnon hajoamissarjoissa osa hajoamisista tapahtuu alfahajoamisen kautta. Esimerkiksi hajoamissarjojen lähtöaineet ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  ja  $^{232}\text{Th}$ ) ovat kaikki alfahajoavia. Alfahiukkanen on heliumatomin ydin eli heliumioni, joka kaappaa nopeasti kaksi elektronia itselleen, jolloin siitä tulee varaukseton heliumatomi. Toisin sanoen alfasäteilyn tuloksena syntyy heliumkaasua. Helium on jalokaasu, joten sen kemiallinen reagointikyky on heikko, eli se ei juuri reagoi muiden aineiden kanssa.

Kallioperässä on paljon uraania ja toriumia, joten niiden hajoamissarjoista syntyy kallioon heliumia, joka jää kallion mineraalien ja fossiilien sisään. Osa heliumista pääsee karkaamaan pois, mikä aiheuttaa virhettä ajoitukseen. Koska kallio, mineraalit ja fossiilit pystyvät varastoimaan heliumia, sen pitoisuus kasvaa ajan mittaan, koska radioaktiivista hajoamista tapahtuu kalliossa kaiken aikaa. Isotooppien  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  ja  $^{232}\text{Th}$  puoliintumisajat ovat erittäin pitkiä ja huomattavasti pitempiä kuin muilla kyseisissä hajoamissarjoissa olevilla isotoopeilla, tarkastelu kohdistuu nimenomaan isotooppeihin  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  ja  $^{232}\text{Th}$ . Eli heliumin ja  $^{238}\text{U}$ :n,  $^{235}\text{U}$ :n tai  $^{232}\text{Th}$ :n pitoisuuksien suhde mittaa geologista aikaa. [43]

Jos helium-ajoitus tehdään mittaamalla isotooppien  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  ja  $^{232}\text{Th}$  pitoisuuksia, kutsutaan menetelmää uraani-torium-helium-ajoitukseksi. Jos mitataan vain alfahiukkasten emissiota ja heliumin pitoisuutta, on menetelmä nimeltään alfa-helium-radioaktiivinen kello. Koska heliumia voi päästä karkaamaan, on heliumajoituksella saatu ikä usein liian pieni. [43]

### 7.7.6 Fissiojäljet

Fissiojälkiajoitus perustuu uraanin isotoopin  $^{238}\text{U}$  hajoamistuotteiden jättämiin jälkiin (vaurioihin) tietyn tyyppisiin mineraaleihin. Hyviä näytemateriaaleja ovat apatiitti, titaniitti, zirkoni ja vulkaaninen lasi. Fissiojäljet saadaan näkyviin etsaamalla eli käsittelemällä kiillotettu mineraali hapolla. Fissiojäljet voidaan laskea käyttäen tavallista mikroskooppia. Uraanin määrä näytteessä saadaan selville säteilyttämällä näytettä, jolloin saadaan aikaan uraanin terminen fissio. Terminen fissio tuottaa termisiä neutroneja, jotka tuottavat näytteeseen uusia jälkiä, jotka voidaan laskea. Spontaanin fission ja termisen fission tuottamien jälkien suhteesta voidaan määrittää näytteen ikä. [44]

## 7.8 Luminesenssiajoitus

Luminesenssi on ilmiö, jossa atomin tai molekyylin viritystilän purkautuessa syntyy valoa. Luminesenssia esiintyy eri tavoin. Kiteisillä aineilla kidevirheisiin voi jäädä sähkövarauksia (elektroneja) loukkuun. Kun ne vapautuvat, purkautuu ylimääräinen energia valona. Luonnon radioaktiivisesta hajoamisesta syntyvän taustasäteilyn (ionisoivaa säteilyä) johdosta varauksia kertyy kidevirheisiin. Varaukset täyttävät sitä enemmän kidevirheitä, mitä kauemmin kiteet altistuvat ionisoivalle säteilylle. [45]

Loukkuun jääneitä varauksia voidaan vapauttaa tuomalla energiaa kiteeseen. Energiaa voidaan tuoda esimerkiksi lämmittämällä, jolloin kyseessä on termoluminesenssi (TL), tai valaisemalla näkyvällä valolla, jolloin kyseessä on optinen luminesenssi (OSL) (optisesti stimuloitu luminesenssi). Varausten vapautuessa syntyy luminesenssivaloa. Sen intensiteetin perusteella voidaan päätellä kiteessä loukussa olleiden varausten määrä. Varausten lukumäärästä voidaan puolestaan päätellä ionisoivan säteilyn kokonaismäärä eli säteilyannos, jota voidaan käyttää

iän määrittämiseen. Mittaamalla taustasäteilyn voimakkuus eli annosnopeus, ja sitten jakamalla saatu säteilyannos annosnopeudella, saadaan selville aika viimeiseen loukkujen tyhjennykseen. [45]

Termoluminesenssia voidaan käyttää valmistusvaiheessa lämmitettävien esineiden kuten nuotiokivien, keramiikan ja tiilien iän määrittämiseen. Optista luminesenssia voidaan käyttää muun muassa hiekkakerrostumien ajoittamiseen. Ajatuksena kyseisissä menetelmissä on, että loukkutilat ovat tyhjentyneet sinä hetkenä, jonka ajankohdasta ollaan kiinnostuneita. Keramiikan ja tiilien valmistuksessa käytetään korkeaa lämpötilaa, jolloin loukut tyhjentyvät. Tällöin on mahdollista määrittää kyseisten esineiden valmistusajankohta. Hiekkakerrostumilla valoherkät loukkutilat tyhjentyvät auringonvalon vaikutuksesta silloin, kun hiekka kulkeutuu paikasta toiseen. Kun alemmat hiekkakerrokset jäävät suojaan auringonvalolta, niiden loukkutilojen tyhjentymisen lakkaa. Tällöin on mahdollista määrittää se ajankohta, jolloin kyseinen kerrostuma peittyi. Luminesenssijaoituksia voidaan yhdistää esimerkiksi radiohiiliajoitukseen, jolloin saatava tietomäärä kasvaa ja ajoituksen tarkkuus paranee. [45]

Termoluminesenssi ja optisesti stimuloitu luminesenssi eivät ole ainoita luminesenssia ajoituksessa hyödyntäviä menetelmiä. Ajoituksessa voidaan käyttää myös infrapunavalolla stimuloitua luminesenssia (IRSL), infrapuna-radiofluoresenssia (IR-RF) ja spatiaalisesti jaettua luminesenssia (HR-OSL). Näiden lisäksi ainakin kokeiluasteella ovat isoterminen termoluminesenssi (ITL) ja termisesti vaihdettu optinen luminesenssi (TT-OSL). Kvartsinäytteen analysointityökaluna voidaan käyttää lineaarisesti moduloitua optista luminesenssia (LM-OSL). [46]

## 8 Yhteenveto

Radiohiiliajoitus on hyvä ja paljon käytetty ajoitusmenetelmä arkeologiassa ja paleontologiassa, jonka alku on 1940-luvun lopussa. Se on myös varsin tarkka menetelmä, joskin siihen liittyy merkittäviäkin virhelähteitä. Suurin ongelmia tuottava seikka radiohiiliajoituksessa on radiohiilipitoisuuden vaihtelu. Pitoisuudessa on ollut historian aikana isojakin vaihteluja, jotka voivat tuottaa suurta epätarkkuutta ajoitukseen. Joissain tapauksissa kalibroidun iän todennäköisyysjakauma voi levitä tai jakautua jopa usean vuosisadan alueelle. Ajoituksen tarkkuutta voidaan parantaa toistamalla mittaus samalle näytteelle monta kertaa ja sitten yhdistämällä mittaukset. Monissa sellaisissakin tapauksissa, joissa näytteen iän todennäköisyysjakauma leviää tai jakaantuu, mittausten yhdistäminen parantaa ajoitusta niin, että lopputulos on jopa erinomainen. Kaikissa tapauksissa lopputulos ei ole kovin hyvä vaikka mittausten yhdistäminen parantaakin lopputulosta. Erityisesti hankalia tapauksia ovat noin vuosien 1700 – 1950 väliseltä ajalta tehtävät radiohiiliajoitukset. Pommipiikki 1900-luvulla hankaloittaa vuoden 1950 jälkeiseltä ajalta peräisin olevien näytteiden ajoittamista, mutta koska näytteet ovat silloin nuoria ja niistä voi olla paljonkin muuta ajoittamista helpottavaa informaatiota, ei pommipiikki välttämättä aiheuta niin suurta ongelmaa ajoitukselle kuin noin 1700 – 1950 väliseltä ajalta peräisin olevat näytteet.

Radiohiiliajoitusta tehdessä oletetaan, että ilmakehän radiohiilipitoisuus on vakio, jonka arvoksi on valittu vuoden 1950 radiohiilipitoisuuden standardoitu arvo. Sen lisäksi radiohiilen puoliintumisaikana käytetään väärää arvoa, eli Libbyn puoliintumisaikaa  $(T_{1/2})_L = 5568 \pm 30$  vuotta, kun oikea arvo on  $(T_{1/2})_C = 5730 \pm 40$  vuotta. Nämä valinnat tuottavat systemaattisen virheen. Tulokseksi saadaan niin sanottu radiohiili-ikä, joka saattaa tilanteesta riippuen poiketa todellisesta iästä jopa tuhansia vuosia. Radiohiili-ian virhe korjataan

kalibrointikäyrän avulla, joka ottaa huomioon radiohiilipitoisuuden vaihtelut ja väärän puoliintumisajan. Kalibrointikäyriä on määritetty jo vuosikymmenten ajan. Nykyään ne ovat standardoituja. Uusia kalibrointikäyriä määritetään, koska niillä pyritään parantamaan kalibroinnin tarkkuutta. Kalibrointikäyrät ovat nykyään radiohiiliajoituksen yksi aktiivisimpia kehityskohteita.

Perinteinen tapa tehdä radiohiiliajoitusta, on ollut mitata näytteessä olevan radiohiilen aktiivisuus ja käyttää sitä radiohiili-ikää laskettaessa. Tällä menetelmällä päästään varsin hyvään tulokseen, ja tarvittavan näytteenkään ei tarvitse yleensä olla kovin suuri. Hyvänä puolena on myös menetelmän halpa hinta. Huonoina puolina ovat erityisesti herkkyys taustasäteilylle ja pitkä mittausaika. Aktiivisuusmittaus radiohiilimittauksena on viimeistään 2000-luvun puolella jäänyt kiihdytinmassaspektrometrin varjoon ja hyvin vähälle käytölle. Toisin kuin aktiivisuusmittauksessa, kiihdytinmassaspektrometrillä saadaan mitattua hiilen isotooppien lukumäärät suoraan, josta saadaan niiden lukumäärien suhteet, joita käytetään radiohiili-ian laskemiseen. Muita kiihdytinmassaspektrometrin etuja ovat sen selvästi parempi tarkkuus ja nopeus, ja huomattavasti pienempi vaadittava näytteen koko. Massaspektrometrin tarkkuuden parantaminen ennestään voisi olla ainakin toinen radiohiiliajoitukseen liittyvä kehityskohde. Tällöin radiohiili-ikää vastaava Gaussin käyrä saataisiin kapeammaksi, jolloin kalibroitu ikä tarkentuu, eikä iän todennäköisyysjakauma leviä niin paljon.

Tulevaisuudessa kiihdytinmassaspektrometrin varteenotettavaksi kilpailijaksi radiohiiliajoitukseen saattaa tulla optiset isotooppispektroskoopit. Niiden tarkkuus alkaa olla lähellä kiihdytinmassaspektrometrin tarkkuutta. Optiset isotooppispektroskoopit ovat huomattavasti halvempia ja pienikokoisempia kuin kiihdytinmassaspektrometrit. Tämän vuoksi useammat laboratoriot pystyvät hankkimaan tulevaisuudessa itselleen tarkan mittauslaitteen radiohiilia-

joituksiin. Pieni koko mahdollistaa myös laitteiston siirtämisen paikasta toiseen ja mahdollisesti kentällä tehtävät mittaukset. VTT (Valtion teknillinen tutkimuskeskus) on kehittänyt pienikokoista optista isotooppispektroskooppia, joka soveltuu kenttäkäyttöön ja vaikkapa jatkuvaan mittaukseen. Näin mm. ilman radiohiilipitoisuutta voidaan mitata koko ajan. Tällainen jatkuva mittaaminen soveltuu esimerkiksi tarkkailemaan ydinvoimaloiden radiohiilipäästöjä reaaliajassa. [17]

Radiohiiliajoituksella voidaan ajoittaa maksimissaan pääosin noin 50 000 – 55 000 vuotta vanhoja näytteitä. Kiihdytinmassaspektrometrillä pystytään mittaamaan tätäkin vanhempien näytteiden radiohiilipitoisuuksia, mutta iän määrittäminen on hankalaa erityisesti, koska kalibrointikäyrät eivät ulotu 50 000 vuotta pidemmälle.

Radiohiiliajoituksessa vuosi 1950 on valittu nollapisteeksi, johon näytteiden iät aluksi lasketaan, eli näytteen, joka on ajalta ennen vuotta 1950, ikä (calBP) laskeaan vuoteen 1950 saakka. Tietokoneohjelmat, joilla kalibroitu ikä määritetään, voivat antaa iäksi myös suoraan kalenterivuoden (calAD) eli vuosia ajanlaskun jälkeen, tai vuosia ennen ajanlaskun alkua (calBC). Tietyn vuoden valitseminen referenssipisteeksi antaa sen edun, että kaikki ajoitukset voidaan ajoittaa samaan pisteeseen, josta ikä on helppo laskea haluttuun hetkeen asti lisäämällä saatuun ikään calBP kuluneet vuodet vuodesta 1950 nykyhetkeen, tai laskea niille kalenterivuosi vähentämällä luvusta 1950 saatu ikä calBP. Jos näyte on niin vanha, että se on ajalta ennen ajanlaskua, saadusta iästä voidaan vähentää luku 1950, jolloin saadaan ikä yksikössä calBC, eli vuosia ennen ajanlaskun alkua.

Kokonaisuutena radiohiiliajoitusta voi pitää hyvänä ja varsin luotettavana ajoitusmenetelmänä, jolle ei oikein ole kilpailevaa menetelmää niiden näytteiden tapauksessa, mihin radiohiiliajoitusta käytetään.

## Lähteet

- [1] I. Heijdas, *Radiocarbon dating and its applications in Quaternary studies*, *Eiszeitalter und Gegenwart Quaternary Science Journal*, **57/1-2**, 2–24, 2008.
- [2] I. Vuorela, T. Grönlund ja T. Kankainen, *Paleoekologinen tutkimus Rapolan luonnon- ja asutushistoriasta*, Geologian tutkimuskeskus, **P 34.4.124**, 2000.
- [3] H. Nordqvist, *Radiocarbon dating of iron*, Pro Gradu-tutkielma, Helsingin yliopisto, Fysiikan laitos, 2011.
- [4] *Öljy, kaasut ja kivihili*, Geologian tutkimuskeskus, [Verkkosivu].  
[http://www.gtk.fi/\\_system/print.html?from=/geologia/luonnonvarat/oljy/index.html](http://www.gtk.fi/_system/print.html?from=/geologia/luonnonvarat/oljy/index.html). [Viitattu 21.10.2015].
- [5] R. Pöllänen, *Säteily- ja ydinfysiikka – Säteily ympäristössä*, STUK, 2003.
- [6] J. Nygård, *Radiohiiliajotus ja sen käsittely lukion oppikirjoissa*, Pro Gradu-tutkielma, Helsingin yliopisto, Fysiikan laitos, 2008.
- [7] J. Bergman, *Robert A. Millikan, physics Nobel laureate and Darwin doubter*, *Journal of Creation*, **43(1)**, 2010.
- [8] C. D. Anderson, *The Positive Electron*, *Phys. Rev.* **43**, 491– 494, 1933.
- [9] L. A. Currie, *The Remarkable Metrological History of Radiocarbon Dating*, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **109**, 185 – 217, 2004.
- [10] H. Karttunen, K. J. Donner, P. Kröger, H. Oja ja M. Poutanen, *Tähtitieteen perusteet*, Ursa, 5. laitos, 2010.
- [11] T. K. Ikäheimonen, *Säteily- ja ydinturvallisuus – Säteily ja sen havaitseminen*, STUK, 2002.
- [12] K. Suvanto ja K. Laajalehto, *Tekniikan fysiikka 2*, Edita, 2011.
- [13] *Periodic Table of the Elements*, IUPAC, [Verkkosivu].  
[http://www.iupac.org/fileadmin/user\\_upload/news/IUPAC\\_Periodic\\_Table-8Jan16.pdf](http://www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/IUPAC_Periodic_Table-8Jan16.pdf). [Viitattu 10.3.2016].
- [14] R. D. Knight, *Physics For Scientists and Engineerings*, 2nd edition, Pearson, 2008.

- [15] M. Koikkalainen, *Järvisedimenttien iänmääritys lyijyajoituksella*, Pro Graduatutkielma, Jyväskylän yliopisto, Fysiikan laitos, 2013.
- [16] M. Kervinen ja J. Smolander, *MAOL-taulukot*, Fysiikka, Otava, 2000.
- [17] A. Manninen, G. Genoud, M. Merimaa, *Optinen isotooppispektroskopia: Yhä tarkempia tietoja tutkimuskohteesta*, VTT impulssi, VTT, 1.12.2015.
- [18] K. Salo ja M. Niukkanen, *Arkeologisten hautakaivoausten tutkimusmenetelmät*, Museviraston rakennushistorian osaston raportteja 22, Museovirasto, 2011.
- [19] *National Nuclear Data Center*, Brookhaven National Laboratory, [Verkkosivu].  
<http://www.nndc.bnl.gov/>. [Viitattu 9.3.2016].
- [20] S. Bowman, *Radiocarbon Dating*, University of California Press/British Museum, 1990.
- [21] M. Oinonen, *Ajoitusmenetelmät ihmisjäännösten ajoituksessa*, Luonnontieteellinen keskusmuseo, Ajoituslaboratorio, Helsingin yliopisto, 25.11.2008. [Verkkosivu].  
[http://www.helsinki.fi/arkeologia/kurssit/KAR331\\_Forensinen\\_sl2008/Oinonen.ppt](http://www.helsinki.fi/arkeologia/kurssit/KAR331_Forensinen_sl2008/Oinonen.ppt). [Viitattu 25.4.2016].
- [22] *Accelerator Mass Spectrometry*, Lawrence Livermore National Laboratory, [Verkkosivu].  
<https://bioams.llnl.gov/about-the-resource/accelerator-mass-spectrometry>. [Viitattu 26.4.2016].
- [23] *Radiocarbon Web-Info, Accelerator mass spectrometry (AMS) measurement*, University of Oxford, [Verkkosivu].  
<https://c14.arch.ox.ac.uk/embed.php?File=ams.html>. [Viitattu 25.4.2016].
- [24] *Accelerator Mass Spectrometry*, Helsingin yliopisto, Fysiikanlaitos, [Verkkosivu].  
<http://www.physics.helsinki.fi/tutkimus/mat/ionisadelaboratorio/ams>. [Viitattu 24.4.2016].
- [25] A. Matsubara, Y. Saito-Kokubu, A. Nishizawa, M. Miyake, T. Ishimaru ja K. Umeda, *Quaternary Geochronology Using Accelerator Mass Spectrometry (AMS) - Current Status of the AMS System at the TONO Geoscience Center*, Chapter 1, INTECH, 2014.



- [26] B. Bleeker, H. A. Been ja J. van der Plicht, "Isotoop datering, Radio Carbon AMS," University of Groningen, [Verkkosivu].  
<http://www.rug.nl/research/isotope-research/projects/radiocarbon/radiocarbonams?lang=en>. [Viitattu 27.4.2016].
- [27] K. Eriksson Stenström, G. Skog, E. Georgiadou, J. Genberg ja A. Johansson, *A guide to radiocarbon units and calculations*, Lund University, Department of Physics, Division of Nuclear Physics, LUNFD6(NFFR-3111)/1–17, 2011.
- [28] P. J. Reimer et al. *IntCal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0–50,000 Years Cal BP*, *Radiocarbon*, **55**(4), 1869–1887, 2013.
- [29] Q. Hua, *Radiocarbon calibration*, Australian Nuclear Science and Technology Organisation, [Verkkosivu].  
<http://serc.carleton.edu/vignettes/collection/35379.html>. [Viitattu 15.6.2016].
- [30] *Radiocarbon Web-Info, Radiocarbon Calibration*, University of Oxford, [Verkkosivu].  
<https://c14.arch.ox.ac.uk/embed.php?File=calibration.html>. [Viitattu 13.6.2016].
- [31] *Calibration Curves, OxCal*, [Verkkosivu].  
[https://c14.arch.ox.ac.uk/oxcalhelp/hlp\\_curves.html](https://c14.arch.ox.ac.uk/oxcalhelp/hlp_curves.html). [Viitattu 13.6.2016].
- [32] *Radiocarbon Dating: Background*, Australian National University, [Verkkosivu].  
<http://rses.anu.edu.au/services/radiocarbon-dating-laboratory/radiocarbon-dating-background>. [Viitattu 8.6.2016].
- [33] *IntCal13 Supplemental Data*, *Radiocarbon*, [Verkkosivu].  
<http://www.radiocarbon.org/IntCal13.htm>. [Viitattu 15.6.2016].
- [34] Q. Hua, M. Barbetti ja A. Z. Rakowski, *Athmospheric Radiocarbon for the Period 1950–2010*, *Radiocarbon*, **55**(4), 2059–2072, 2013.
- [35] P. J. Reimer, T. A. Brown ja R. W. Reimer, *Discussion: Reporting and Calibration of Post-Bomb C-14 Data*, *Radiocarbon*, **46**(3), 1299–1304, 2004.

- [36] W. Rom, R. Golser, W. Kutschera, A. Priller, P. Steier ja E. M. Wild, *AMS C-14 Dating of Equipment from the Iceman and of Spruce Logs from the Prehistoric Salt Mines of Hallstatt*, *Radiocarbon*, **41**(2), 183–197, 1999.
- [37] *Iceman*, South Tyrol Museum of Archaeology, [Verkkosivu].  
<http://iceman.it/en/iceman.it/en/genome>.  
 [Viitattu 28.4.2016].
- [38] M. Mäkilä, H. Säävuori, O. Kuznetsov ja A. Grundström, *Suomen soiden ikä ja kehitys*, Turvetutkimusraportti **443**, Geologian tutkimuskeskus, 2013.
- [39] P. Pesonen, *Joensuu (Eno) Jokivarsi 1 – koekaivaus 2010*, Museovirasto, 2010.
- [40] M. Allaby, *A Dictionary of Geology and Earth Sciences*, Oxford University Press, 2015 (Verkkoversio).
- [41] J. Dabek ja S. Halas, *Physical Foundations of Rhenium-Osmium Method – A Review*, *Geochronometria*, **27**, 23–26, 2007.
- [42] *Uranium-234-uranium-238 dating*, Encyclopædia Britannica, [Verkkosivu].  
<http://global.britannica.com/science/uranium-234-uranium-238-dating>. [Viitattu 27.5.2016].
- [43] *Helium dating*, Encyclopædia Britannica, [Verkkosivu].  
<http://global.britannica.com/science/helium-dating>.  
 [Viitattu 1.6.2016].
- [44] *Fission-track dating*, Encyclopædia Britannica, [Verkkosivu].  
<http://global.britannica.com/science/fission-track-dating>. [Viitattu 31.5.2016].
- [45] K. Eskola, *Luminesenssiajoitukset*, LUOMUS, Luonnontieteellinen keskusmuseo, [Verkkosivu].  
<https://www.luomus.fi/fi/luminesenssiajoitukset>.  
 [Viitattu 31.5.2016].
- [46] F. Preusser, D. Degering, M. Fuchs, A. Hilgers, A. Kadereit, N. Klasen, M. Krbetschek, D. Richter ja J. Q. Spencer, *Luminescence dating: basics, methods and applications*, *Eiszeitalter und Gegenwart Quaternary Science Journal*, **57**/1-2, 95–149, 2008.