

ΤΕΙ ΑΘΗΝΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΡΑΦΙΚΩΝ ΤΕΧΝΩΝ ΚΑΙ ΚΑΛΛΙΤΕΧΝΙΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ

ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗΣ

Σημειώσεις για το μάθημα:

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΡΑΔΙΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ IV

Αθηνά Αλεξοπούλου - Αγοράνου
Καθηγήτρια Τ.Ε.Ι.

ΜΑΡΤΙΟΣ 2000

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	3
Η σκοπιμότητα της χρονολόγησης	3
Τρόποι χρονολόγησης	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	7
ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ	7
1.1 Φυσική Ραδιενέργεια	7
1.2. Φυσική Μεταστοιχείωση	11
1.3. Ανίχνευση και Μέτρηση της Ακτινοβολίας.	12
1.4. Ραδιενεργός διάσπαση ή ραδιενεργός παρακμή.....	16
1.5. Αλυσίδες ραδιενεργών διασπάσεων–Ραδιενεργείς οικογένειες.....	18
1.6. Τεχνητή Ραδιενέργεια.....	19
Βιβλιογραφία	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	23
ΜΕΘΟΔΟΣ ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗΣ ΜΕ ΡΑΔΙΑΝΘΡΑΚΑ.....	23
2.1. Εισαγωγή	23
2.2. Κατανομή ραδιάνθρακα στη φύση.....	23
2.3. Αρχή της μεθόδου	25
2.4. Ο Νόμος της Ραδιενεργού Παρακμής για τον Ραδιάνθρακα.....	25
2.5. Παραδοχές	27
2.6. Δειγματοληψία.....	29
2.7. Μέτρηση.....	33
2.8. Παραδείγματα.....	35
Βιβλιογραφία	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	39
Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΟΥΡΑΝΙΟΥ- ΘΟΡΙΟΥ.....	39
3.1. Αρχή της μεθόδου	39
3.2. Διαδικασία σχηματισμού ανθρακικών σπηλαιοσποθεμάτων.	41
3.3. Δυνατότητες και όρια της μεθόδου.	43
3.4. Δειγματοληψία.....	44
3.5. Σφάλματα και καταλληλότητα δείγματος για χρονολόγηση.	45

3.6. Διάφορες περιπτώσεις εφαρμογής της μεθόδου.....	46
Βιβλιογραφία	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	49
ΘΕΡΜΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ	49
4.1. Αρχή της μεθόδου	49
4.2. Μηχανισμός παραγωγής θερμοφωταύγειας.....	49
4.3. Χρονολόγηση με θερμοφωταύγεια	52
4.4. Προετοιμασία του δείγματος.....	57
4.5. Τεχνική Εφαρμογής – Εξοπλισμός.....	59
4.6. Παραδείγματα – Εφαρμογές.....	59
Βιβλιογραφία	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	63
ΡΑΚΕΜΟΠΟΙΗΣΗ ΑΜΙΝΟΞΕΩΝ.....	63
5.1. Αρχή της μεθόδου	63
5.2. Η χημική κινητική της ρακεμοποίησης των αμινοξέων.....	65
5.3. Προϋποθέσεις χρονολόγησης	66
5.4. Δειγματοληψία.....	67
5.5. Μετρήσεις - Πειραματική διαδικασία	67
5.6. Προσδιορισμός της σταθεράς ταχύτητας.....	68
5.7. Προσδιορισμός της μέσης θερμοκρασίας ταφής του οστού.	68
Βιβλιογραφία	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	71
ΔΕΝΔΡΟΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ	71
6.1. Αρχή της μεθόδου	71
6.2. Τεχνική εφαρμογής της μεθόδου.....	72
6.3. Ειδικά προβλήματα	75
Βιβλιογραφία.....	76

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η σκοπιμότητα της χρονολόγησης.

Ένα από τα βασικά και συνήθη ερωτήματα που απασχολεί τους επιστήμονες οι οποίοι σχετίζονται με την αποκάλυψη, μελέτη και διατήρηση των ιστορικών και καλλιτεχνικών στοιχείων της ανθρώπινης δραστηριότητας ανά τους αιώνες είναι το ερώτημα σχετικά με το χρόνο δημιουργίας του στοιχείου που μελετάται. Πότε παραδείγματος χάριν κατασκευάσθηκε ένα μνημείο, πότε χρησιμοποιήθηκε ένα υλικό ή εργαλείο, πότε αναπτύχθηκε μια συγκεκριμένη δραστηριότητα, κ.ο. κ.

Η χρονολόγηση, δηλαδή, ο προσδιορισμός της ηλικίας του ιστορικού ή καλλιτεχνικού στοιχείου της ανθρώπινης δραστηριότητας αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς αλλά και δύσκολους κλάδους της αρχαιολογικής και ιστορικής έρευνας και στοχεύει σε τρεις κατευθύνσεις:

- την αναγνώριση της ταυτότητας του αντικειμένου ή ιστορικού στοιχείου
- την απόδοση της πατρότητας και
- την αναζήτηση της ιστορικής αλήθειας.

Τρόποι χρονολόγησης

Η ένταξη ενός ευρήματος σε ορισμένη χρονική περίοδο ή ο ακριβής προσδιορισμός της ηλικίας κατασκευής ή της χρήσης ενός αντικειμένου μπορεί να γίνει είτε με έμμεσο τρόπο (σχετική χρονολόγηση) είτε με άμεσο τρόπο (άμεση χρονολόγηση). Η σχετική χρονολόγηση ενός ευρήματος βασίζεται σε πληροφορίες που σχετίζονται με τις ανθρώπινες δραστηριότητες και την εξέλιξή τους, στην ομοιότητα ευρημάτων γειτονικών περιοχών ή πολιτισμών ή στην αναγνώριση της ταυτότητας των δομικών υλικών κατασκευής του ευρήματος και τη συσχέτισή τους με ιστορικά δεδομένα. Ο τρόπος αυτός χρονολόγησης έχει μικρό χρονικό εύρος εφαρμογής και μεγάλη αβεβαιότητα.

Η άμεση χρονολόγηση βασίζεται στην εφαρμογή φυσικοχημικών μεθόδων και τεχνικών με σκοπό την μελέτη διαφόρων φυσικοχημικών φαινομένων ή την μέτρηση διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων οι οποίες εξελίσσονται με την πάροδο του χρόνου.

Στα κατάλληλα για χρονολόγηση υλικά κάποιος φυσικός μηχανισμός της εσωτερικής τους δομής λειτουργεί σαν «ρολόι», που τίθεται σε λειτουργία από τον χρόνο μηδέν, που χαρακτηρίζει τον χρόνο δημιουργίας ή κατασκευής ενός αντικειμένου.

Συγχρόνως, για να είναι εφικτή η χρονολόγηση, θα πρέπει η μεταβολή του μετρούμενου μεγέθους να είναι αργή, ώστε να υπάρχει η δυνατότητα να μετρηθεί η

αλλαγή αυτή ή να είναι αλλαγή σε καθορισμένα στάδια, έτσι ώστε στο ίδιο υλικό και με τις οποιεσδήποτε συνθήκες η μέτρηση να είναι πάντοτε η ίδια.

Ανάλογα με το είδος του φυσικοχημικού φαινομένου που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ηλικίας οι μέθοδοι χρονολόγησης μπορεί να ταξινομηθούν στις παρακάτω κατηγορίες.

- Μέθοδοι που στηρίζονται στην εκπομπή ραδιενέργειας (μέθοδος ραδιάνθρακα, ουρανίου-θορίου κλπ.)
- Μέθοδοι που στηρίζονται στις συνέπειες της ραδιενέργειας (θερμοφωταύγεια, ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός κλπ).
- Μέθοδοι που στηρίζονται στην αλλαγή της δομής των οργανικών ή ανόργανων συστατικών του αντικειμένου (ρακεμοποίηση των αμινοξέων, ενυδάτωση οψιανού)
- Μέθοδοι που στηρίζονται σε φαινόμενα που συνδέονται με τον εποχιακό κύκλο (δενδροχρονολόγηση).

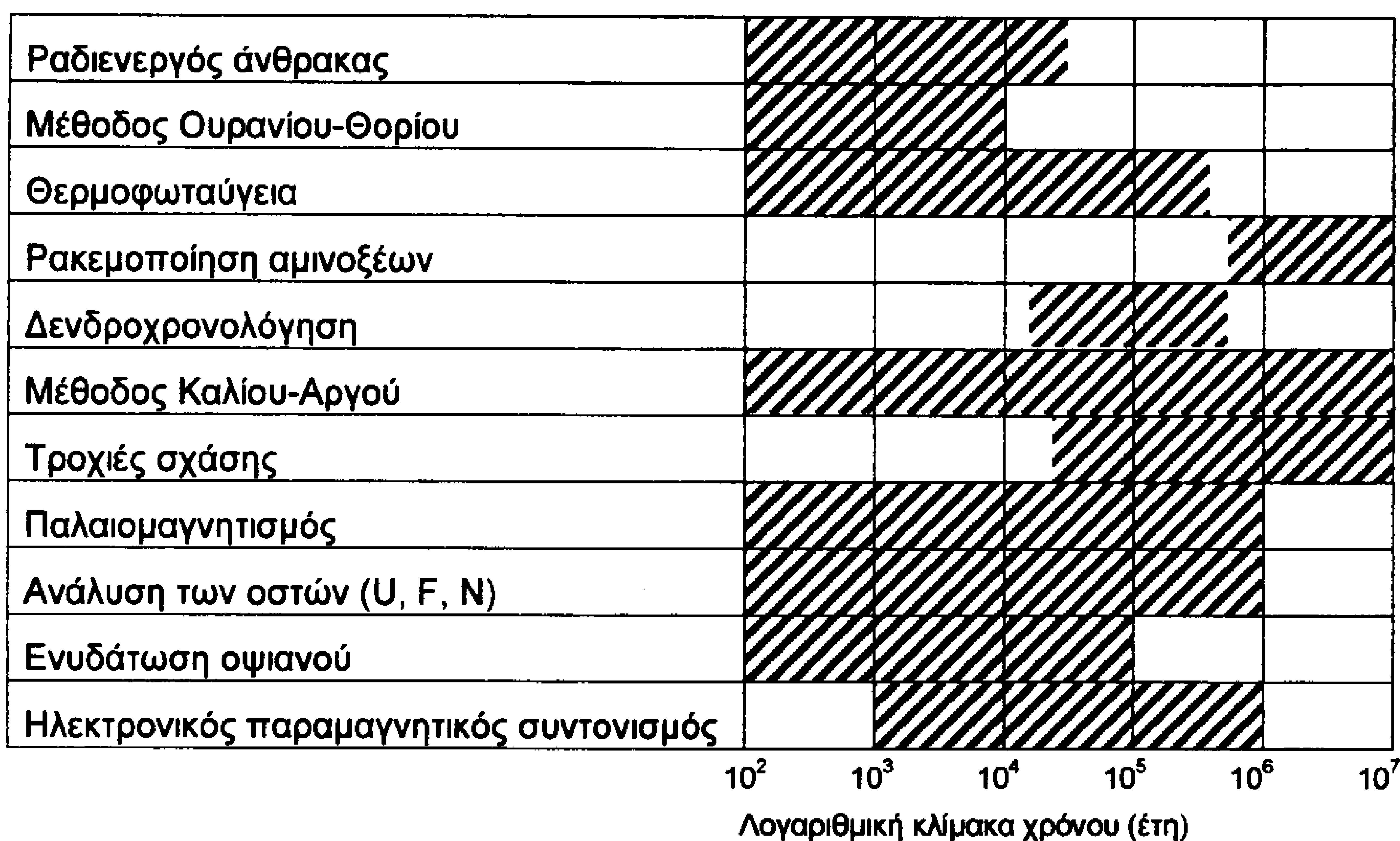
Στον Πίνακα I παρουσιάζονται συνοπτικά οι διάφορες μέθοδοι χρονολόγησης ανόργανων και οργανικών υλικών, ενώ στον Πίνακα II παρουσιάζονται τα χρονικά εύρη εφαρμογής των μεθόδων αυτών.

ΕΙΔΟΣ ΥΛΙΚΟΥ**ΜΕΘΟΔΟΣ ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗΣ**

ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ	K/Ar – Τροχιές σχάσης – Μέθοδος Ουρανίου/ Θορίου
ΟΨΙΑΝΟΣ	Ενυδάτωση οψιανού – Τροχιές σχάσης – Θερμοφωταύγεια
ΚΕΡΑΜΙΚΑ	Θερμοφωταύγεια – RPE – Αρχαιομαγνητισμός
ΓΥΑΛΙ	Θερμοφωταύγεια - Τροχιές σχάσης
ΑΣΒΕΣΤΙΤΗΣ	Θερμοφωταύγεια – ραδιάνθρακας – RPE – μέθοδος ουρανίου –θορίου.
ΟΣΤΡΑΚΑ	Θερμοφωταύγεια – RPE – μέθοδος ουρανίου - θορίου
ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΙΖΗΜΑΤΑ	Θερμοφωταύγεια – μέθοδος ουρανίου-θορίου
ΟΡΕΙΧΑΛΚΟΣ	Θερμοφωταύγεια
ΜΕΤΑΛΛΑ –(Σίδηρος)	Θερμοφωταύγεια – Ραδιάνθρακας (Fe)
ΞΥΛΟ	Δενδροχρονολόγηση – Ραδιάνθρακας
ΥΦΑΣΜΑ	Ραδιάνθρακας

ΔΕΡΜΑ	Ραδιάνθρακας
ΟΣΤΑ ΕΛΕΦΑΝΤΟΔΟΝΤΟ	Ρακεμοποίηση αμινοξέων – Ραδιάνθρακας - RPE
ΧΑΡΤΙ	Ραδιάνθρακας

*Πίνακας I. Μέθοδοι χρονολόγησης οργανικών και ανόργανων υλικών
[J.Fain, D.Miallier, 1988]*



*Πίνακας II. Χρονικά εύρη εφαρμογής των μεθόδων χρονολόγησης
[J.Fain, D.Miallier, 1988].*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

1.1 Φυσική Ραδιενέργεια

Πρώτος ο Bequerel(1896) παρατήρησε ότι τα ορυκτά του ουρανίου εκπέμπουν, χωρίς εξωτερική επίδραση, μια αόρατη ισχυρή ακτινοβολία, που δεν επηρεάζεται από κανένα εξωτερικό παράγοντα και που αμαυρώνει την φωτογραφική πλάκα, προκαλεί το φαινόμενο του φθορισμού, προκαλεί ιονισμό των αερίων, αποδίδει θερμότητα και ασκεί βιολογικές επιδράσεις.

Λίγο αργότερα, το 1898, το ζεύγος Curie απομόνωσε δύο νέα στοιχεία, το πολώνιο (Po_{84}^{209}) και το ράδιο (Ra_{88}), που εμφάνιζαν την ίδια συμπεριφορά με τα άλατα του ουρανίου, αλλά σε μεγαλύτερο βαθμό.

Η ιδιότητα αυτή των υλικών ονομάστηκε Φυσική Ραδιενέργεια. Ο όρος Ραδιενέργεια χρησιμοποιείται για να εκφράσει τη φυσική διαδικασία της αυτόματης και τυχαίας μεταστοιχείωσης ασταθών πυρήνων ενός στοιχείου σε πυρήνες άλλου ή άλλων στοιχείων με ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας.

Ραδιενέργεια ονομάζεται κατ' επέκταση και η ακτινοβολία που εκπέμπεται κατά τη μεταστοιχείωση.

Το φαινόμενο της ραδιενέργειας οφείλεται στην αστάθεια ορισμένων πυρήνων λόγω του αυξημένου αριθμού νουκλεονίων που περιέχουν. Συγκεκριμένα η σταθερότητα του ατομικού πυρήνα είναι μια πολύπλοκη συνάρτηση του αριθμού των πρωτονίων και του λόγου των νετρονίων προς τα πρωτόνια. Για πολλά ελαφρά στοιχεία (λ.χ. $^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$, $^{32}_{16}\text{S}$) ίσος αριθμός νετρονίων και πρωτονίων αντιπροσωπεύει μια σταθερή δομή, ενώ τα ισότοπα που έχουν λόγο μεγαλύτερο από τη μονάδα (λ.χ. ^3_1H , $^{14}_6\text{C}$, $^{15}_8\text{O}$, $^{19}_8\text{O}$, $^{35}_{16}\text{S}$), είναι μάλλον ασταθή. Για τα βαρύτερα στοιχεία απαιτούνται περισσότερα νετρόνια για τη σταθερότητα του πυρήνα (λ.χ. $^{208}_{82}\text{Pb}$). Για ακόμα βαρύτερα στοιχεία όλα τα ισότοπα είναι ραδιενεργά ανεξάρτητα από το λόγο νετρονίων-πρωτονίων, αν και τα $^{238}_{92}\text{U}$ και $^{232}_{90}\text{Th}$ με χρόνους ημιζωής 10^{10} χρόνια θεωρούνται συνήθως σταθερά.

Όλα τα άτομα μπορούν να διασπαστούν εάν συγκρουστούν με σωματίδια που έχουν αρκετή ενέργεια. Τα ραδιενεργά άτομα όμως είναι τόσο ασταθή, ώστε θραύονται αυθόρμητα και παράγονται όλα τα είδη των πυρηνικών θραυσμάτων. Στις περισσότερες περιπτώσεις, εκτός από την τεχνητή διάσπαση, η ανιχνευόμενη ακτινοβολία αποτελείται μόνο από λίγα συνηθισμένα θραύσματα. Αυτά τα θραύσματα είναι: σωματίδια άλφα (πυρήνες ηλίου), σωματίδια βήτα (ποζιτρόνια ή ηλεκτρόνια), ακτίνες γάμα (φωτόνια υψηλής ενέργειας) και νετρόνια.

Η διάσπαση του πυρήνα ακολουθεί τους νόμους των πιθανοτήτων. Δεν μπορούμε να προβλέψουμε πότε ένας ατομικός πυρήνας θα διασπαστεί, αλλά μπορούμε να προβλέψουμε τη μέση συμπεριφορά ενός μεγάλου αριθμού όμοιων

ατομικών πυρήνων. Για να βρούμε ταχύτητες διάσπασης που έχουν κάποιο νόημα, πρέπει να παρατηρήσουμε ένα μεγάλο αριθμό διασπάσεων. Για παράδειγμα, δεν υπάρχει τρόπος να προβλέψουμε πότε ένας ορισμένος πυρήνας ^{32}P θα διασπαστεί, αλλά μπορούμε να πούμε με απόλυτη σχεδόν βεβαιότητα ότι αν έχουμε 10 δισεκατομμύρια άτομα ^{32}P , 5 δισεκατομμύρια περίπου από αυτά θα διασπαστούν σε 14,3 ημέρες και άλλα 2,5 δισεκατομμύρια από τα υπόλοιπα άτομα θα διασπαστούν τις επόμενες 14,3 ημέρες. Στον Πίνακα 1.1. παρουσιάζονται τα πιο σημαντικά φυσικά ραδιοϊσότοπα.

Νουκλεΐδιο	Αφθονία, %	Χρόνος ημιζωής	Ακτινοβολίες, MeV
^3H	-	12,26 y	β^- 0,0186
^{11}C	-	20,4 m	β^+ 0,99
^{14}C	-	5720 y	β^- 0,155
^{13}N	-	10,0 m	β^+ 1019
^{22}Na	-	2,58 y	β^+ 0,544, γ 1,274
^{32}P	-	14,3 d	β^- 1,71
^{35}S	-	87 d	β^- 0,167
^{36}Cl	-	3×10^5 y	β^- 0,714
^{40}K	0,012	10^9 y	β^- 1,32, γ 1,46
^{45}Ca	-	165 d	β^- 0,255
^{59}Fe	-	45 d	β^- 0,46, 0,27, γ 1,10, 1,29
^{60}Co	-	5,26 y	β^- 0,32, γ 1,173, 1,333
^{64}Cu	-	12,8 h	β^- 0,573, β^+ 0,656
^{90}Sr	-	29 y	β^- 0,54
^{131}I	-	8,06 d	β^- 0,60, γ 0,364
^{137}Cs	-	39 y	β^- 0,51
^{226}Ra	100	1622 y	α 4,78
^{227}Ac	-	22 y	β^- 0,046
^{232}Th	100	10^{10} y	α 4,01, 3,95
^{232}U	-	10^5 y	α 4,82, 4,77
^{234}U	0,0056	2×10^5 y	α 4,77, 4,72
^{235}U	0,7205	7×10^8 y	α 4,39, γ 0,18, 0,14
^{238}U	99,27	5×10^9 y	α 4,19

y=έτος, m=μήνας, d=ημέρα

Πίνακας 1.1. Τυπικά ραδιενεργά νουκλεΐδια [Pecsok R., et al, 1980]

α. Σωματίδια α ή ακτινοβολία α

Η ακτινοβολία α είναι σωματίδια α, που κάθε ένα αποτελείται από 2 πρωτόνια και 2 νετρόνια (είναι δηλαδή πυρήνες του ισότοπου ${}^4_2\text{He}$), έχουν συνεπώς θετικό ηλεκτρικό φορτίο (+2e) και μάζα ίση με $6,62 \times 10^{-27} \text{Kg}$ (7000 περίπου φορές μεγαλύτερη από αυτή των ηλεκτρονίων). Προκαλούν ιονισμό κατά τη σύγκρουσή τους με μόρια αερίων, προκαλούν φθορισμό και προσβάλλουν (αμαυρώνουν) το φωτογραφικό φιλμ.

Εκπέμπονται με πολύ μεγάλες ταχύτητες και η κινητική τους ενέργεια είναι της τάξης του 1-10MeV. Σωματίδια α, που προέρχονται από το ίδιο ραδιενεργό στοιχείο έχουν την ίδια αρχική ταχύτητα εκπομπής, η οποία είναι χαρακτηριστική του στοιχείου απ' όπου εκπέμπονται. Αντίθετα, η εμβέλεια των σωματιδίων α στην ύλη είναι μικρή διότι χάνουν ενέργεια εξ αιτίας της διέγερσης ή της απόσπασης των ηλεκτρονίων των μορίων. Λόγω της σχετικά μεγάλης μάζας τους, τα σωματίδια α κινούνται στον αέρα σε ευθείες γραμμές και όταν προέρχονται όλα από την ίδια πηγή (έχουν σχεδόν όλα την ίδια διεισδυτική ικανότητα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1. Στον αέρα διασχίζουν απόσταση μόλις μερικών εκατοστών, περίπου 3,5cm, ενώ διαπερνούν μεταλλικά φύλλα με μέγιστο πάχος μερικά μm.



Σχήμα 1.1. Ο αριθμός των σωματιδίων α που εκπέμπονται από μια πηγή, σε συνάρτηση της απόστασης από την πηγή.

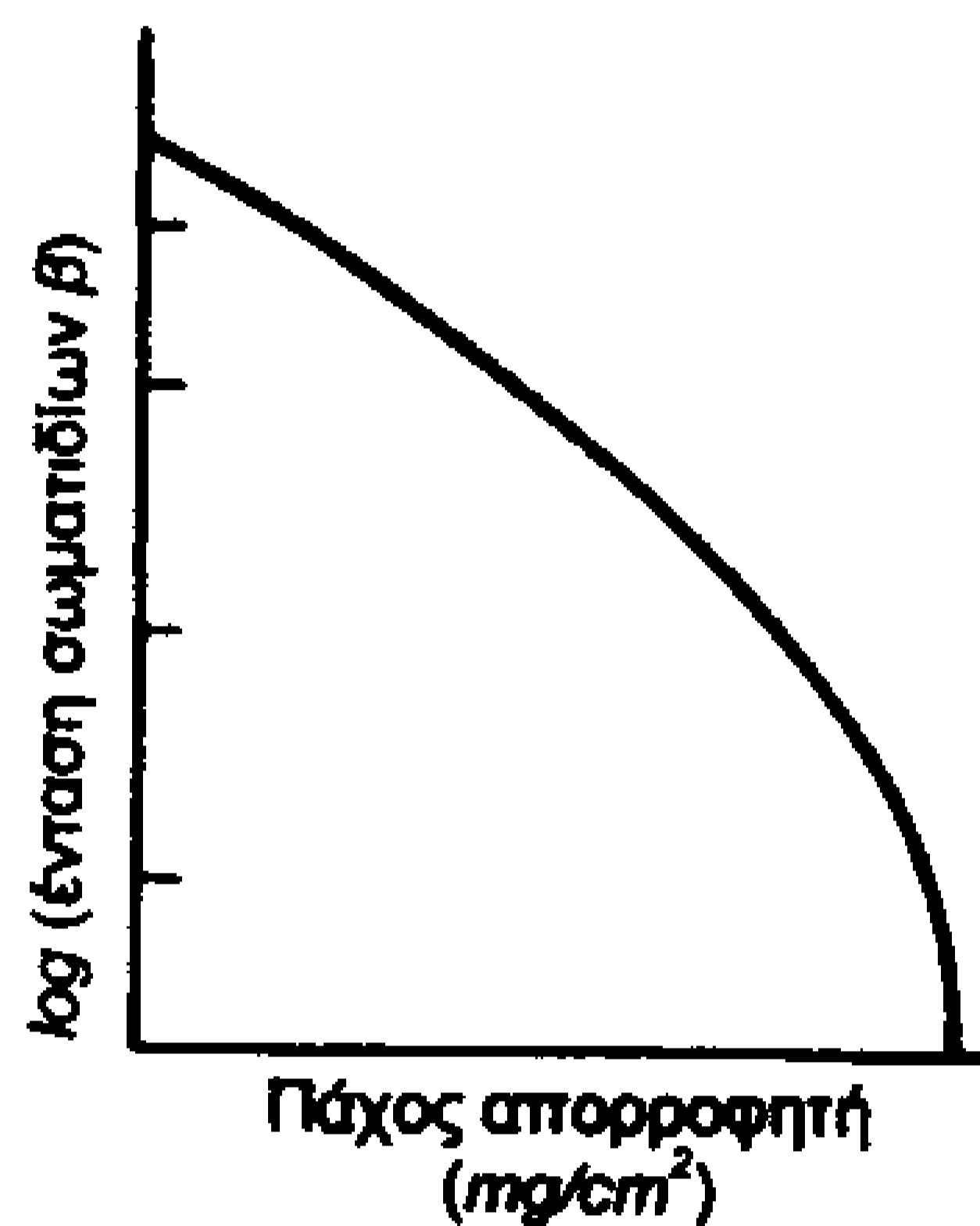
Τα σωματίδια αυτά σταματούν με ένα απλό φύλλο χαρτιού.

Η πυρηνική έρευνα έδειξε ότι τα νουκλεόνια μέσα στους ατομικούς πυρήνες σχηματίζουν συσσωματώματα από δύο πρωτόνια και δύο νετρόνια, που κινούνται μέσα στον πυρήνα. Εφ' όσον τα συσσωματώματα αυτά (δηλαδή στην ουσία τα σωματίδια α) έχουν μικρή κινητική ενέργεια και μάλιστα πολύ μικρότερη από την δυναμική ενέργεια που θα είχαν σε άπειρη απόσταση από τον πυρήνα, δεν μπορούν να εξέλθουν από τον πυρήνα και συνεπώς ο πυρήνας χαρακτηρίζεται ευσταθής.

Εάν όμως η κινητική ενέργεια των σωματιδίων α μέσα στον πυρήνα είναι μεγαλύτερη από τη δυναμική ενέργεια που αντιστοιχεί σε αυτή όταν βρίσκονται ελεύθερα σε μεγάλη απόσταση από τον πυρήνα υπάρχει η πιθανότητα εκπομπής σωματιδίων α και μάλιστα, τόσο μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερη είναι η κινητική τους ενέργεια (φαινόμενο σήραγγος, που εξηγείται με βάση την παραδοχή ότι τα σωματίδια α συμπεριφέρονται και ως κύμα που διαθλάται στα "τοιχώματα" του πυρήνα και εξέρχεται από αυτόν).

β. Σωματίδια β ή ακτινοβολία β

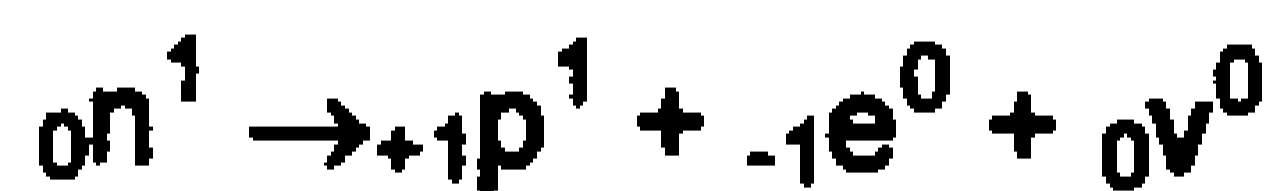
Η ακτινοβολία β είναι και αυτή σωματιδιακή. Τα σωματίδια β είναι ηλεκτρόνια, που εκτινάσσονται από τους ραδιενεργούς πυρήνες με πολύ μεγάλες ταχύτητες που φτάνουν μέχρι και το 99% της ταχύτητας του φωτός. Προκαλούν φθορισμό, αμαύρωση της φωτογραφικής πλάκας, ιονίζουν τα αέρια, είναι πολύ πιο διεισδυτικά από τα σωματίδια α και παρουσιάζουν μεγαλύτερη εμβέλεια. Στο Σχήμα 1.2. παρουσιάζεται η ιδανική καμπύλη απορρόφησης των σωματιδίων β. Στον αέρα η διαδρομή που μπορούν να διανύσουν είναι περίπου 100cm ενώ διαπερνούν φύλλα αλουμνίου πάχους πολλών χιλιοστών.



Σχήμα 1.2. Εξιδανικευμένη καμπύλη απορρόφησης για τα σωματίδια β.

Η παρουσία σωματιδίων β μέσα στον πυρήνα δικαιολογείται ως εξής:

Ένα νετρόνιο μετατρέπεται σε πρωτόνιο και ηλεκτρόνιο κατά το σχήμα:



Δηλαδή τα σωματίδια β δεν προϋπάρχουν μέσα στον πυρήνα αλλά παράγονται κατά τη διάρκεια της πυρηνικής διάσπασης. Τα e^- που προκύπτουν επειδή δεν μπορούν να παραμείνουν μέσα στον πυρήνα, εξέρχονται σαν ραδιενέργεια β.

Εφ' όσον ο μηχανισμός παραγωγής είναι ο ίδιος για όλα τα σωματίδια β που εκπέμπονται από το ίδιο ραδιενεργό στοιχείο, θα έπρεπε, για λόγους διατήρησης της ενέργειας, όλα τα σωματίδια β να έχουν την ίδια αρχική ενέργεια, πράγμα όμως που δεν συμβαίνει. Αυτό εξηγείται (Pauli) με την παραδοχή ότι συγχρόνως με το e^- εκπέμπεται και ένα άλλο σωματίο χωρίς φορτίο και με μηδενική μάζα ηρεμίας, που ονομάζεται νεutrίνο και κινείται με ταχύτητα που προσεγγίζει την ταχύτητα του φωτός. Κατά την παραδοχή του Pauli όταν το ένα σωματίο έχει μεγάλη ταχύτητα, το άλλο έχει μικρή (και αντίστροφα) έτσι ώστε το άθροισμά τους να είναι σταθερό (αρχή διατήρησης ενέργειας).

γ. Ακτινοβολία γ

Η ακτινοβολία γ είναι ηλεκτρομαγνητικής φύσης. Τα φωτόνια γ έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από τις ακτίνες X. Συνεπώς η ακτινοβολία γ διαδίδεται με την

ταχύτητα του φωτός και προκαλεί το φαινόμενο της συμβολής, περίθλασης, πόλωσης κλπ.

Η απορρόφηση της ακτινοβολίας γ από τα αέρια, προκαλεί ιονισμό. Ο ιονισμός που προκαλούν οι ακτίνες γ είναι πολύ μικρότερος από εκείνον που προκαλούν τα σωματίδια α ή β , με αποτέλεσμα να έχουν πολύ μεγαλύτερη εμβέλεια χωρίς όμως αυτή να είναι καθορισμένη.

Η απορρόφηση των ακτίνων γ από την ύλη ακολουθεί τον εκθετικό νόμο του Beer:

$$I_d = I_0 e^{-\mu d} :$$

όπου I_0 , I_d : αρχική ένταση ακτινοβολίας και ένταση αυτής σε πάχος d και μ : συντελεστής απορρόφησης του υλικού

Η ακτινοβολία γ προκαλεί επίσης φθορισμό και αμαυρώνει την φωτογραφική πλάκα, ενώ απορροφάται έντονα από τον μόλυβδο, και προκαλεί σοβαρές βιολογικές επιδράσεις.

Η εκπομπή φωτονίων γ ακολουθεί πάντοτε την εκπομπή σωματιδίων α και β και ποτέ ένας πυρήνας δεν εκπέμπει μόνο φωτόνια γ .

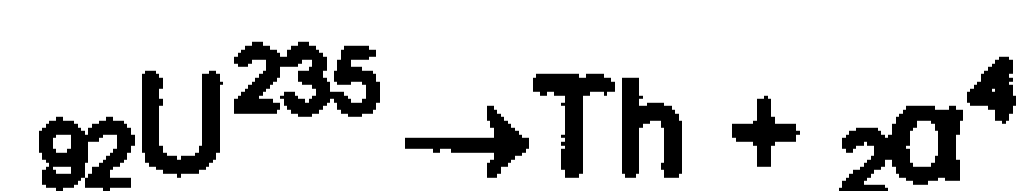
Άλλωστε η εκπομπή ακτινοβολίας γ δεν είναι φαινόμενο πυρηνικής διάσπασης, αλλά φαινόμενο που προέρχεται από τη διέγερση των πυρήνων. Στις περισσότερες περιπτώσεις εκπομπής σωματιδίων α και β ο πυρήνας που απομένει (θυγατρικός) βρίσκεται σε μια κατάσταση αστάθειας. Την αστάθεια αυτή ονομάζουμε "διέγερση" του πυρήνα. Εφ' όσον μετά από ελάχιστο χρονικό διάστημα ο πυρήνας αποδιεγείρεται, δηλαδή μεταπίπτει σε κατάσταση ευσταθούς ισορροπίας, εκπέμπεται φωτόνια γ με ενέργεια ίση με τη διαφορά ενέργειας του πυρήνα στις δύο καταστάσεις.

Σύμφωνα με τις σημερινές αντιλήψεις τα νουκλεόνια διατάσσονται σε ενεργειακές στάθμες και μάλιστα κβαντισμένες. Έτσι εξηγείται η εκπομπή ακτινοβολίας γ αλλά και γραμμικότητα του φάσματος των ακτίνων γ .

1.2. Φυσική Μεταστοιχείωση

Ανάλογα με το είδος του σωματιδίου που εκπέμπεται κατά την φυσική μεταστοιχείωση διακρίνουμε:

- την άλφα μεταστοιχείωση, στην οποία έχουμε εκπομπή σωματιδίου α , π.χ.



- την βήτα μεταστοιχείωση, στην οποία έχουμε εκπομπή σωματιδίου β π.χ.





- την άλφα και βήτα μεταστοιχείωση, στην οποία έχουμε εκπομπή άλλοτε α σωματιδίων και άλλοτε β σωματιδίων από τον ίδιο πυρήνα:



1.3. Ανίχνευση και Μέτρηση της Ακτινοβολίας.

Τα διάφορα είδη των σωματιδίων και ακτίνων που παράγονται στη διάρκεια της διάσπασης ενός ραδιενεργού νουκλεϊδίου, δημιουργούν ένα μεγάλο αριθμό ιόντων κατά μήκος της διαδρομής τους. Αυτά τα ιόντα είναι εκείνα που κανονικά ανιχνεύονται και μετρούνται. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται πολλές τεχνικές, οι σπουδαιότερες από τις οποίες είναι:

α. Φωτογραφική Πλάκα.

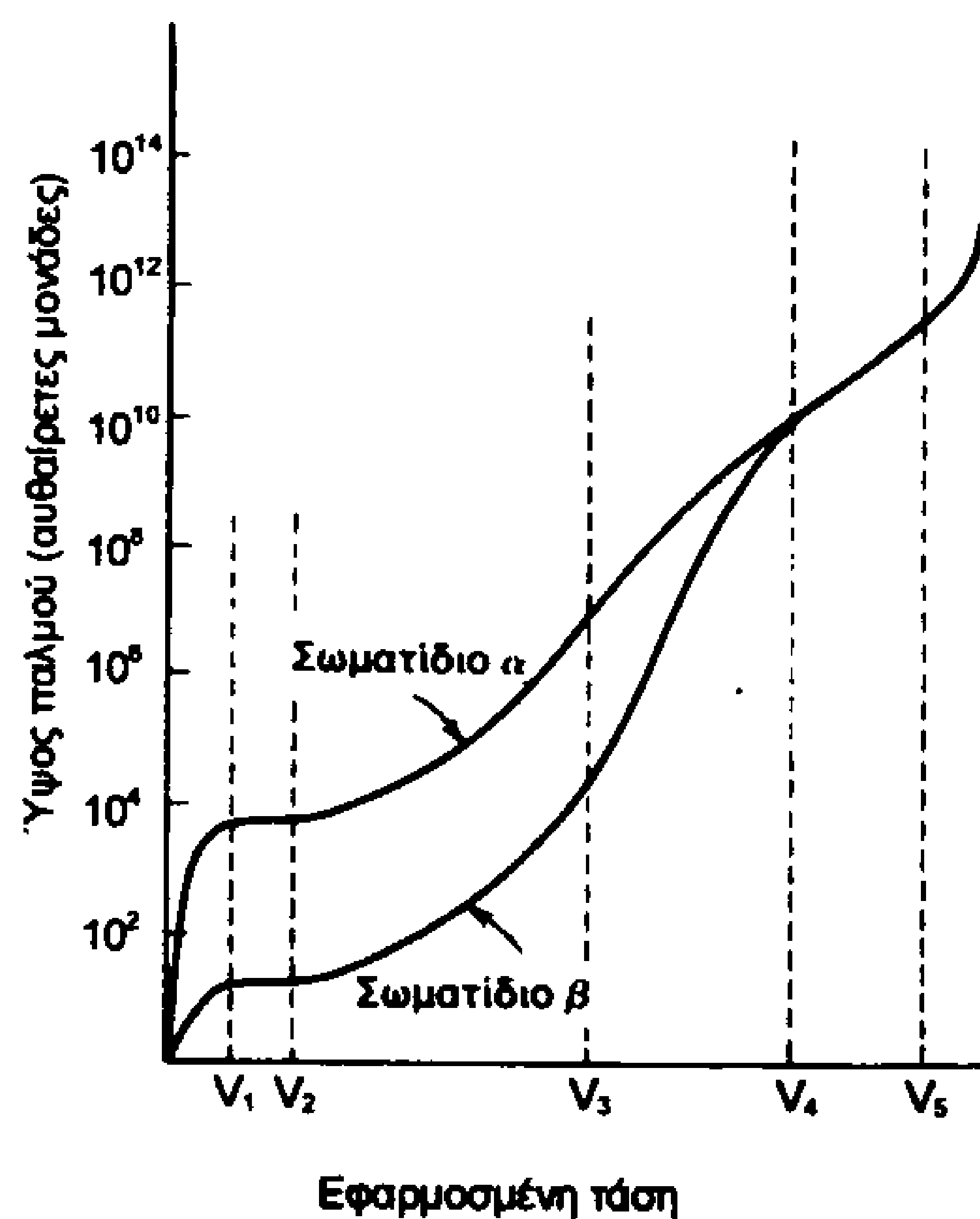
Ένα τέτοιο σωματίδιο ή ακτίνα προκαλεί ενεργοποίηση και αμαύρωση μιας φωτογραφικής πλάκας. Συνεπώς, η διαδρομή γίνεται ορατή και ο βαθμός αμαύρωσης είναι μέτρο της ολικής ραδιενέργειας. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για να εντοπίσουμε την ακριβή κατανομή του ραδιενεργού υλικού σε μια λεπτή διατομή του δείγματος. Η κυριότερη εφαρμογή είναι το δοσίμετρο, που χρησιμοποιείται από το προσωπικό των εργαστηρίων, που εκτίθεται σε ακτινοβολία, για την παρακολούθηση του συνολικού χρόνου έκθεσης. Η αμαύρωση των φωτογραφικών πλακών που είχαν τοποθετηθεί κοντά σε δείγματα θειικού ουρανυλίου, οδήγησε στην ιστορική ανακάλυψη της ραδιενέργειας από τον Becquerel το 1896.

β. Θάλαμος Ιονισμού.

Πολλοί ανιχνευτές χρησιμοποιούν την ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός αερίου που ιονίζεται μερικώς από τη διερχόμενη ακτινοβολία. Στο θάλαμο ιονισμού εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ δυο ηλεκτροδίων που διαχωρίζονται από ένα αέριο. Το είδος του χρησιμοποιούμενου αερίου εξαρτάται από τη συγκεκριμένη εφαρμογή, και η γεωμετρία των ηλεκτροδίων εκλέγεται έτσι ώστε να έχουν τη μέγιστη απόδοση. Οι λεπτομέρειες αυτές θα συζητηθούν πιο κάτω, στον απεριθμητή Geiger, που αποτελεί ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα θαλάμου ιονισμού.

Φορτισμένα σωματίδια ή ακτίνες που διέρχονται από το θάλαμο ιονισμού, παράγουν ζεύγη ιόντων τα οποία απουσία ηλεκτρικού πεδίου επανασυνδέονται και δεν ανιχνεύονται. Καθώς η τάση μεταξύ των ηλεκτροδίων αυξάνεται, τα ηλεκτρόνια θα συλλέγονται στην άνοδο και τα θετικά ιόντα στην κάθοδο. Σε χαμηλές τάσεις, το μέγεθος αυτού του "παλμού" από το ρεύμα των ιόντων είναι κατά προσέγγιση ανάλογο προς την εφαρμοζόμενη τάση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3. στην περιοχή μέχρι το V_1 . Σε τάσεις μεγαλύτερες από το V_1 , υπάρχει μια περιοχή με σχεδόν

σταθερό ύψος παλμών, που δείχνει ότι όλα τα ιόντα που παράγονται από την ακτινοβολία συλλέγονται προτού επανασυνδεθούν. Η περιοχή αυτή ονομάζεται περιοχή κορεσμού. Υπάρχει μια περιοχή τάσης επάνω από την οποία η ακριβής ρύθμιση της τάσης δεν είναι κρίσιμη, και τα συστήματα που έχουν σχεδιαστεί να λειτουργούν σ' αυτή την περιοχή ονομάζονται θάλαμοι ιονισμού. Μερικά από τα όργανα αυτά σχεδιάζονται να δίνουν ένα ιδιαίτερο σήμα ή παλμό για κάθε διάσπαση. Μερικά όργανα έχουν μεγάλη σταθερά χρόνου, έτσι ώστε η μέση τιμή του ρεύματος να είναι κατά προσέγγιση σταθερή. Στην περίπτωση αυτή προσδιορίζεται η μέση ταχύτητα διάσπασης. Τα ρεύματα που παράγονται στους θαλάμους ιονισμού είναι της τάξης των 10-15amp. Στους θαλάμους ιονισμού χρησιμοποιούνται συνήθως σαν ενισχυτές ηλεκτρόμετρα δονούμενης ακίδας (vibrating-reed).



Σχήμα 1.3. Μεταβολή του ύψους του παλμού με την εφαρμοσμένη τάση σ' ένα θάλαμο ιονισμού ή απαριθμητή [Friedlander et al, 1964].

γ. Αναλογικοί Απαριθμητές.

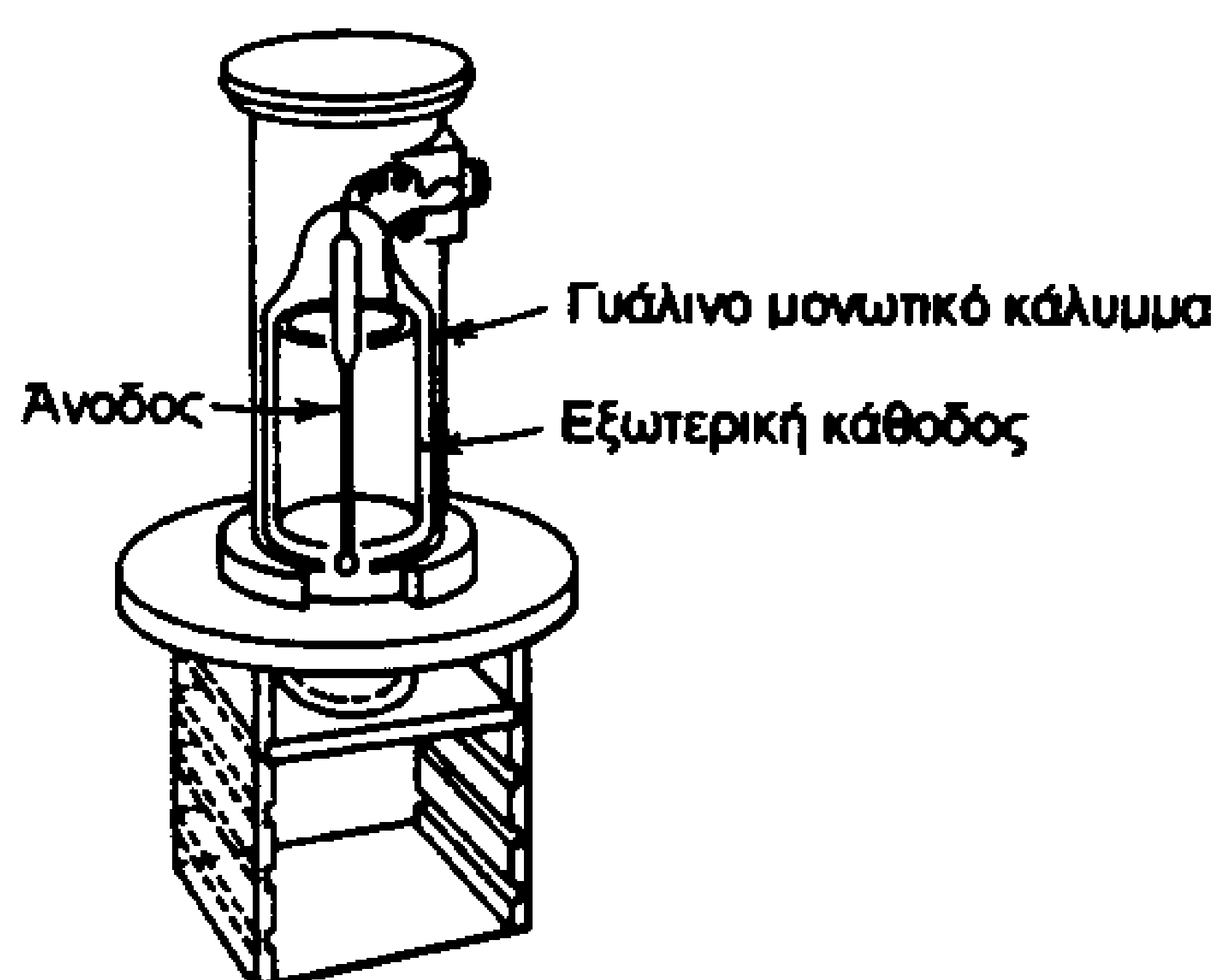
Όταν στο θάλαμο ιονισμού η τάση αυξάνεται πέρα από το V_2 (Σχήμα 1.3.), το ρεύμα αυξάνεται επίσης, επειδή τα ηλεκτρόνια που κινούνται διαμέσου του υψηλότερου ηλεκτρικού πεδίου αποκτούν αρκετή ενέργεια για να προκαλέσουν δευτερογενή ιονισμό. Έτσι, ο αρχικός ιονισμός πολλαπλασιάζεται και λαμβάνεται ένας μεγαλύτερος παλμός.

Στην περιοχή μεταξύ V_2 και V_3 , το ύψος του παλμού αυξάνεται με την εφαρμοζόμενη τάση, και είναι ανάλογο προς τον αρχικό ιονισμό. Σημειώνουμε πάντως ότι η ταχύτητα απαρίθμησης δεν εξαρτάται από την τάση στην αναλογική περιοχή (V_2 έως V_3). Συνεπώς, μπορούμε να έχουμε μια σταθερή περιοχή τάσης λειτουργίας (plateau) για τα σωματίδια άλφα, που παράγουν μεγάλο αριθμό πρωτογενών ιόντων. Με τις ίδιες συνθήκες δεν μπορούμε να παρατηρήσουμε τα

σωματίδια βήτα, που παράγουν 100 φορές λιγότερα ιόντα από τα σωματίδια άλφα. Σε μια μεγαλύτερη τάση, όπου ο παράγοντας πολλαπλασιασμού είναι μεγαλύτερος, μπορούν να απαριθμηθούν τόσο τα σωματίδια άλφα, όσο και τα βήτα.

Ο ανιχνευτής Geiger-Müller (Σχήμα 1.4.) είναι το πιο απλό όργανο ανίχνευσης πυρηνικών ακτινοβολιών. Ο πιο συνηθισμένος τύπος είναι ο τύπος του παραθύρου. Η μορφή του είναι κυλινδρική. Στην ουσία ο ανιχνευτής Geiger-Müller είναι ένας τύπος θαλάμου ιονισμού του οποίου τα τοιχώματα είναι μεταλλικά και αποτελούν το ένα ηλεκτρόδιο (εξωτερικό) αφού αυτά συνδέονται με τον αρνητικό πόλο μιας πηγής.

Στο εσωτερικό του σωλήνα υπάρχει λεπτό μεταλλικό σύρμα που διέρχεται από την μονωμένη βάση του κυλίνδρου (κατασκευασμένη από βακελίτη ή πισσεΐνη) και συνδέεται με τον θετικό πόλο της γεννήτριας. Η άλλη βάση είναι το παράθυρο του ανιχνευτή κατασκευασμένη από λεπτό φύλλο βηρυλλίου, χρυσού ή αλουμινίου (υλικά με μικρό συντελεστή απορρόφησης για τις ακτινοβολίες που χρησιμοποιούνται) έτσι ώστε να επιτρέπουν με ευκολία τη διέλευση των ακτινοβολιών μέσα στον ευαίσθητο όγκο του ανιχνευτή. Από το πάχος του παραθύρου εξαρτάται το είδος των σωματιδίων που θα ανιχνεύσει ο ανιχνευτής. Το εσωτερικό του κυλίνδρου πληρώνεται με διάφορα αέρια π.χ. Ne, Ar, αλογόνο ή μίγμα αερίων.



Σχήμα 1.4. Σχηματικό διάγραμμα ενός απαριθμητή Geiger και σύστημα τοποθέτησης δείγματος [R. Pescok et al, 1980].

Για την ανίχνευση της ακτινοβολίας σωματιδίων εφαρμόζεται μια διαφορά δυναμικού μεταξύ του λεπτού σύρματος και του εξωτερικού περιβλήματος της τάξης μερικών χιλιάδων Volts/cm (60.000 Volts/cm). Όταν ένα σωματίδιο α ή β ή φωτόνια γ περάσει μέσα από το παράθυρο τότε προκαλείται ιονισμός των ατόμων του αερίου με ταυτόχρονη παραγωγή θετικών ιόντων και ηλεκτρονίων. Τα παραγόμενα e^- επιταχύνονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου και καθώς κινούνται προς το θετικό ηλεκτρόδιο προκαλούν αλληπάλληλους ιονισμούς μέχρι να απορροφηθούν από το σύρμα (φαινόμενο χιονοστιβάδας). Τα θετικά ιόντα αντίστοιχα κινούνται προς τον αρνητικό πόλο (το εξωτερικό περίβλημα). Με τον τρόπο αυτό κάθε φορά που ένα σωματίδιο εισχωρεί στο εσωτερικό του ανιχνευτή παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα (παλμός) που θέτει σε λειτουργία έναν απαριθμητή έτσι ώστε σε κάθε σωματίδιο να αντιστοιχεί μια απαρίθμηση. Το ύψος του παλμού εξαρτάται από την τάση που

εφαρμόζεται και όχι από το είδος και την ενέργεια του σωματιδίου που ανιχνεύει. Έτσι ο ανιχνευτής Geiger ανιχνεύει όλα τα φορτισμένα σωμάτια π.χ., α, β, κλπ χωρίς όμως να μπορεί να κάνει διάκριση ως προς το είδος ή την ενέργεια.

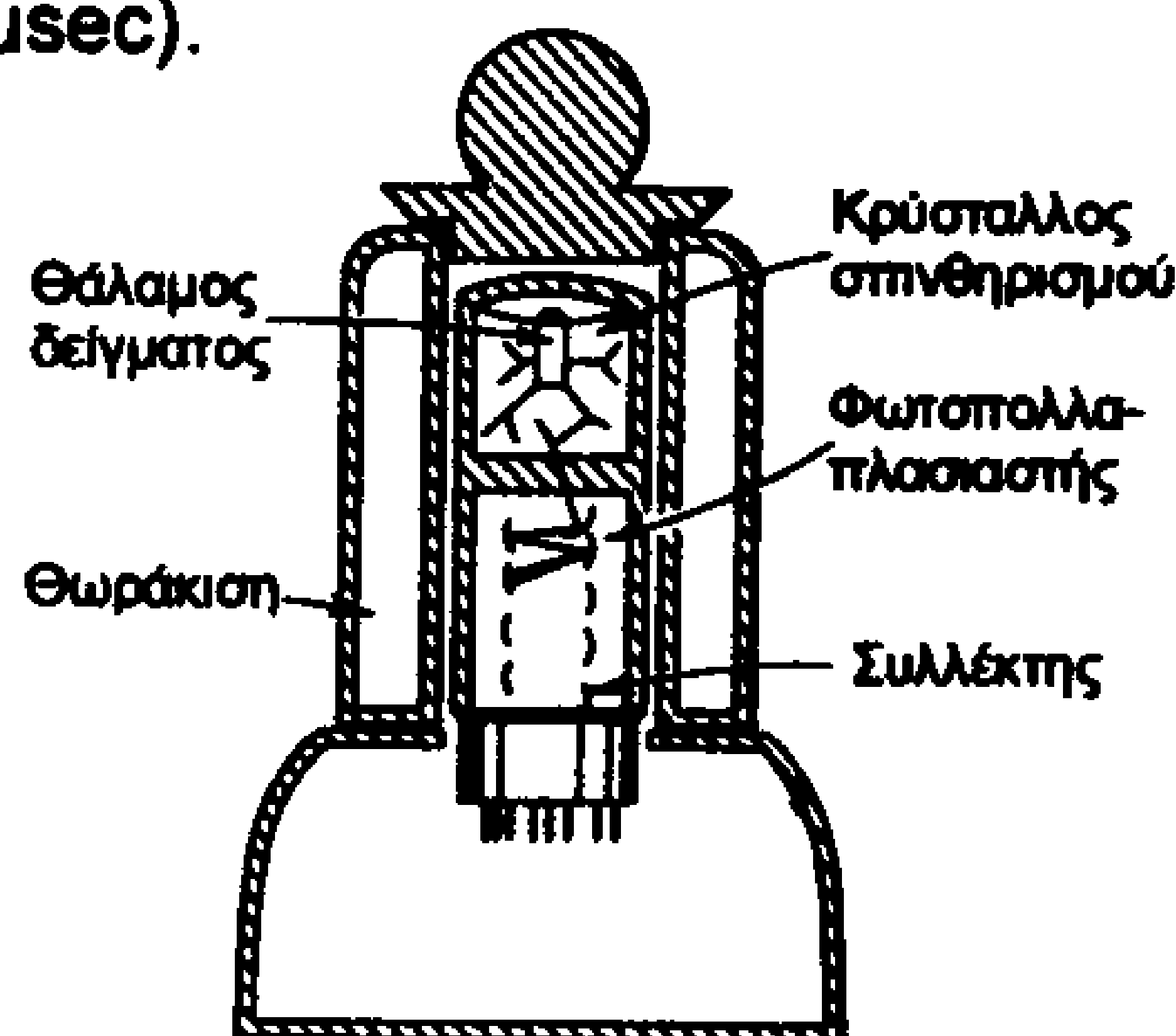
Η διαδικασία ανίχνευσης είναι σχετικά απλή:

Θέτουμε το ραδιενεργό παρασκεύασμα μπροστά από τα παράθυρο του ανιχνευτή και εφαρμόζουμε διαφορά δυναμικού μεταξύ του σύρματος και του περιβλήματος. Από κάποια στιγμή της τάσης κι έπειτα οι παλμοί που παράγονται έχουν αρκετό ύψος και είναι μετρήσιμοι με τον απαριθμητή. Έτσι μπορούμε να έχουμε το πλήθος των παλμών ανά μονάδα χρόνου (κρούσεις ανά λεπτό).

δ. Απαριθμητές σπινθηρισμού

Σε αυτό το είδος των μετρητών η προσπίπτουσα ακτινοβολία προκαλεί διέγερση σε κρυσταλλικά υλικά ή οργανικά μόρια. Η επαναφορά στη θεμελιώδη κατάσταση συνοδεύεται από εκπομπή φωτονίων στην περιοχή του ορατού (φωταύγεια). Έτσι εάν τοποθετήσουμε μια οθόνη επικαλυμμένη με ZnS σε μικρή απόσταση από μια ελάχιστη ποσότητα ραδιενεργού ουσίας θα παρατηρήσουμε με τη βοήθεια μεγεθυντικού φακού αλληλοδιαδεχόμενα φωτεινά εφήμερα σημεία. Κάθε σπινθηρισμός αντιστοιχεί σ' ένα σωματίδιο. Η καταμέτρηση των σπινθηρισμών οδηγεί στον προσδιορισμό του αριθμού των εκπεμπόμενων σωματιδίων ανά μονάδα χρόνου, δηλαδή της ραδιενέργειας.

Για την απαρίθμηση β σωματιδίων χρησιμοποιούνται κρύσταλλοι ανθρακενίου ή στιλβενίου που εκπέμπουν φωτόνια που ανιχνεύονται από φωτοπολλαπλασιαστή. Για τη μέτρηση ακτίνων γ χρησιμοποιούνται κρύσταλλοι ιωδιούχου νατρίου, ενεργοποιημένοι με 1% περίπου ιωδιούχου θαλλίου, οι οποίοι όμως λόγω υγροσκοπικότητας πρέπει να προστατεύονται από την υγρασία. Ένας κοινός απαριθμητής σπινθηρισμού φαίνεται στο Σχήμα 1.5. Οι απαριθμητές σπινθηρισμού έχουν πολύ μεγάλες ικανότητες απαρίθμησης και πολύ μικρούς νεκρούς χρόνους (μικρότερους από 0,25μsec).

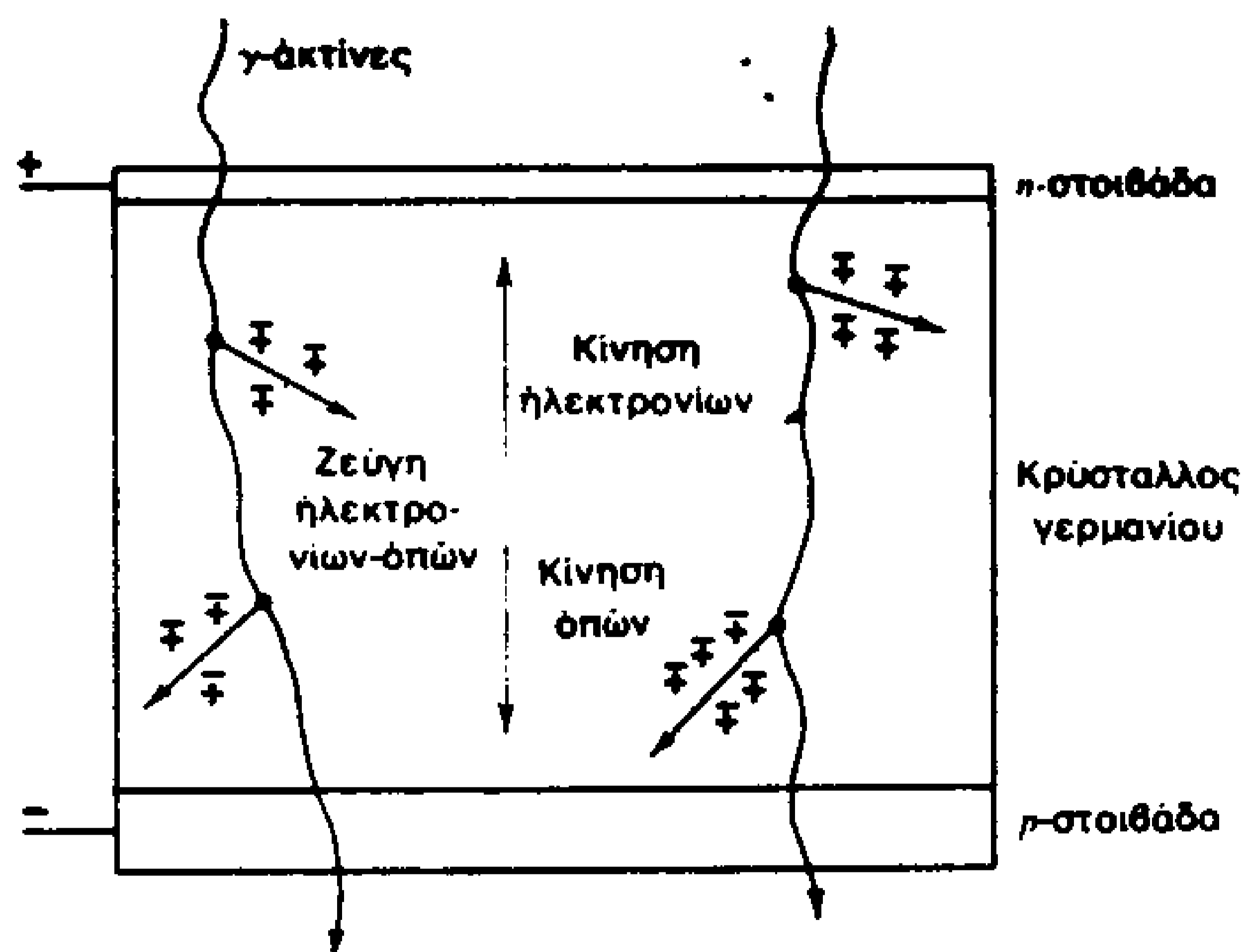


Σχήμα 1.5. Σχηματικό διάγραμμα ενός απαριθμητή σπινθηρισμού και βοηθητικές συσκευές.

Ένα άλλο πολύ βασικό χαρακτηριστικό των απαριθμητών σπινθηρισμού είναι ότι το ύψος των παλμών είναι ανάλογο προς την ενέργεια των αρχικών σωματιδίων.

ε. Απαριθμητές Ημιαγωγών

Ένα άλλος είδος απαριθμητών που χρησιμοποιείται σήμερα ευρέως για την ανίχνευση ακτίνων α , β ή γ είναι οι απαριθμητές στερεής κατάστασης γερμανίου (Ge), γερμανίου-λιθίου (Ge-Li), πυριτίου-λιθίου (Si-Li). Στην ουσία οι απαριθμητές αυτοί είναι δίοδοι με κατάλληλα διαμορφωμένο ημιαγωγό Γερμανίου ή Πυριτίου. Ένας τέτοιος κρύσταλλος λειτουργεί σαν ένας σωλήνας ιονισμού. Μια ακτίνα γάμα διερχόμενη μέσα από τον κρύσταλλο δημιουργεί ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών που μπορούν να συλλεχθούν σαν παλμοί ρεύματος όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6.



Σχήμα 1.6. Σχηματική διατομή ενός ανιχνευτή γερμανίου με πρόσμειξη λίθιο. Τα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών σχηματίζονται από τις ιονικές συγκρούσεις στην κεντρική περιοχή του λιθίου. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές συλλέγονται από τις εξωτερικές στοιβάδες.

Οι οπές οδεύουν προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο ενώ τα e^- προς το θετικό ηλεκτρόδιο. Ο παλμός στην έξοδο είναι ανάλογος της ενέργειας του σωματιδίου. Οι απαριθμητές αυτοί έχουν μεγάλη διακριτική ικανότητα έναντι των απαριθμητών σπινθηρισμού. Η ευαισθησία που επιτυγχάνεται είναι μεγάλη, επειδή κάθε ζεύγος ηλεκτρονίου – οπής χρειάζεται ενέργεια μόνο $2,9eV$. Οι ανιχνευτές αυτοί χρησιμοποιούνται ευρέως στις ακτίνες γ και στη φασματομετρία ακτίνων X .

1.4. Ραδιενεργός διάσπαση ή ραδιενεργός παρακμή

Εάν θεωρήσουμε ορισμένο πλήθος ομοειδών ραδιενεργών πυρήνων θα παρατηρήσουμε ότι στη μονάδα του χρόνου διασπάται σταθερό ποσοστό για κάθε είδος ατόμου και έτσι ο αριθμός των πυρήνων του μητρικού στοιχείου ελαττώνεται. Το φαινόμενο αυτό καλείται ραδιενεργός παρακμή.

Η ταχύτητα διάσπασης είναι ανάλογη προς τον αριθμό N των ραδιενεργών ατόμων σε μια δεδομένη στιγμή

$$\text{Ταχύτητα} = \lambda N$$

όπου λ είναι μια σταθερά αναλογίας ή σταθερά ταχύτητας, που ονομάζεται **σταθερά διάσπασης**.

Η ραδιενεργός διάσπαση είναι μια διεργασία πρώτης τάξης επειδή η ταχύτητα εξαρτάται από την συγκέντρωση ενός μόνο χημικού είδους.

Ας θεωρήσουμε την αντίδραση ραδιενεργούς διάσπασης



όπου M: μητρικός πυρήνας, και Θ : θυγατρικός πυρήνας.

Έστω επίσης ότι ο αριθμός των μητρικών πυρήνων κατά τη χρονική στιγμή t είναι N , ενώ κατά τη χρονική στιγμή $t + \Delta t$ (δηλαδή μετά παρέλευση χρόνου Δt) είναι $N - \Delta N$. Τότε η ταχύτητα διάσπασης, η ταχύτητα δηλαδή μεταβολής της συγκέντρωσης των μητρικών πυρήνων εκφράζεται με τη σχέση:

$$v = -\frac{\Delta N}{\Delta t} = \lambda N \quad \text{ή}$$

$$-\frac{\Delta N}{N} = \lambda \Delta t \quad (\text{ή } -\frac{dN}{dt} = \lambda dt)$$

η οποία με ολοκλήρωση δίνει:

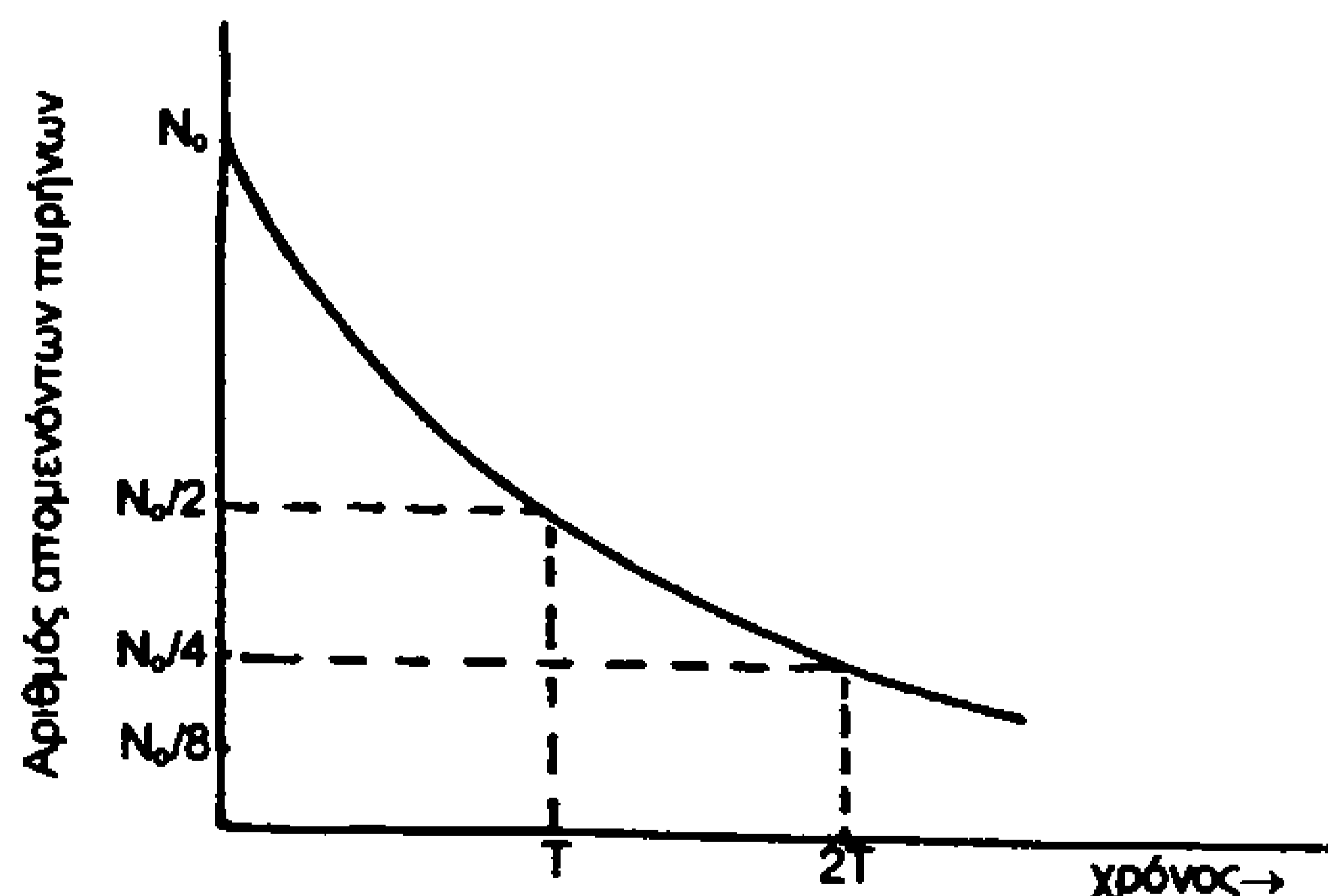
$$\ln \frac{N_0}{N} = \lambda t$$

Το (-) ετέθη, διότι καθώς ο χρόνος αυξάνεται έχουμε μείωση του αριθμού των πυρήνων. Η παραπάνω σχέση γράφεται σε μια πιο χρήσιμη μορφή:

$N = N_0 e^{-\lambda t}$	Νόμος των ραδιενεργών μετατροπών
$N = N_0 10^{-\lambda t / 2,303}$	

N_0 είναι ο αρχικός αριθμός των πυρήνων (για $t=0$) και

N είναι ο αριθμός των πυρήνων σε χρόνο t .



Σχήμα 1.7. Γραφική παράσταση του νόμου των ραδιενεργών μετατροπών.

Για κάθε ραδιενεργό στοιχείο υπάρχει ορισμένο χρονικό διάστημα που μετά την παρέλευσή του, μια αρχική ποσότητα ομοειδών ραδιενεργών πυρήνων ελαττώνεται στο μισό.

Ο χρόνος T , που απαιτείται για να διασπασθεί το μισό από τους πυρήνες μιας ραδιενεργούς ποσότητας ενός στοιχείου, καλείται **χρόνος υποδιπλασιασμού** του ραδιενεργού στοιχείου ή ημιζωή. Σε $t=t_{1/2}$ $N/N_0=1/2$. Συνεπώς από την εξίσωση του Νόμου της Ραδιενεργού παρακμής έχουμε: $\ln 2 = \lambda t^{1/2}$ ή $t_{1/2} = T = 0,693/\lambda$.

Σύμφωνα με τον παραπάνω ορισμό, μετά από χρόνο kT , θα έχει απομείνει το $(1/2)^k$ των αρχικών πυρήνων, ενώ οι υπόλοιποι θα έχουν μεταστοιχειωθεί.

Ο χρόνος υποδιπλασιασμού χαρακτηρίζει μονοσήμαντα κάθε ραδιενεργό στοιχείο.

Το αντίστροφο της σταθεράς διασπάσεως, $1/\lambda$, καλείται **χρόνος μέσης ζωής** του ραδιενεργού στοιχείου, τ , και πρακτικά δηλώνει πόσο χρόνο έχει πιθανότητα να ζήσει ένας ραδιενεργός πυρήνας.

$$\text{Ισχύει ότι: } \tau = 1/\lambda, T = 0,693\tau$$

Η βασική μονάδα της ραδιενέργειας είναι το **1 curie**, που ορίζεται ως η ποσότητα του νουκλεϊδίου το οποίο παράγει $3,7 \cdot 10^{10}$ διασπάσεις/δευτερόλεπτο. Για παράδειγμα $0,224\text{mg } C^{14}$ είναι 1mc (millicurie) επειδή παράγουν $3,7 \cdot 10^7$ διασπάσεις/δευτερόλεπτο.

Το βάρος 1 curie εξαρτάται από τον χρόνο ημιζωής και από το ατομικό ή μοριακό βάρος.

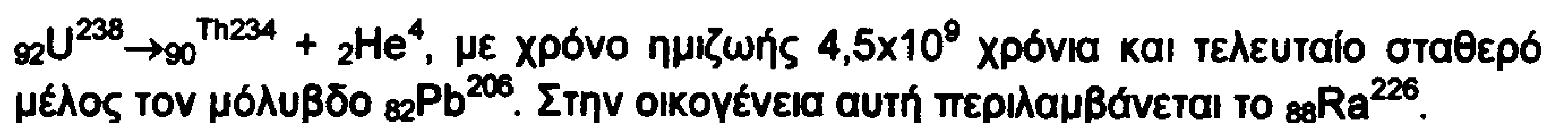
Σε πολλές περιπτώσεις είναι χρήσιμος ο όρος ειδική ραδιενέργεια, που εκφράζει τη ραδιενέργεια ανά g δείγματος ή ανά g ενός ορισμένου στοιχείου στο δείγμα.

1.5. Αλυσίδες ραδιενεργών διασπάσεων—Ραδιενεργείς οικογένειες.

Η διάσπαση των βαριών ραδιενεργών στοιχείων γίνεται με τη μορφή αλυσιδωτών αντιδράσεων έτσι ώστε κάθε πυρήνας να προκύπτει από έναν προηγούμενο και να μεταστοιχειώνεται σε έναν επόμενο, μέχρι να προκύψει σταθερός πυρήνας. Τα διάφορα ραδιενεργά ισότοπα ομαδοποιούνται σε τρεις οικογένειες (τρεις σειρές). Σε κάθε μια διακρίνεται ο αρχικός μητρικός πυρήνας και ο τελικός μη ραδιενεργός θυγατρικός. Τα σωματίδια που εκπέμπονται σε κάθε αλυσωτή αντίδραση δεν είναι τα ίδια για όλα τα μέλη της οικογένειας.

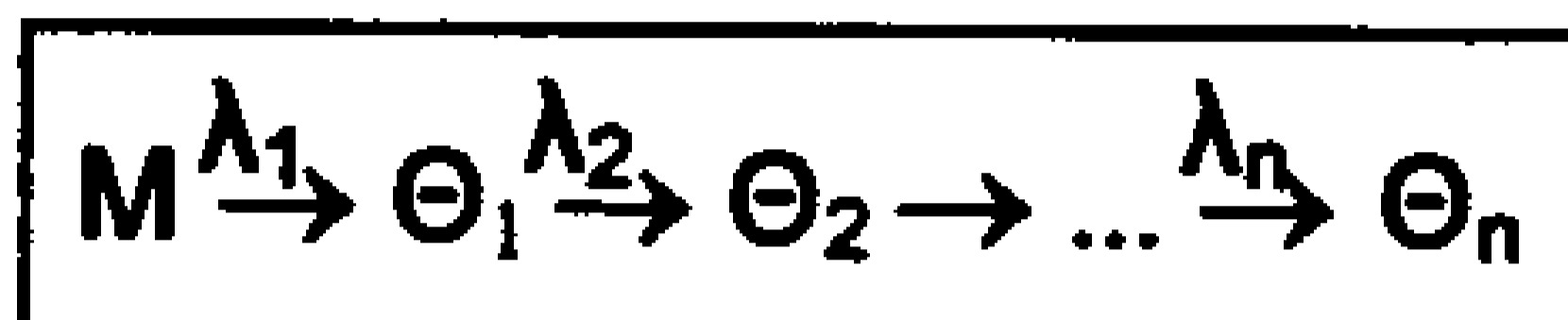
Διακρίνονται:

- η οικογένεια του ουρανίου με αρχικό μητρικό πυρήνα το ${}_{92}\text{U}^{238}$ (που είναι α-ραδιενεργό):



- η οικογένεια του ακτινίου με αρχικό μητρικό πυρήνα το ουράνιο ${}_{92}\text{U}^{235}$ και τελευταίο μη ραδιενεργό πυρήνα τον μόλυβδο ${}_{82}\text{Pb}^{207}$. Η ονομασία οφείλεται στο ότι το περισσότερο μακρόβιο μέλος είναι το ισότοπο του ακτινίου.
- η οικογένεια του θορίου. Πρώτο μέλος είναι το θόριο ${}_{90}\text{Th}^{232}$ και τελευταίο ο ${}_{82}\text{Pb}^{208}$ (με χρόνο ημιζωής 14×10^9 χρόνια)
- η οικογένεια του νεπτουνίου, με πρώτο μέλος το πλουτώνιο ${}_{94}\text{Pu}^{241}$ που είναι β-ραδιενεργό και τελευταίο μέλος το ${}_{83}\text{Bi}^{209}$. Η ονομασία οφείλεται στο μακρόβιο νεπτούνιο.

Ας θεωρήσουμε την αλυσιδωτή ραδιενεργό διάσπαση:



- όπου
- M: μητρικό ραδιενεργό ισότοπο
 - $\Theta_1, \Theta_2, \dots$: θυγατρικό ραδιενεργό ισότοπο
 - Θ_n : σταθερό ισότοπο και
 - $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$: σταθερές για τις αντίστοιχες διασπάσεις

Η μεταβολή της συγκέντρωσης του θυγατρικού Θ_1 ανά μονάδα χρόνου δίνεται από τη σχέση

$$\Delta\Theta_1/\Delta t = \lambda_1 M_{(t)} - \lambda_2 \Theta_{1(t)}$$

Ο νόμος της ραδιενεργού παρακμής δίνει επίσης ότι:

$$M = M_0 e^{-\lambda_1 t}$$

Από τον συνδυασμό των δύο προηγούμενων εξισώσεων και μετά από ολοκλήρωση προκύπτει:

$$\Theta_1/M = [\lambda_1/\lambda_2 \cdot \lambda_1] [1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot t}]$$

Ο λόγος Θ_1/M αυξάνει με την πάροδο του χρόνου και το σύστημα τείνει προς μίαν ραδιενεργό ισορροπία, στην οποία ο λόγος Θ_1/M είναι σταθερός.

Αν $\lambda_2 \gg \lambda_1$ η ισορροπία αποκαθίσταται γρήγορα.

Αν $\lambda_2 > \lambda_1$ η ισορροπία αποκαθίσταται μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα.

1.6. Τεχνητή Ραδιενέργεια

Το 1934 ο Φερμι παρατήρησε ότι η χρήση νετρονίων ως βλημάτων στην τεχνητή διάσπαση των πυρήνων έχει τα εξής πλεονεκτήματα:

- τα νετρόνια ως ηλεκτρικώς ουδέτερα δεν υφίστανται απωστικές δυνάμεις Coulomb όταν διέρχονται δια μέσου του ηλεκτρικού πεδίου που περιβάλλει τον πυρήνα του ατόμου. Ως εκ τούτου δεν χρειάζεται να έχουν μεγάλες (ενέργειες)

ταχύτητες. Σε μερικές μάλιστα περιπτώσεις η μικρή ταχύτητα (θερμικά νετρόνια) ευνοεί την ενσωμάτωσή τους στον πυρήνα.

- τα νετρόνια επειδή δεν απαιτούν μεγάλες ενέργειες (ταχύτητες) για να προκαλέσουν ιονισμό των ατόμων φθάνουν τελικά σε κάποιον πυρήνα χωρίς απώλεια ενέργειας.

Το φαινόμενο κατά το οποίο μη ραδιενεργοί πυρήνες βομβαρδιζόμενοι με σωματία-βλήματα διασπώνται και παράγονται νέοι πυρήνες καλείται πυρηνική αντίδραση. Κατά τις πυρηνικές αντιδράσεις παράγονται νέοι πυρήνες· έχουμε συνεπώς μεταστοιχείωση (τεχνητή μεταστοιχείωση). Ως σωματία-βλήματα χρησιμοποιούνται τα ${}_1\text{P}^1$, ${}_1\text{H}^2$, ${}_2\text{He}^3$, ${}_{-1}\text{e}^0$, ${}_2\text{He}^4$, κλπ. Μια πυρηνική αντίδραση εξελίσσεται συνήθως σε δύο φάσεις. Η πρώτη φάση ή όπως ονομάζεται πρωτογενής αντίδραση επιτυγχάνεται με τρεις τρόπους:

α... βομβαρδισμός και ενσωμάτωση: όταν επάνω σ' έναν πυρήνα προσπίπτει σωματίο - βλήμα, και με ενσωμάτωσή του παράγεται ένας νέος πυρήνας π.χ.



β... σύντηξη: όταν δύο ελαφροί πυρήνες ενσωματώνονται και δημιουργούν έναν βαρύτερο, π.χ.:



Η αντίδραση απαιτεί ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες ώστε οι πυρήνες να αποκτήσουν την απαραίτητη ενέργεια για την προσέγγισή τους παρά τις μεταξύ τους απώσεις.

γ... ενεργοποίηση: Συμβαίνει όταν επάνω σ' έναν μη ραδιενεργό πυρήνα προσπίπτει φωτόνιο με ενέργεια $E=h\nu$, οπότε προκύπτει ένας νέος "διεγερμένος" πυρήνας (ραδιενεργός) που έχει την ίδια σύσταση με τον αρχικό, π.χ.



Κατά τη δεύτερη φάση οι ραδιενεργοί πυρήνες που παρήχθησαν με βομβαρδισμό, σύντηξη ή ενεργοποίηση, επειδή είναι συνήθως ασταθείς, υπόκεινται σε περαιτέρω μεταστοιχείωση με

- απλή αποσύνθεση ή
- σχάση

Κατά την απλή αποσύνθεση ο πυρήνας αποβάλλει ένα σωματίδιο όπως και κατά τη φυσική μεταστοιχείωση και μεταπίπτει σ' ένα νέο σταθερό ή ραδιενεργό (πυρήνα). Το σωματίο δεν είναι τώρα υποχρεωτικά α ή β, αλλά και πρωτόνιο (${}_1\text{p}^1$), νετρόνιο (${}_0\text{n}^1$), ποζιτρόνιο (${}_{+1}\text{e}^0$), ${}_2\text{He}^3$, ${}_1\text{H}^2$, κ.ά.

π.χ.



Στην περίπτωση της σχάσης ο ασταθής πυρήνας διασπάται σε δύο μικρότερους πυρήνες με ταυτόχρονη αποβολή ορισμένου αριθμού νετρονίων

π.χ.



Σε σχάση υπόκεινται λίγοι πυρήνες μεταξύ των οποίων και οι πυρήνες του ουρανίου, του θορίου, πλουτωνίου.

Βιβλιογραφία

Α.Αλεξοπούλου, Η Φυσική των Χρωστικών και των Χρωματικών Στρωμάτων, Σημειώσεις ΤΕΙ ΑΘΗΝΑΣ 1986.

Berkleys, Φυσική, Εκδόσεις Ε.Μ.Π.

Ιωακείμογλου Ε., Η Συμβολή των Θετικών Επιστημών στην Μελέτη των Έργων Τέχνης και των Αρχαιολογικών Αντικειμένων. Μέθοδοι Χρονολόγησης, Σημειώσεις ΤΕΙ ΑΘΗΝΑΣ 1989.

Pecsok R.L., Shields L.D., Cairns T. and Mc William G.I., Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση, Εκδόσεις Πνευματικός, Β' Έκδοση, Αθήνα 1980.

Π. Πνευματικός, Στοιχεία Πυρηνικής Φυσικής, Αθήνα 1972.

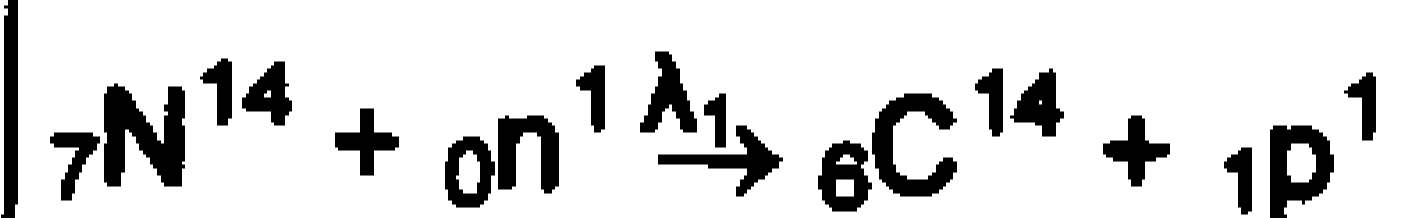
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΜΕΘΟΔΟΣ ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗΣ ΜΕ ΡΑΔΙΑΝΘΡΑΚΑ

2.1. Εισαγωγή

Το στοιχείο άνθρακας απαντάται στη φύση με τη μορφή τριών ισοτόπων ${}_6\text{C}^{12}$, ${}_6\text{C}^{13}$, ${}_6\text{C}^{14}$ που παρουσιάζουν ακριβώς τις ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Η % αναλογία των ισοτόπων αυτών είναι: ${}^{12}_6\text{C}$, 98,9%, ${}^{13}_6\text{C}$ 1,1% και ${}^{14}_6\text{C}$: $1,07 \times 10^{-10}\%$, η δε αναλογία του ${}^{14}_6\text{C}$ ως προς τον άνθρακα ${}^{12}_6\text{C}$ είναι 10^{-12} . Από τα ισότοπα αυτά ο ${}_6\text{C}^{14}$ λόγω του αυξημένου αριθμού νετρονίων είναι ραδιενεργός και διασπάται σε ${}_7\text{N}^{14}$ (που είναι σταθερός πυρήνας) παρέχοντας ακτινοβολία β. Η διάσπαση γίνεται αυθόρμητα με σταθερό ρυθμό και δεν επηρεάζεται από περιβαλλοντικές συνθήκες. Στην περίπτωση του ${}_6\text{C}^{14}$ ο αριθμός των ραδιενεργών ατόμων σ' ένα απομονωμένο δείγμα ελαττώνεται κατά 1% κάθε 83 χρόνια. Αυτό σημαίνει ότι σε 5730 χρόνια (χρόνος υποδιπλασιασμού) η συγκέντρωση των αρχικών ραδιενεργών πυρήνων μειώνεται στο μισό.

Ο σχηματισμός του ραδιενεργού ισοτόπου ${}_6\text{C}^{14}$ συμβαίνει στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας από την σύγκρουση νετρονίων της κοσμικής ακτινοβολίας με άτομα αζώτου ${}_7\text{N}^{14}$ που αποτελεί το κατ' εξοχήν ισότοπο του αζώτου.



Τα άτομα του ραδιενεργού άνθρακα που σχηματίζονται με τον τρόπο αυτό, αντιδρούν αμέσως με το οξυγόνο και δημιουργούν μόρια "βαρέως" διοξειδίου του άνθρακα, που συμπεριφέρονται ακριβώς το ίδιο με τα μη ραδιενεργά μόριο CO_2 . Έτσι, τα ραδιενεργά άτομα ${}_6\text{C}^{14}$ εισάγονται στους φυτικούς οργανισμούς με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, και στη συνέχεια στους ζωικούς (στα ζώα και τον άνθρωπο) μέσω της τροφής. Οι ζωντανοί οργανισμοί, σε συνεχή επικοινωνία με το περιβάλλον αφομοιώνουν ${}^{14}_6\text{C}$ σε αναλογία ενός ατόμου ${}^{14}_6\text{C}$ για κάθε περίπου 10^{12} άτομα σταθερού άνθρακα. Εξ άλλου, το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας διαλύεται στα νερά των ωκεανών και λιμνών, έτσι ώστε και ο θαλάσσιος κόσμος να περιέχει τελικά ραδιενεργό άνθρακα. Το σύνολο της ατμόσφαιρας, της βιόσφαιρας (φυτικοί και ζωικοί οργανισμοί) και των ωκεανών αποτελεί την "δεξαμενή ανταλλαγής άνθρακα", όπως ονομάζεται. Όποια διαδρομή και να ακολουθηθεί ο C^{14} από την ατμόσφαιρα στην δεξαμενή ανταλλαγής τελικά το μεγαλύτερο μέρος του διασπάται μέσα σε θαλάσσια ή ηπειρωτικά ιζήματα.

2.2. Κατανομή ραδιάνθρακα στη φύση.

Η συνολική ποσότητα του ${}^{14}_6\text{C}$ στην ατμόσφαιρα είναι μόνο 950Kg, ενώ υπολογίζεται ότι θα έπρεπε να είναι περίπου 80 φορές πιο μεγάλη σύμφωνα με τις τιμές του ρυθμού παραγωγής και διάσπασής του. Η διαφορά οφείλεται στη συνεχή

ανταλλαγή διοξειδίου του άνθρακα μεταξύ της ατμόσφαιρας, της βιόσφαιρας και του νερού της επιφάνειας της γης.

Η αναλογία των συγκεντρώσεων του ραδιενεργού ως προς την μη ραδιενεργό άνθρακα στο σύνολο της δεξαμενής ανταλλαγής άνθρακα, είναι περίπου σταθερή με το χρόνο. Η αναλογία αυτή εκφράζει την κατάσταση ισορροπίας ανάμεσα στην παραγωγή ραδιάνθρακα από τις κοσμικές ακτινοβολίες και την απώλεια λόγω της διάσπασής του. Ο ${}^6\text{C}^{14}$ διασπάται σύμφωνα με το σχήμα:



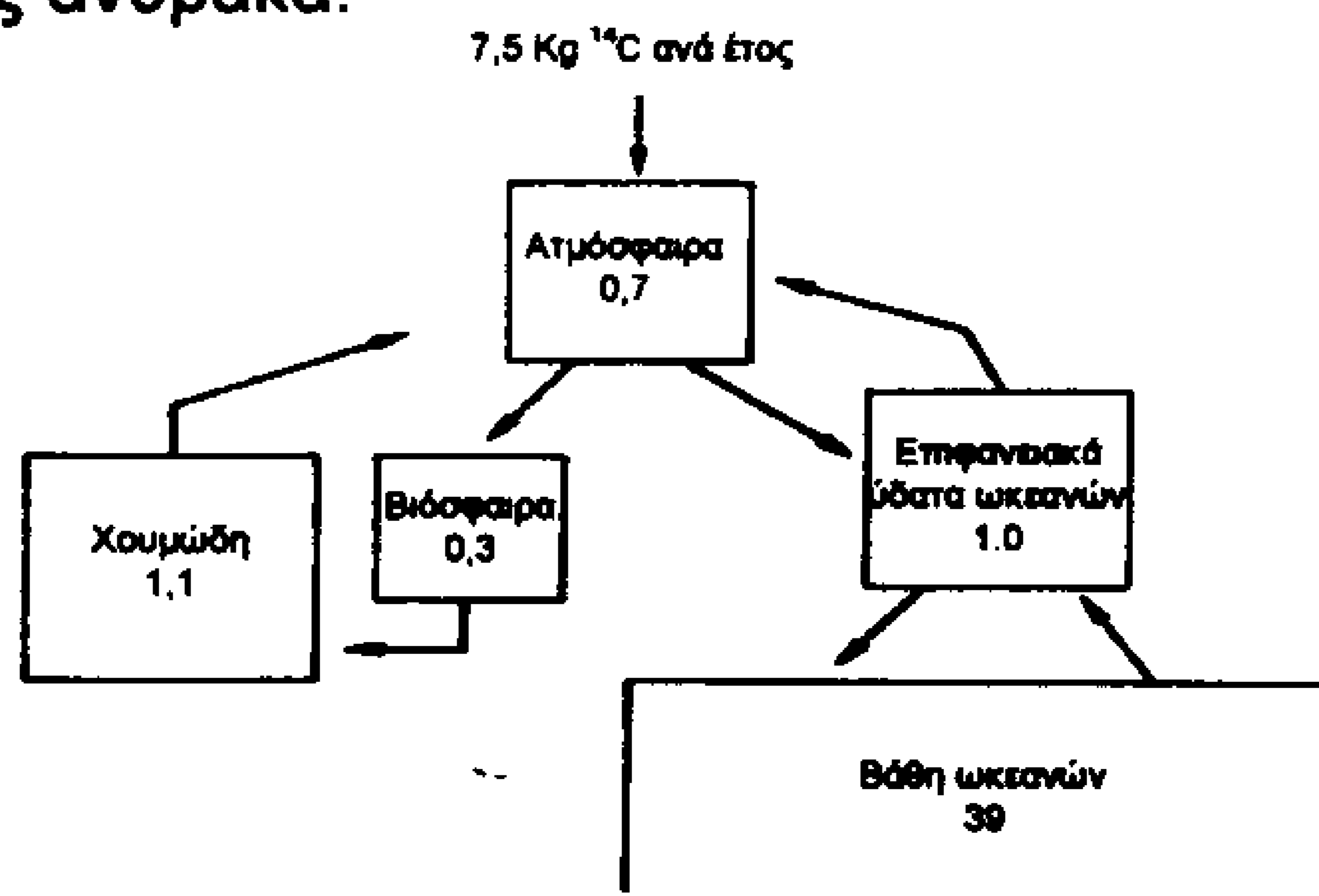
Συνεπώς επιτυγχάνεται μια ισορροπία στη συγκέντρωση του ${}^6\text{C}^{14}$ έτσι ώστε ο ρυθμός παραγωγής του να είναι ίδιος με τον ρυθμό διάσπασής του.

Εάν λ_1 , λ_2 είναι οι σταθερές της αντίδρασης σχηματισμού και διάσπασης αντίστοιχα, τότε η μεταβολή της συγκέντρωσης ${}^6\text{C}^{14}$ ανά μονάδα χρόνου ($d^{14}\text{C}/dt$) ισούται με τη διαφορά των ταχυτήτων των αντιδράσεων

$$d^{14}\text{C}/dt = u_1 - u_2$$

(όπου $u_1 = \lambda_1 [N^{14}]$ και $u_2 = \lambda_2 [C^{14}]$)

Επειδή η σταθερά ταχύτητας λ_2 της διάσπασης είναι πολύ μεγαλύτερη από τη σταθερά ταχύτητας σχηματισμού λ_1 και συγχρόνως η συγκέντρωση του C^{14} είναι πολύ μικρή, ενώ η συγκέντρωση του N^{14} μεγάλη, έχουμε σε κάθε χρονική στιγμή $u_1 = u_2$. (Γιατί όσα ραδιοάτομα C^{14} σχηματίζονται, διασπώνται αμέσως). Δηλαδή η συγκέντρωση του ραδιενεργού άνθρακα έχει μια πολύ μικρή και συγχρόνως σταθερή τιμή. Το Σχήμα 2.1. παρουσιάζει διαγραμματικά τη συγκέντρωση του ${}^6\text{C}^{14}$ στην δεξαμενή ανταλλαγής άνθρακα.



Σχήμα 2.1. Απλοποιημένο διάγραμμα της δεξαμενής ανταλλαγής άνθρακα. Το βέλος στο επάνω μέρος αναπαριστά την παραγωγή ραδιάνθρακα στα ανώτατα στρώματα της ατμόσφαιρας από τις κοσμικές ακτίνες. Οι αριθμοί σε κάθε τετράγωνο εκφράζουν την συγκέντρωση του άνθρακα -12 σε μονάδες εκατομμυρίων τόνων (10^{12}). Τα επιφανειακά ύδατα των ωκεανών αναφέρονται σε βάθος μέχρι 100μέτρων. [M.J.Aitken, 1990]

Υπάρχουν $42 \cdot 10^{12}$ τόνοι κανονικού άνθρακα στην δεξαμενή, εκ των οποίων το 93% στα βάθη των ωκεανών, 2% στην επιφάνεια των ωκεανών, 1,6% στην ατμόσφαιρα, 0,8% στη βιόσφαιρα και 2,6% στο χώμα (χουμώδη). Η έννοια της "δεξαμενής ανταλλαγής" αναφέρεται στο ότι τα άτομα του άνθρακα μεταφέρονται από το ένα περιβάλλον στο άλλο (από την ατμόσφαιρα στη φυτική ύλη, στους ωκεανούς κλπ.) και ότι ο χρόνος παραμονής σε κάθε ένα περιβάλλον είναι μικρότερος από τον χρόνο μέσης ζωής (τ). Στην πραγματικότητα ο μέσος χρόνος παραμονής ενός ατόμου άνθρακα στην ατμόσφαιρα και στα επιφανειακά ύδατα είναι πέντε χρόνια, ενώ ο μέσος χρόνος παραμονής ενός ατόμου άνθρακα στην βιόσφαιρα και στο χώμα είναι μερικές δεκάδες χρόνια. Στα βάθη των ωκεανών όπου δεν υπάρχει καλή ανάμειξη των υδάτων ο μέσος χρόνος παραμονής ενός ατόμου άνθρακα μπορεί να φθάσει μερικές εκατοντάδες χρόνια. Έτσι, δεχόμαστε ότι η συγκέντρωση ραδιάνθρακα στην δεξαμενή ανταλλαγής παραμένει σταθερή

2.3. Αρχή της μεθόδου

Το βασικό στοιχείο πάνω στο οποίο στηρίζεται η μέθοδος χρονολόγησης με άνθρακα 14 είναι το γεγονός ότι συγκρίνεται η συγκέντρωση ραδιενεργού άνθρακα που έχει σήμερα το δείγμα, με τη συγκέντρωση που (υποτίθεται ότι) είχε την ώρα που σταμάτησε η ανταλλαγή άνθρακα.

Στα οργανικά υλικά (ή στους οργανισμούς) όταν για οποιοδήποτε λόγο σταματήσει η ανταλλαγή άνθρακα με την δεξαμενή, ακολουθεί ελάττωση της συγκέντρωσης σε ραδιοάνθρακα. Η διακοπή αυτή της ανταλλαγής ραδιοάνθρακα με το περιβάλλον σηματοδοτεί και τον χρόνο μηδέν για την μέτρηση της χρονικής περιόδου που μεσολαβεί ανάμεσα στην διακοπή της ανταλλαγής (θάνατο του οργανισμού) και τη χρονική στιγμή που γίνεται η μέτρηση.

Αξίζει να σημειωθεί ότι διακοπή της αλυσίδας του άνθρακα έχουμε και όταν σχηματίζονται μόρια κυτταρίνης που αποτελούν τον κορμό ενός δέντρου. Αυτό έχει ως συνέπεια ο χρόνος μηδέν για κάθε εσωτερικό δακτύλιο του δέντρου να είναι διαφορετικός από τον αντίστοιχο για τον εξωτερικό δακτύλιο, και αυτό συμβαίνει γιατί η ζωή ενός δέντρου διαρκεί αρκετές δεκάδες (ή ακόμα εκατοντάδες) χρόνια.

2.4. Ο Νόμος της Ραδιενεργού Παρακμής για τον Ραδιάνθρακα.

$$N = N_0 e^{-\lambda t}, \quad N = N_0 e^{-(t/8267)}$$

N : πλήθος πυρήνων μετά χρόνο t ,

N_0 : πλήθος πυρήνων τη χρονική στιγμή $t=0$

Ο μέσος χρόνος ζωής του ραδιάνθρακα (δηλαδή για πόσο χρόνο έχει πιθανότητα να "ζήσει" ένα άτομο ραδιάνθρακα) είναι 8267 χρόνια σύμφωνα με πρόσφατες μετρήσεις ή 8033 χρόνια σύμφωνα με την αρχική από τον αμερικανό

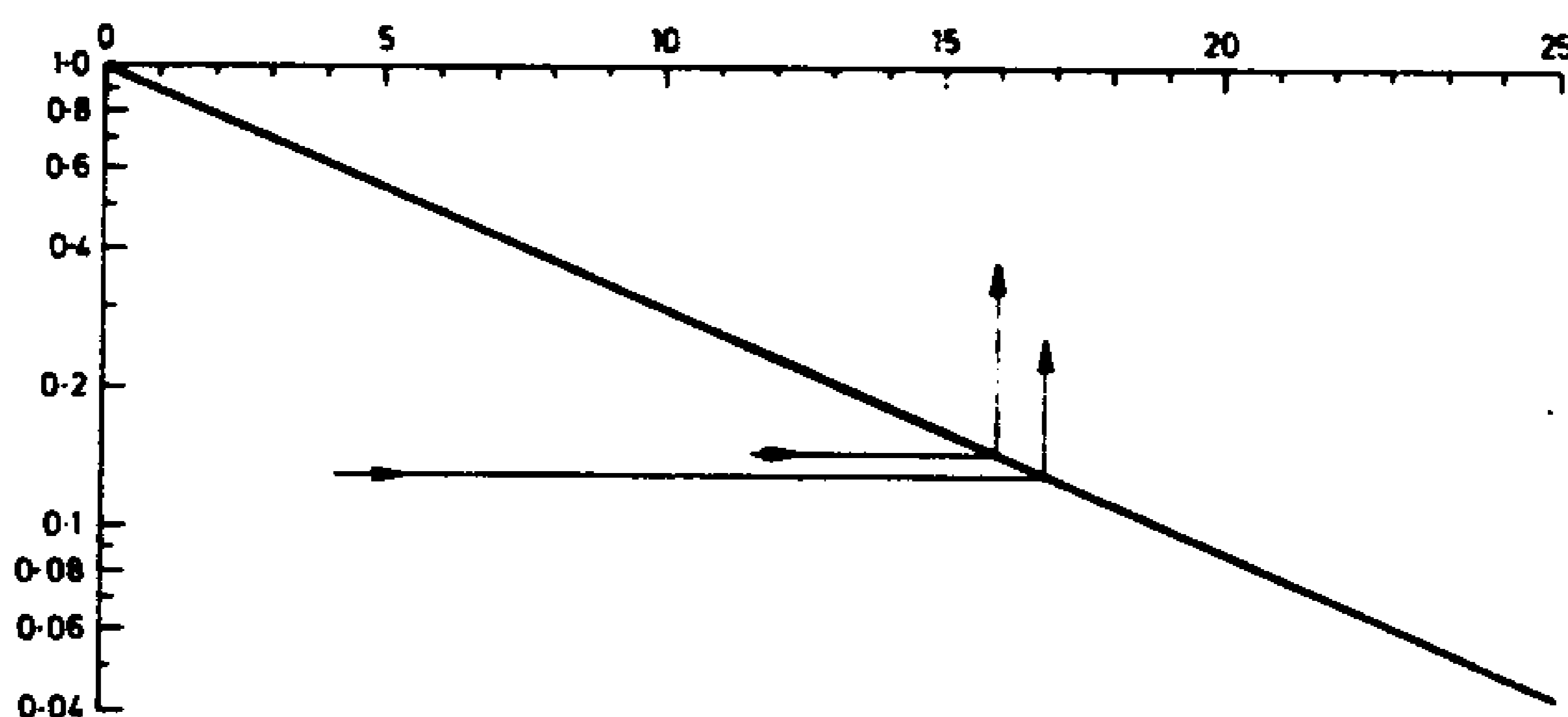
φυσικό Libby ο οποίος πρώτος ανέπτυξε την μέθοδο χρονολόγησης με ραδιοάνθρακα (το 1955) και τιμήθηκε με το βραβείο Nobel Χημείας για την εργασία του αυτή (το 1960).

Ο χρόνος ημιζωής ή υποδιπλασιασμού του ραδιάνθρακα είναι 5730 χρόνια ή αντίστοιχα 5568 (Libby 's).

Για να υπολογίσουμε την "ηλικία" ενός δείγματος με βάση τη συγκέντρωση των ραδιενεργών πυρήνων ${}^6\text{C}^{14}$ σ' ένα δείγμα, η παραπάνω εξίσωση μετατρέπεται σε λογαριθμική:

$$t = -8267 \ln(N/N_0) = -19,035 \log(N/N_0)$$

Η σχέση αυτή είναι γραμμική -αν χρησιμοποιήσουμε λογαριθμική κλίμακα (Σχήμα 2.2.) και πολύ χρήσιμη διότι από τη γραφική αυτή παράσταση προκύπτει ότι αλλαγή στη συγκέντρωση του ραδιάνθρακα κατά δεδομένο ποσοστό αντιστοιχεί σε δεδομένη χρονική περίοδο ανεξάρτητη της "ηλικίας" του δείγματος. Έτσι, εάν η μετρούμενη συγκέντρωση ραδιάνθρακα N έχει ποσοστό λάθους 1% η ηλικία του δείγματος θα έχει σφάλμα περίπου 80 χρόνια.



Σχήμα 2.2. Γραφική παράσταση της ραδιενεργού παρακμής του C^{14} σε λογαριθμική κλίμακα [M.J.Aitken, 1990].

Μετρώντας τη ραδιενέργεια του δείγματος που εξετάζουμε μπορούμε να προσδιορίσουμε το χρονικό διάστημα που μεσολάβησε από τον θάνατο του οργανισμού του υλικού του δείγματος μέχρι σήμερα (ηλικία του αντικειμένου). Η αρχική ραδιενέργεια για κάθε γραμμάριο του δείγματος είναι 15 κρούσεις ανά λεπτό. Αυτός είναι επίσης ο ρυθμός εκπομπής β σωματιδίων ή σε μονάδες ραδιενέργειας είναι 6,6 picocurie.

Έτσι τη στιγμή του θανάτου ενός ζωντανού οργανισμού μετράμε ποσότητα ραδιενέργειας που αντιστοιχεί σε 15 κρούσεις /min'g.

Ύστερα από παρέλευση χρόνου $t=T=5730$ χρόνια μετράμε $15/2=7,5$ κρούσεις /min'g και ούτω καθ' εξής.

Μετά από 40110 χρόνια ($t=7T$) θα γίνονται μόνον 7,2 μεταστοιχειώσεις την ώρα που αντιστοιχούν σε 0,05 rícosurie, ποσότητα ραδιενέργειας που είναι δύσκολο να μετρηθεί. Ο χρόνος αυτός είναι και το όριο της μεθόδου. Η ηλικία εκφράζεται σε χρόνια πριν από σήμερα (BP = before Present) δηλαδή πριν το 1950 που λαμβάνεται σαν χρονολογία αναφοράς.

2.5. Παραδοχές

Στον υπολογισμό της ηλικίας με τη μέθοδο του ραδιάνθρακα γίνονται οι παρακάτω παραδοχές:

- υπάρχει "κοσμική σταθερότητα" δηλαδή η συγκέντρωση του C^{14} στην ατμόσφαιρα σε οποιοδήποτε μέρος είναι σταθερή δια μέσου των αιώνων
- η συγκέντρωση του C^{14} είναι η ίδια για κάθε ζεύγος σημείων πάνω στην επιφάνεια της γης
- η συγκέντρωση του C^{14} είναι σταθερή στη δεξαμενή ανταλλαγής άνθρακα.

Ωστόσο οι παραδοχές αυτές δεν ισχύουν απολύτως γι' αυτό συνήθως απαιτείται η ρύθμιση του συστήματος μέτρησης με δείγματα γνωστής ηλικίας.

Ας συζητήσουμε λίγο, τώρα, τις μικρές διαφορές συγκεντρώσεων C^{14} που υπάρχουν ανάμεσα στα διάφορα μέρη της δεξαμενής ανταλλαγής, ή ανάμεσα σε διαφορετικά δείγματα, ή ανάμεσα σε διαφορετικές χρονικές περιόδους, και πως μπορούν να ξεπεραστούν τα προβλήματα που θέτουν οι διαφορές αυτές.

α. Ισοτοπική κλασμάτωση

Αν και τα φυτά προσλαμβάνουν την απαιτούμενη ποσότητα άνθρακα από την ατμόσφαιρα, η ενεργότητα του C^{14} σ' αυτά είναι κατά 3-4% μικρότερη απ' ότι στην ατμόσφαιρα (αυτό ισοδυναμεί με περίπου 240-320 χρόνια απόκλιση). Αυτό συμβαίνει γιατί στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης το ισότοπο C^{14} δεν προσλαμβάνεται το ίδιο γρήγορα (με τον ίδιο ρυθμό) όπως ο C^{12} . Υπάρχει μικρή διαφοροποίηση στον ρυθμό "απορρόφησης" του C^{14} από είδος σε είδος, έτσι ώστε να πρέπει να λαμβάνεται το φαινόμενο αυτό σοβαρά υπόψη κατά τη χρονολόγηση.

Ισοτοπική κλασμάτωση συμβαίνει επίσης κατά την μετατροπή του CO_2 σε ανθρακικά άλατα στη θάλασσα, όπου παρατηρείται εμπλουτισμός κατά 1,5%, κατά τη μετάβαση του άνθρακα από την ατμόσφαιρα στην υδατόσφαιρα. Έτσι, ανάλογα με τη διάρκεια ζωής των φυτών στη θάλασσα αυτά εμπλουτίζονται κατά 5% περισσότερο σε C^{14} στους ωκεανούς.

β. Επίδραση του γεωμαγνητικού πεδίου στη συγκέντρωση του C^{14}

Επειδή τα σωματίδια των κοσμικών ακτίνων που παράγουν τα νετρόνια, που με τη σειρά τους παράγουν τα C^{14} , είναι ηλεκτρικά φορτισμένα επηρεάζονται από την ένταση του γήινου μαγνητικού πεδίου. Έτσι, στις πολικές περιοχές που η ένταση του

μαγνητικού πεδίου είναι μικρότερη έχουμε μεγαλύτερη ροή νετρονίων επειδή εκτρέπονται λιγότερο και συνεπώς έχουμε μεγαλύτερη παραγωγή C^{14} .

Εάν επίσης κατά το παρελθόν το μαγνητικό πεδίο της γης ήταν ασθενέστερο, θα είχαμε πάλι μεγαλύτερη παραγωγή C^{14} . Ωστόσο, η μίξη του ραδιενεργού άνθρακα στην ατμόσφαιρα θεωρείται πλήρης και ταχεία, έτσι ώστε να αποκαθίσταται χωρική ισορροπία στη συγκέντρωση του C^{14} . Όμως στο σύνολο της δεξαμενής άνθρακος (ατμόσφαιρα – βιόσφαιρα – υδατόσφαιρα) μια σύντομη (χρονικά) μεταβολή του ρυθμού παραγωγής C^{14} επηρεάζει πολύ λιγότερο την συγκέντρωση του C^{14} στη δεξαμενή απ' ό,τι μια μακροχρόνια μεταβολή του ρυθμού παραγωγής C^{14} . Στην τελευταία περίπτωση απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος για να αποκατασταθεί και πάλι ισορροπία στη συγκέντρωση του C^{14} .

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό παραγωγής C^{14} κατά το παρελθόν μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του C^{14} τοπικά ή χρονικά στη δεξαμενή άνθρακα είναι:

- αντιστροφή του γήινου μαγνητικού πεδίου (η αλλαγή της διεύθυνσης περιλαμβάνει τη μείωση της έντασης στο ελάχιστο, άρα την αύξηση του ρυθμού παραγωγής C^{14} και κατά συνέπεια τον εμπλουτισμό σε C^{14}).
- η αυξομείωση της δραστηριότητας των ηλιακών κηλίδων. Αύξηση της δραστηριότητας σημαίνει αύξηση της έντασης των μαγνητικών διαπλανητικών πεδίων άρα σκέδαση των κοσμικών ακτίνων και δυσκολία προσέγγισης αυτών στη γη με συνέπεια να έχουμε μείωση της παραγωγής C^{14} .
- διάφορα πρόσφατα γεγονότα όπως:
 - η αύξηση της καύσης των αποθεμάτων λιγνιτών και πετρελαϊκών προϊόντων στα οποία η συγκέντρωση του C^{14} είναι μειωμένη λόγω ραδιενεργού διάσπασης έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της συνολικής συγκέντρωσης C^{14} στη δεξαμενή άνθρακα. Εάν υπήρχε ομοιόμορφη και γρήγορη κατανομή της συγκέντρωσης C^{14} στη δεξαμενή, η μείωση θα ήταν 0,2%. Επειδή όμως ο χρόνος αναμείξεως και κατακράτησης είναι διαφορετικός ανάμεσα στην υδατόσφαιρα (μικρά και μεγάλα βάθη), ατμόσφαιρα και βιόσφαιρα γι' αυτό το σφάλμα κατά τη χρονολόγηση είναι μεγαλύτερο, ανάλογα με την προέλευση του δείγματος.
 - Οι πυρηνικές δοκιμές, που παράγουν έναν εξαιρετικά αυξημένο αριθμό νετρονίων, οδηγούν στη δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων ραδιάνθρακα. Εάν η ανάμειξη σε όλη τη δεξαμενή άνθρακα ήταν γρήγορη και ομοιόμορφη αυτό θα οδηγούσε σε αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης C^{14} κατά μερικές ποσοστιαίες μονάδες. Όμως επειδή η "κατακράτηση" του C^{14} στην ατμόσφαιρα και τα επιφανειακά ύδατα των ωκεανών είναι μεγάλη, η συγκέντρωση του C^{14} στην ατμόσφαιρα έχει πρακτικά διπλασιασθεί σε σχέση με την προ-πυρηνική εποχή. Βέβαια το ποσοστό αυτό θα μειωθεί μελλοντικά καθώς θα διαχέεται ο C^{14} σε όλη τη δεξαμενή άνθρακος υπό την προϋπόθεση ότι θα διατηρηθούν οι ίδιοι ρυθμοί παραγωγής.

Χρήση σταθερών υλικών αναφοράς (standards) ${}_6\text{C}^{14}/{}_6\text{C}^{12}$ και ${}_6\text{C}^{13}/{}_6\text{C}^{12}$

Για τον προσδιορισμό της ηλικίας ενός δείγματος πρέπει να υπολογίσουμε το ρυθμό καταμέτρησης των βήτα σωματιδίων που εκπέμπονται από το δείγμα σε σχέση με κάποιο σταθερό υλικό αναφοράς.

Επειδή η βιομηχανική καύση καυσίμων και οι πυρηνικές δοκιμές έχουν διαταράξει τη συγκέντρωση του C^{14} στην ατμόσφαιρα είναι απαραίτητο να εκλεγεί ένα υλικό με κατά το δυνατόν σταθερή και αναλλοίωτη συγκέντρωση και αναλογία ${}^{14}\text{C}/{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ ώστε να χρησιμοποιηθεί ως αναφορά για τις μετρήσεις.

Ένα από τα πρώτα υλικά αναφοράς για τον λόγο ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$, ήταν ένα δείγμα θαλασσίου μαλακίου κρητιδικής περιόδου (64 – 136 εκατομμύρια χρόνια πριν) από τον γεωλογικό σχηματισμό PD της νότιας Καρολίνας, και αργότερα ο ασβεστόλιθος του Εθνικού Γραφείου Μέτρων και Σταθμών των ΗΠΑ (NBS).

Για τη μέτρηση του λόγου ${}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ έχουν χρησιμοποιηθεί ποικίλα ξύλα του 19^{ου} αι., αλλά αμφιβολίες για τις χημικές διαφορές των διαφόρων ειδών ξύλου δημιουργούν προβλήματα. Αντίθετα, το οξαλικό οξύ (NBS), σαν υλικό αναφοράς είναι ένα κατάλληλο υλικό.

Οι τιμές των ανωτέρω σταθερών λόγων ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ και ${}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}$, χρησιμοποιούνται για να διορθωθεί η ηλικία του αγνώστου δείγματος με τη βοήθεια ειδικών εξισώσεων.

Συγκεκριμένα το C^{13} είναι ένα σταθερό ισότοπο και βρίσκεται σε αναλογία 1:100 με το ισότοπο C^{12} . Είναι ανεπηρέαστο από την ηλικία του δείγματος και της συγκέντρωσής του και για αυτό προσφέρει μια πραγματική εκτίμηση του φαινομένου της ισοτοπικής κλασμάτωσης ως εξής:

Το αποτέλεσμα της μείωσης του ${}^{14}\text{C}$ λαμβάνεται διπλάσιο του ${}^{13}\text{C}$. Άρα από τον σημερινό καθορισμό του ${}^{13}\text{C}$ ο ${}^{14}\text{C}$ που παραμένει λαμβάνεται διπλάσιος του ${}^{13}\text{C}$ που κυμαίνεται συνήθως στο 2-5% του ${}^{14}\text{C}$ της ατμόσφαιρας. Αυτό λοιπόν το ποσό ${}^{14}\text{C}$ θα πρέπει να προστεθεί στον ${}^{14}\text{C}$ π.χ. των δένδρων, ώστε να μετρήσουμε το ποσό του ${}^{14}\text{C}$ στην ατμόσφαιρα.

2.6. Δειγματοληψία

Προετοιμασία του δείγματος

Με τη μέθοδο του C^{14} μπορούν να χρονολογηθούν όλα τα υλικά που περιέχουν άνθρακα. Η εφαρμογή της εκτείνεται από τα πιο συνηθισμένα υλικά όπως ξύλο, κάρβουνο, τύρφη, οστά, ανθρακούχα (κοχύλια, κοράλλια, ιζήματα, κλπ, μέχρι τα πιο ασυνήθιστα όπως κεραμικά, διάφορα μη ανθρακούχα υλικά που περιέχουν οργανικά εγκλείσματα, χαρτί, ύφασμα, τρίχες, δόντια, κέρατα, ελεφαντόδοντο, κελύφη αυγών και ασβεστοκονιάματα.

Για τη μέτρηση της ραδιενέργειας απαιτείται ποσότητα μερικών γραμμαρίων καθαρού άνθρακα. η ποσότητα του οργανικού υλικού που απαιτείται εξαρτάται από

το ποσό του άνθρακα που περιέχει κάθε ουσία και την ηλικία του δείγματος. Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται μερικές ενδεικτικές τιμές:

Υλικό	Ποσότητα (g) για μετρήσεις με συμβατικούς απαριθμητές	Ποσότητα (g) για μετρήσεις με μικροαπαριθμητή
Κάρβουνο	5-10	0.1-0.5
Ξύλο, ξηρό	10-20	0.5-1
Ξύλο, υγρό	40-80	1-2
Κόκαλο	100-500	10-50
Οστρακα	50-100	0,5-2
Carbonates	100-200	2-10
Τύρφη, ξηρή	50-100	1-3
Τύρφη, υγρή	100-200	3-5
Ίζημα, ξηρό	100-200	3-5
Ίζημα, υγρό	200-500	10-50

Πίνακας 2.1. Ποσότητα οργανικού υλικού που απαιτείται για την χρονολόγηση δείγματος με ραδιάνθρακα

Τα διάφορα υλικά παρουσιάζουν ορισμένες ιδιαιτερότητες ως προς την χρονολόγησή τους. Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται οι πιο σημαντικές από αυτές.

- **Ξύλο:** Το δείγμα για να είναι αξιόπιστο πρέπει να περιέχει ικανή ποσότητα κυτταρίνης, ώστε αυτή να διαχωριστεί από τα άλλα συστατικά του ξύλου που είναι η λιγνίνη και τα χουμικά οξέα που δεν δίνουν αξιόπιστα αποτελέσματα. Ωστόσο η διαδικασία (επεξεργασία) αυτή μειώνει δραστικά την λαμβανόμενη ποσότητα κυτταρίνης (μέχρι και το 1/50 της αρχικής ποσότητας του δείγματος). Όμως το πιο σοβαρό μειονέκτημα της χρονολόγησης ξύλου είναι ο συνδυασμός του χρόνου μηδέν (δηλαδή του χρόνου αποκοπής του δείγματος από την δεξαμενή ραδιάνθρακα) και του χρόνου χρήσης του υλικού.
- **Οστά:** Η ουσίες που ενδιαφέρουν την χρονολόγηση ων οστών είναι το πρωτεϊνικό μέρος της δηλαδή το κολλαγόνο και η ζελατίνη. Τα ανθρακικά συστατικά (CaCO_3) δεν ενδιαφέρουν διότι είναι δύσκολο να γίνει ο διαχωρισμός ανάμεσα στα αυθεντικά και αυτά που προστέθηκαν μεταγενέστερα κατά την παραμονή του δείγματος στο έδαφος. Η δυσκολία με το πρωτεϊνικό μέρος είναι ότι αυτό μειώνεται σημαντικά με το χρόνο (ανάλογα με το περιβάλλον ταφής) ώστε να μην

επαρκεί για χρονολόγηση. Έτσι οι ουσίες που μολύνουν το δείγμα προκαλούν πολύ σημαντικό σφάλμα στη χρονολόγηση.

- **Όστρακα:** Τα υλικά αυτά (CaCO_3) είναι πολύ δύσκολα για χρονολόγηση λόγω της συνεχούς ανταλλαγής άνθρακα με το περιβάλλον. Μια λύση είναι η διαδοχική (κατά στρώματα) διάλυση του ανθρακικού άλατος με οξέα και η χρονολόγηση κάθε διαλύματος ξεχωριστά: τα εξωτερικά στρώματα είναι εκείνα που συμμετέχουν στην ανταλλαγή άνθρακα ενώ τα εσωτερικά είναι πιο "καθαρά". Μια πιο ασφαλής μορφή δείγματος είναι ο αραγωνίτης (ανθρακικά άλατα ασβεστίου με διαφορετική κρυσταλλική δομή από τον ασβεστίτη). Ο ασβεστίτης προέρχεται από την ανακρυστάλλωση του αραγωνίτη. Έτσι εάν δεν υπάρχει στρώμα ασβεστίτη πάνω σε δείγμα από αραγωνίτη σημαίνει ότι δεν έχει συμβεί ανακρυστάλλωση, άρα δεν έχει συμβεί πρόσφατη ανταλλαγή άνθρακα με το περιβάλλον.
- **Κοιτάσματα και έδαφος:** Η συνήθης τακτική είναι να χρονολογείται ο άνθρακας που περιέχουν. Η τακτική αυτή όμως δίδει ποικίλα αποτελέσματα επειδή οι ηλικίες που υπολογίζονται είναι συνήθως νεώτερες λόγω της παρουσίας προσφάτων χουμικών οξέων. Άλλες τεχνικές εστιάζουν τη μέτρηση στο κάρβουνο που περιέχεται στο δείγμα ή τα ανθρακικά άλατα με μικρή πιθανότητα επιτυχίας ενώ άλλες στα οργανικά υπολείμματα από την πανίδα του εδάφους (οξέα ελαίων και λιπίδια).
- **Ασβεστοκονιάματα κτιρίων:** Στην περίπτωση αυτή χρονολογείται το ανθρακικό ασβέστιο που παράγεται κατά την αντίδραση $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Όσον αφορά στη χρονική απόσταση μεταξύ φυσικού σχηματισμού ενός δείγματος και αρχαιολογικής χρήσης του, τα δείγματα μπορούν να ομαδοποιηθούν ως εξής:

- κλαδιά, καρποί, δέρμα, οστά, εξωτερική δενδροδακτύλιοι παρουσιάζουν μικρή διαφορά στην ηλικία τους (<20 χρόνια) που θεωρείται αμελητέα.
- άνθρακας από βραχύβια είδη δένδρων, εξωτερικοί δακτύλιοι από μακρόβια είδη δένδρων παρουσιάζουν χρονική απόκλιση μεταξύ 20 και 100 χρόνια.
- άνθρακας από μακρόβια είδη δέντρων που πιθανά έχουν ξαναχρησιμοποιηθεί παρουσιάζουν χρονική διαφορά μεγαλύτερη από 100 χρόνια.

Κατά τη δειγματοληψία επιβάλλεται η αποφυγή κάθε επαφής του δείγματος με οποιοδήποτε υλικό οργανικής προέλευσης και η ταχεία τοποθέτηση του μέσα σε απόλυτα καθαρούς και αεροστεγείς πλαστικούς σάκους πολυαιθυλενίου, ή σε γυάλινες φιάλες, γιατί η αξιοπιστία της μέτρησης εξαρτάται από τις μολύνσεις του δείγματος και την εργαστηριακή προετοιμασία που υφίσταται πριν τη μέτρηση. Είναι άκρως απαραίτητο το δείγμα να προέρχεται από υλικό το οποίο δεν έχει έρθει πρόσφατα σ' επαφή έστω και για μικρό χρονικό διάστημα με τη δεξαμενή άνθρακα (η μεταβολή της συγκέντρωσης ραδιάνθρακα τα τελευταία χρόνια είναι από τις σπουδαιότερες πηγές σφαλμάτων).

Η συλλογή του δείγματος πρέπει να γίνεται κατά προτίμηση από περιοχή όπου η στρωματογραφία είναι αδιατάρακτη ενώ τα δείγματα που περιέχουν μεγάλο ποσοστό υγρασίας πρέπει να αφήνονται να στεγνώσουν για 2-3 ημέρες στη σκιά για την αποφυγή μικροβιακής επιμόλυνσης κατά την περίοδο αποθήκευσης.

Όλα τα δείγματα υφίστανται στο εργαστήριο ραδιοχρονολόγησης μια σειρά από φυσικές και χημικές επεξεργασίες που αποσκοπούν στην απομάκρυνση των επιμολυντικών συστατικών και στην μετατροπή του άνθρακα του δείγματος σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), μεθάνιο (CH_4) ή ακετυλένιο (C_2H_4) για την μέτρηση της ραδιενέργειας σε αναλογικό απαριθμητή. Τα διάφορα στάδια της επεξεργασίας αυτής είναι:

Χημικός καθαρισμός

Το δείγμα μετά τη δειγματοληψία καθαρίζεται από πρόσφατες ουσίες που απέκτησε κατά την παρακμή του μέσα στο έδαφος ή μέσα στο θαλάσσιο περιβάλλον. Αυτό επιτυγχάνεται με πλύσιμο με αλκαλικά διαλύματα (NaOH 2%) για την απομάκρυνση των οξέων του εδάφους ή με όξινα διαλύματα (HCl 2%) για την απομάκρυνση των ανθρακικών αλάτων εφ' όσον αυτά δεν αποτελούν μετρήσιμο μέγεθος.

Καύση

Τα οργανικά δείγματα περνάνε μέσα από σωλήνα που περιέχει μονοξείδιο του χαλκού (CuO) και καίγονται για την μετατροπή του άνθρακα σε CO_2 . Τα δείγματα που περιέχουν ανόργανο άνθρακα συνεχίζουν κατ' ευθείαν από το στάδιο καθαρισμού

Καταβύθιση

Το CO_2 που παράγεται από την καύση δεσμεύεται από διάλυμα πυκνής αμμωνίας, CaCl_2 και απιονισμένου νερού. Με τον τρόπο αυτό καθαρίζεται το CO_2 από ίχνη αερίων προσμίξεων, τα οποία πρέπει να αφαιρεθούν.

Κρυστάλλωση

Το διάλυμα της καταβύθισης θερμαίνεται σε υδατόλουτρο και υποβοηθείται έτσι ο σχηματισμός κρυστάλλων CaCO_3 .

Έκπλυση

Στο στάδιο αυτό γίνεται έκπλυση των κρυστάλλων CaCO_3 με απιονισμένο νερό.

Καθαρισμός

Κατά τον καθαρισμό αφαιρούνται από το δείγμα ηλεκτραρνητικές προσμίξεις, όπως οξυγόνο, νερό κλπ, καθώς και το ραδόνιο. Το δείγμα μετατρέπεται από CaCO_3

σε CO₂ ή CH₄ ή C₂H₄, εάν χρησιμοποιείται αναλογικός απαριθμητής για την μέτρηση της ραδιενέργειας. Εάν χρησιμοποιείται απαριθμητής σπινθηρισμού, τότε ο άνθρακας μετατρέπεται σε βενζόλιο.

Ρύθμιση της τελικής μάζας

Στο στάδιο αυτό γίνεται καθαρισμός της μάζας του δείγματος με ανενεργό διοξείδιο του άνθρακα, που προέρχεται από κοιτάσματα πετρελαίου εκατομμυρίων ετών, για την αποφυγή σφαλμάτων στη χρονολόγηση.

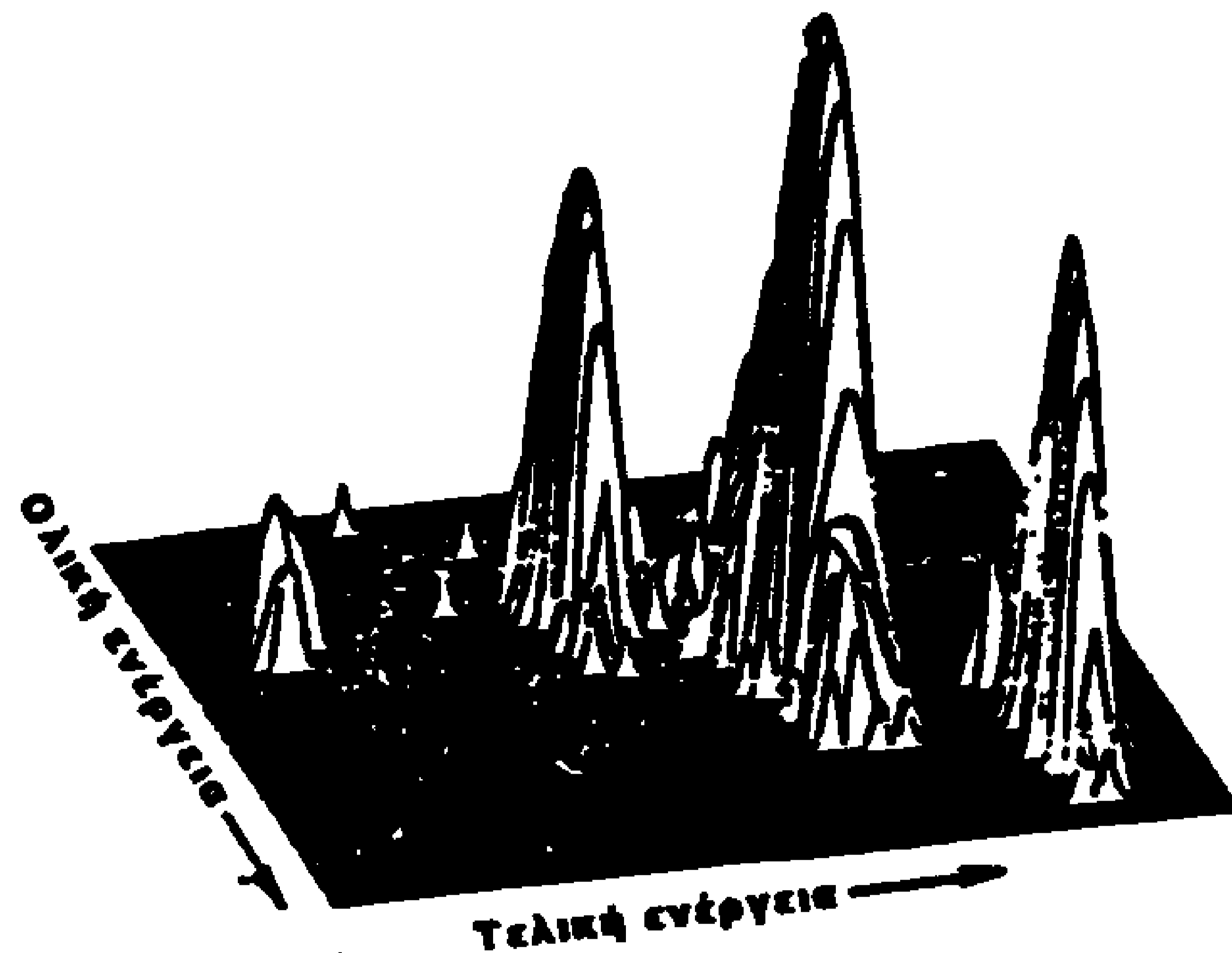
2.7. Μέτρηση

Η μέτρησή των δειγμάτων γίνεται μέσα σε αναλογικούς απαριθμητές αερίου (βλέπε παράγραφο 1.3.γ). Οι μετρητές αυτοί ανιχνεύουν τον άμεσο ιονισμό του αερίου που δημιουργείται από την επίδραση των εκπεμπόμενων σωματιδίων β από την διάσπαση των ατόμων C¹⁴ του δείγματος. Στους μετρητές β σωματιδίων για να πάρουμε εκμεταλλεύσιμες μετρήσεις (ικανή ποσότητα κτύπων δηλ. 40.000 κτύποι) για μια ποσότητα δείγματος μερικών γραμμαρίων άνθρακα με στατιστικό σφάλμα (ακρίβεια) ±0,5%, η μέτρηση απαιτεί χρονικό διάστημα περίπου μιας ημέρας, ανάλογα βέβαια και με την ηλικία του δείγματος. Ας θυμηθούμε ότι 1% των C¹⁴ σε ένα δείγμα εκπέμπει 1 β σωματίδιο ανά 80 χρόνια.

Ο προσδιορισμός του ισοτοπικού λόγου C¹⁴/C¹² ενός δείγματος οργανικής ύλης μπορεί να γίνει άμεσα και με φασματομετρία μάζας. Η τεχνική αυτή αποτελεί επανάσταση στη χρονολόγηση με άνθρακα C¹⁴. Το αρχαιολογικό δείγμα τοποθετείται στην πηγή ιόντων του επιταχυντή, όπου αρνητικά ιόντα N¹⁴, C¹², C¹³ αποσπώνται από το δείγμα. Τα ιόντα αυτά εκτός του N¹⁴ επιταχύνονται κατόπιν από τον επιταχυντή και οδηγούνται με ένα σύστημα ηλεκτρομαγνητικών φακών και μαγνητών που επιλέγουν ιόντα συγκεκριμένης ενέργειας σε ένα σύστημα από ανιχνευτές.

Τα αρνητικά ιόντα N¹⁴ δεν είναι σταθερά και έτσι, μόνο ένα ελάχιστο ποσοστό από αυτά εισέρχεται στον επιταχυντή για επιτάχυνση. Αυτό είναι πολύ βολικό στην προκειμένη περίπτωση, γιατί το άζωτο θα δημιουργούσε σοβαρό πρόβλημα.

Στο τελικό στάδιο με το σύστημα των ανιχνευτών ξεχωρίζουν τα σωματίδια ανάλογα με την ολική τους ενέργεια και ανάλογα με το φορτίο που έχουν. Έτσι μπορεί να πάρει κανείς ένα τρισδιάστατο διάγραμμα του λογαρίθμου των κρούσεων, της ολικής ενέργειας κάθε σωματιδίου και της τελικής ενέργειας μετά το διαχωρισμό των φορτίων. Ένα τέτοιο διάγραμμα σε ξύλο ηλικίας 4590 ±250 χρόνων που μετρήθηκε στο Rochester φαίνεται στο Σχήμα 2.3.



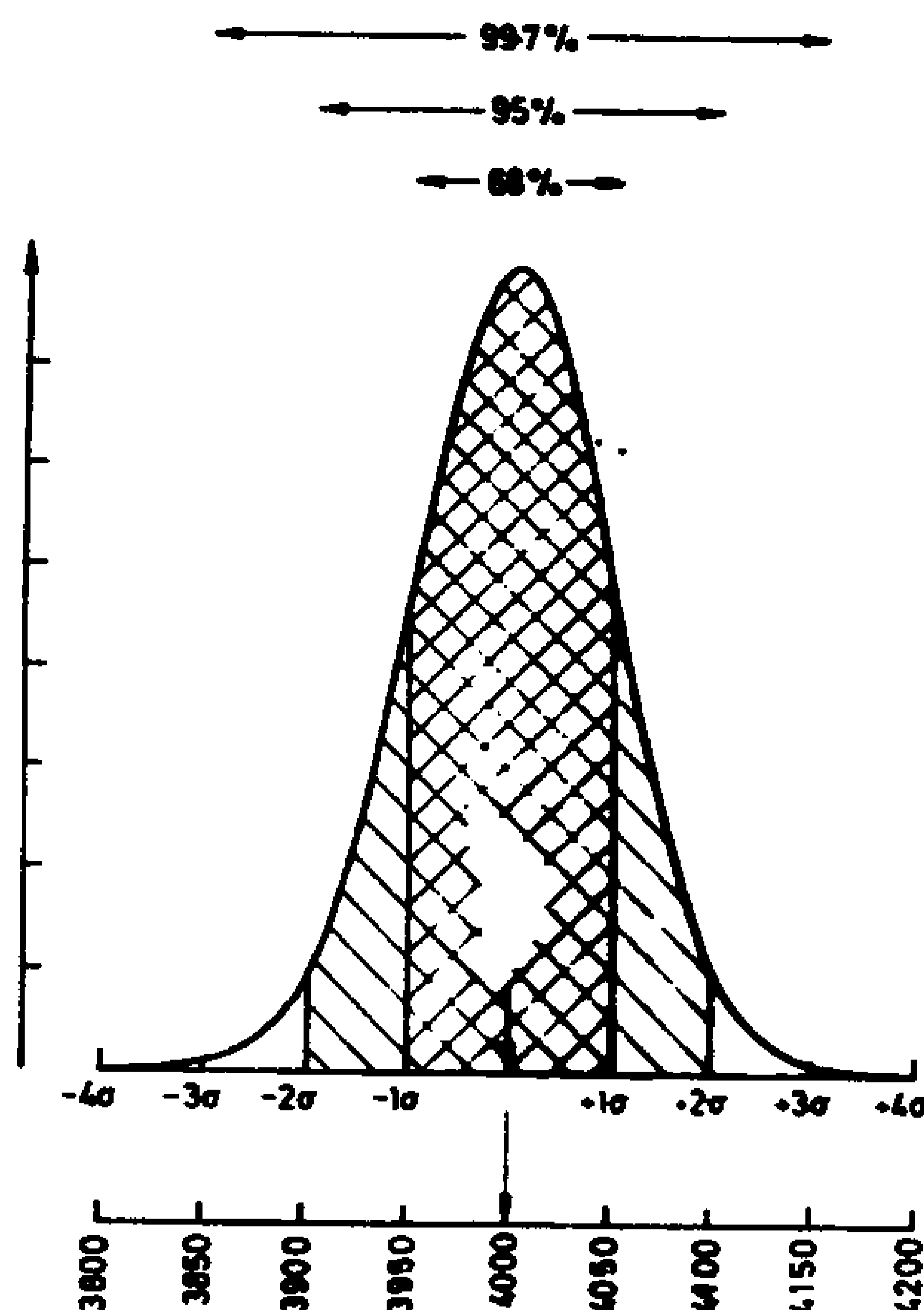
Σχήμα 2.3. Διάγραμμα της ολικής και της τελικής ενέργειας των σωματιδίων σε ξύλο ηλικίας 4590 ± 250

Ο τρόπος αυτός χρονολόγησης βιολογικών δειγμάτων με τον επιταχυντή φαίνεται να κερδίζει συνεχώς έδαφος για τον εξής κύριο λόγο. Με τη μέθοδο αυτή μετρά κανείς απευθείας τη συγκέντρωση των ατόμων του άνθρακα στο δείγμα και κατά συνέπεια το λόγο C^{14}/C^{12} αντί να περιμένει τη μεταστοιχείωση του C^{14} , για να μετρήσει την ακτινοβολία που εκπέμπει και από εκεί να προσδιορίζει τη συγκέντρωσή του. Η απευθείας αυτή μέτρηση έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί κανείς να μετρήσει πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις C^{14} και συνεπώς πολύ παλαιότερα δείγματα, δηλαδή μέχρι 70.000 ή 100.000 χρόνων, ενώ η κλασική μέθοδος δεν μπορεί, πρακτικά, να μετρήσει δείγματα παλαιότερα των 40.000 χρόνων. Επίσης το ποσό του δείγματος που απαιτείται για τη χρονολόγηση με επιταχυντή είναι της τάξης μερικών γραμμαρίων, ενώ για την κλασική μέθοδο μπορεί να φτάσει και το κιλό για μεγάλης ηλικίας δείγματα. Αυτή η τελευταία δυσκολία κάνει την κλασική μέθοδο απρόσιτη για πολύτιμα δείγματα.

1 mg C 5000 ετών περιέχει 20 εκατομμύρια άτομα C^{14} . Για να πάρουμε 10.000 μετρήσεις δηλαδή ακρίβεια 1% απαιτεί μετρήσεις 4 ετών ενώ με την φασματομετρία μάζας το ίδιο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται σε μερικές ώρες για ποσότητα δείγματος μερικών χιλιοστογραμμάρων (δυνατότητα μέτρησης περισσότερων ειδών δειγμάτων)

Υπάρχουν όμως εξειδικευμένα εργαστήρια όπου χρησιμοποιούν μετρητές β σωματιδίων με ακρίβεια $\pm 0,25\%$ δηλαδή ± 20 χρόνια στον προσδιορισμό της ηλικίας. Επί πλέον έτσι μπορούμε να έχουμε προσδιορισμό ηλικιών μεγαλύτερων από 40.000 χρόνια.

Η ταχύτητα μέτρησης για τον σύγχρονο άνθρακα είναι της τάξης των 20 κτύπων/min.



Σχήμα 2.4. Διάγραμμα που δείχνει την πιθανότητα (καμπύλη Gauss) ώστε η πραγματική ηλικία του δείγματος να διαφέρει από την μετρούμενη κατά ένα συγκεκριμένο ποσοστό που εκφράζεται με την τυπική απόκλιση, σ . Η πιθανότητα ώστε η πραγματική ηλικία να βρίσκεται μέσα σε ένα συγκεκριμένο διάστημα δίνεται από την επιφάνεια κάτω από την καμπύλη για το συγκεκριμένο διάστημα. Οι πιθανότητες ώστε η πραγματική ηλικία να βρίσκεται ανάμεσα στο $\pm 1\sigma$, $\pm 2\sigma$ και $\pm 3\sigma$ της μετρούμενης ηλικίας αναγράφονται επάνω. Η κλίμακα στο κάτω μέρος αναφέρεται σε ένα δείγμα του οποίου η μετρηθείσα ηλικία είναι 4000 ± 50 χρόνια

Σ' ένα δείγμα π.χ. 7000 ετών προσθήκη 1% νέου άνθρακα προκαλεί σφάλμα 600 ετών νεώτερο, για ένα δείγμα 34.000 ετών προσθήκη 1% νέου άνθρακα προκαλεί σφάλμα 4000 ετών νεώτερο ενώ δείγμα 50.000 ετών με προσθήκη 1% νέου άνθρακα θα μετρηθεί ως 36.000 ετών νεώτερο.

2.8. Παραδείγματα

Μερικά παραδείγματα ηλικιών που βρέθηκαν με τη μέθοδο C^{14} έχουν ως ακολούθως:

Βιβλίο του Ησαΐα	1920 ± 2000 έτη
Σπόρου Λωτού από τη Ματζουρία (γόνιμοι!)	1040 ± 200 έτη
Ξύλο από Αιγυπτιακό τάφο	4880 ± 200 έτη
Κάρβουνο από το Σουδάν	5060 ± 450 έτη
Ξύλο από παγετώνα	16400 ± 1000 έτη
Πετρέλαιο (Καλιφόρνια)	> 28000 έτη

Η μέθοδος του C¹⁴ εφαρμόσθηκε πρόσφατα στη "Σινδώνη του Τορίνο" που έχει μήκος 4.34m και πλάτος 1 μέτρο, ύστερα από εισήγηση του Βατικανού και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ύφασμα έχει κατασκευασθεί στην περίοδο 1260 - 1390 μ.Χ., και συνεπώς δεν ήταν το σάβανο που χρησιμοποιήθηκε για την ταφή του Χριστού.

Βιβλιογραφία

- Aitken M.J., Archaeological involvement of Physics, Physics Report 40C, 1978.
- Aitken M.J., Science Based Dating in Archaeology, Longman 1990.
- Berger R., Libby W.F., Radiocarbon, 1968.
- Browman D.L., Isotopic discrimination and correction factors in Radiocarbon dating, Advances in Archaeological Method and Theory 4, 1981.
- Ε.Ιωακείμογλου, Η Συμβολή των Θετικών Επιστημών στην Μελέτη των Έργων Τέχνης και των Αρχαιολογικών Αντικειμένων. Μέθοδοι Χρονολόγησης, Σημειώσεις ΤΕΙ ΑΘΗΝΑΣ 1989.
- Gillespie R., Hedges R.E.M., White N.R. The Oxford radiocarbon accelerator facility, 11th Intern. Conf. on Radiocarbon, Seattle, USA, 1983a.
- Gillespie R., Hedges R.E.M., Sample Chemistry for the Oxford high energy mass spectrometer, 11th Intern. Conf. on Radiocarbon, Seattle, USA, 1983b.
- Gillespie, R., Radiocarbon User's Handbook, Oxford University Committee for Archaeology, Distributed by Oxbow Books, 10 St Cross Roas, Oxford, UK, 1984.
- Hedges R.E.M. and Moore B.C., Enrichment of the C-14 and radiocarbon dating, Nature 276, 1978.
- Hedges R.E.M. Radiocarbon dating by accelerator mass spectrometry: some recent results and applications, Phil. Trans, Roy, Soc. Lond. A323, 1987.
- Klein J., Lerman J.C., Damon P.E. and Linich T., Radiocarbon concentration in the atmosphere: 8000 year record of variation in tree-rings, Radiocarbon 22, 1980.
- Λυριτζή Γ., Αρχαιομετρία, Εκδόσεις Καρδαμίτσα, Αθήνα 1986.
- Μανιάτης Ι., Μέθοδοι Χρονολόγησης. Ανθρωπολογικά 2, Ιούνιος 1981.
- Mook W.G. and Waterbolk H.T., Handbook for Archaeologists No 3: Radiocarbon Dating, European Science Foundation, 1 quai Lezay-Marnesia, 67000 Strasbourg, France, 65 pp. 1985.
- Mook W.G. and Steurman H.J., Physical and chemical aspects of radiocarbon dating.
- Mc Kerrell H. in Radiocarbon, Calibration and Prehistory, T. Watkins, Edinburgh University, 1975,
- Nelson D.E., Korteling r.G., Stott W.R., Carbon-14:direct detection at natural concentrations, Science198, 1977.
- Pearson G.W., κ.ά., High precision radiocarbon timescale calibration, 12th Intern, Radiocarbon conf., Trondheim, Norway, 1985.

Ralph E.K., Michael H.N. and Han M.C., Radiocarbon dates and reality, MASCA Newsletter 9, 1973.

Stuiver M., Quay P., Changes in atmospheric C-14 attributed to a variable sun., Science 207, 1980.

Taylor R.E., Radiocarbon Dating: An Archaeological Perspective, Academic Press, Orlando, Fla. 32887, 1987.

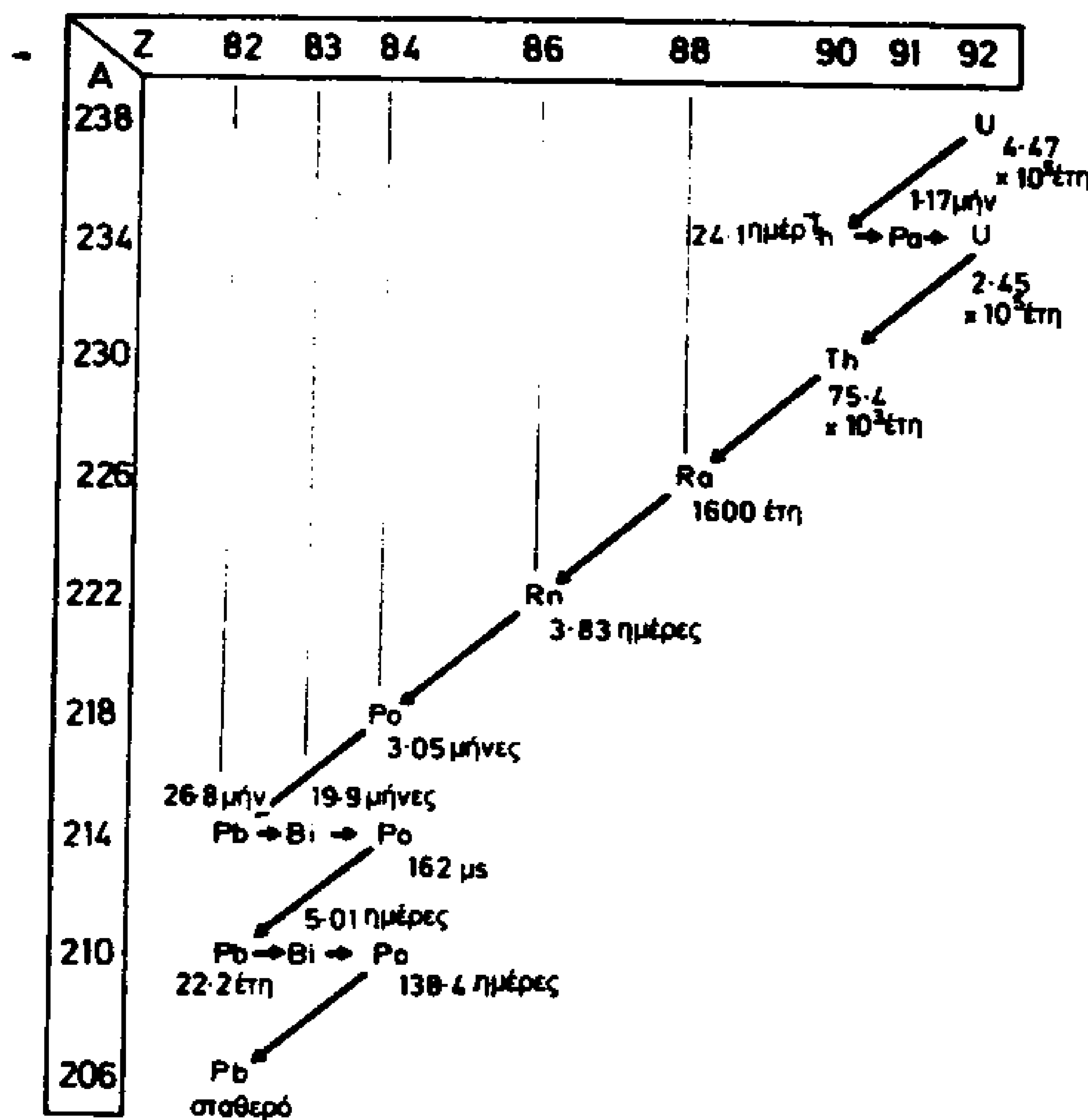
Τσιμποπούλου Βασιλική, Μέθοδος Χρονολόγησης με Άνθρακα 14, Σεμινάριο Τελειοφοίτων, 1990.

Φακορέλλης Γ., Μέθοδος Χρονολόγησης με C-14. Σημειώσεις Εργαστηρίου Φ.Ρ.Τ.ΙΙΙ, ΤΕΙ ΑΘΗΝΑΣ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΟΥΡΑΝΙΟΥ- ΘΟΡΙΟΥ

3.1. Αρχή της μεθόδου

Το φυσικό ουράνιο απαντάται στη φύση με τη μορφή δύο "μητρικών" ραδιοϊσοτόπων: U^{235} και U^{238} , που το καθένα αποτελεί μια ραδιενεργή οικογένεια. Από το U^{238} προέρχεται το U^{234} (τρίτο θυγατρικό ραδιοϊσότοπο) που ακολουθείται από το Th^{230} (Σχήμα 3.1.).



Σχήμα 3.1. Σχηματική παράσταση της μεγάλης οικογένειας του Ουρανίου -238. Τα μεγάλα βέλη δείχνουν εκπομπή σωματιδίου β ενώ τα μικρά βέλη εκπομπή σωματιδίου α.

Οι χρόνοι υποδιπλασιασμού αυτών των ισοτόπων είναι (μας ενδιαφέρουν μόνον τα μακρόβια ισότοπα):

U^{235} : 46.000 εκατομμύρια χρόνια

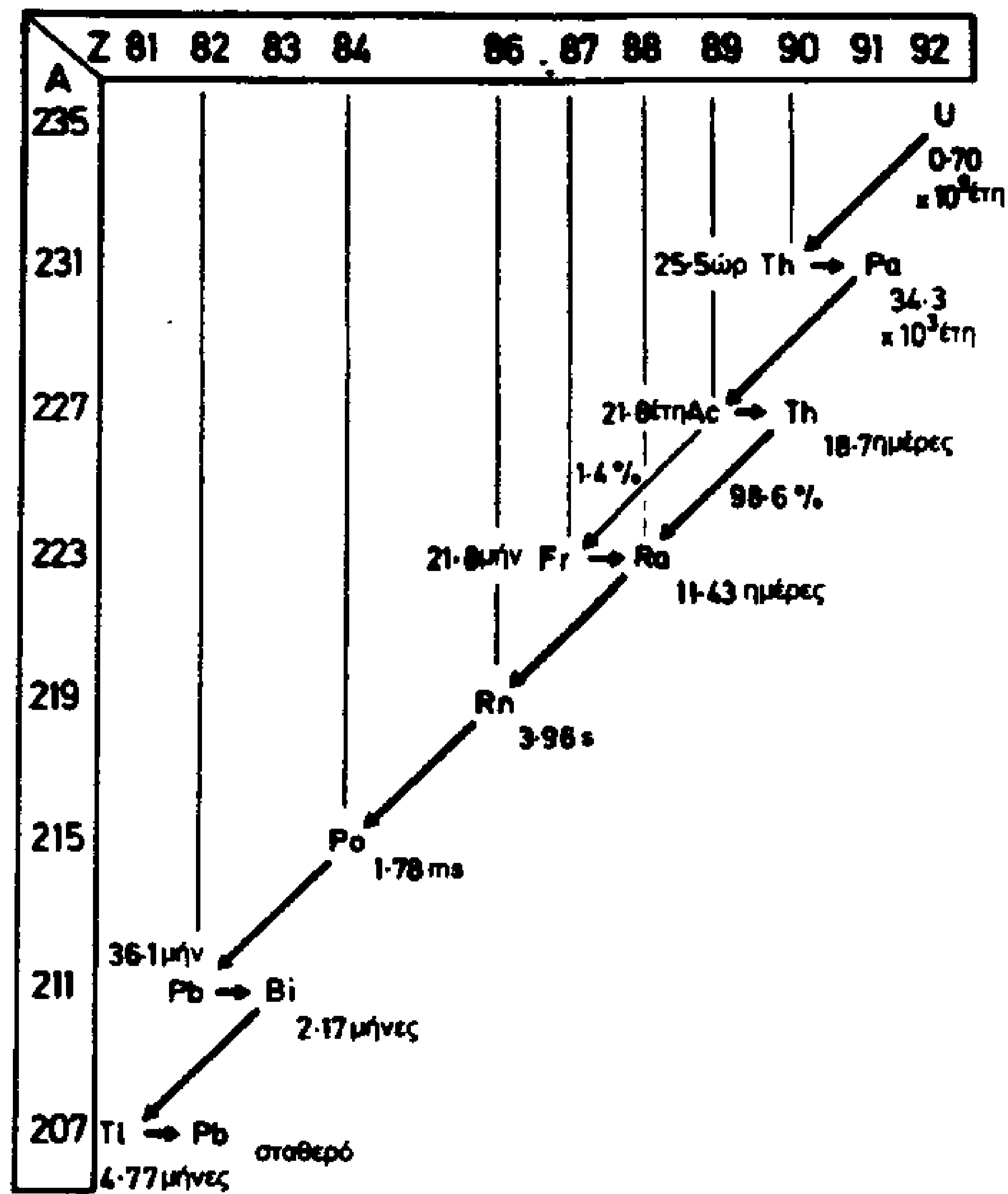
U^{238} : 245.000 χρόνια

Th^{230} : 75.400 χρόνια

Η οικογένεια του U^{235} που έχει χρόνο υποδιπλασιασμού 700 εκατομμύρια χρόνια περιλαμβάνει ένα μόνο μακρόβιο ισότοπο που ονομάζεται πρωτακτίνιο (Pa^{231}) και έχει χρόνο υποδιπλασιασμού 34.500 χρόνια (Σχήμα 3.2.).

Εκτός από αυτήν υπάρχει επίσης η οικογένεια του θορίου Th^{232} με ενδιάμεσο το Th^{228} και Ra^{224} που καταλήγει στο σταθερό Pb^{208} .

Στο φυσικό ουράνιο η αναλογία των συγκεντρώσεων των δύο ραδιοϊσοτόπων (μητρικών) $U^{235}:U^{238}$ είναι 1:22. Έτσι οι δύο οικογένειες ονομάζονται η μικρή (U^{235}) και η μεγάλη (U^{238}) οικογένεια του θορίου. Στις δύο αυτές οικογένειες υπάρχει ραδιενεργός ισορροπία ανάμεσα στα θυγατρικά ισότοπα, σ' ένα ανοικτό σύστημα στη φύση, ή σ' ένα κλειστό σύστημα που η "ηλικία" του τείνει στο άπειρο.



Σχήμα 3.2. Σχηματική παράσταση της μεγάλης οικογένειας του Ουρανίου -235. Τα μεγάλα βέλη δείχνουν εκπομπή σωματιδίου β ενώ τα μικρά βέλη εκπομπή σωματιδίου α.

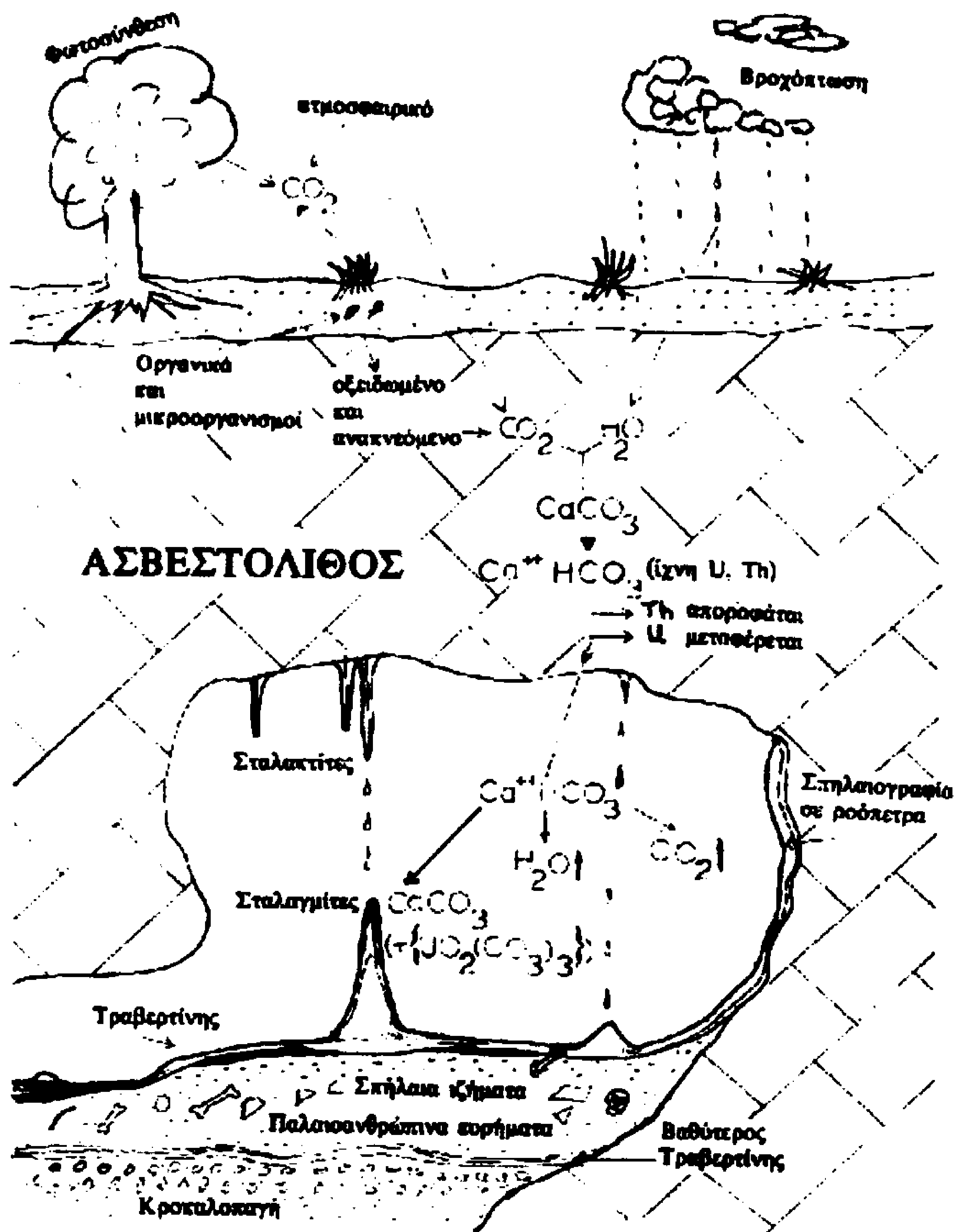
Η μέθοδος ουρανίου - θορίου στηρίζεται στη διατάραξη της ραδιενεργού ισορροπίας της οικογένειας του U^{238} και μάλιστα ανάμεσα στα θυγατρικά ραδιοϊσότοπα U^{234} και Th^{230} , ενώ η μέθοδος του πρωτακτινίου στηρίζεται στη διατάραξη της ραδιενεργού ισορροπίας στην οικογένεια του U^{235} και μάλιστα ανάμεσα στο μητρικό U^{235} και το θυγατρικό Pa^{231} . Η τελευταία μέθοδος, επειδή η συγκέντρωση του U^{235} είναι πολύ μικρή στη φύση, (και όχι μόνον γι' αυτό) έτσι ώστε η προσδιοριζόμενη συγκέντρωση του θυγατρικού πρωτακτινίου σ' ένα δείγμα να εμπεριέχει μεγάλο σφάλμα, δεν εφαρμόζεται πολύ συχνά.

Οι μέθοδοι Ουρανίου - Θορίου και πρωτακτινίου εφαρμόζονται για τη χρονολόγηση ανθρακικών πετρωμάτων και υλικών όπως σταλαγμιτικά υλικά σε σπήλαια, θαλάσσια ιζήματα, κοχύλια, κοράλλια, οστά κλπ.

Από τις οικογένειες αυτές, προσφορότερη χρήση με μεγάλο εύρος εφαρμογών μέχρι 350.000 χρόνια και σφάλμα 2-5% παρουσιάζει η μέθοδος του ουρανίου - θορίου U^{235}/Th^{235} . Η μέθοδος Pa^{231}/U^{235} έχει μικρότερη εφαρμογή λόγω της χαμηλής ποσότητας U^{235} με χρονικό εύρος 200.000 χρόνια (ενώ η μέθοδος U^{234}/U^{238} εφαρμόζεται σε ειδικές περιπτώσεις με χρονικό εύρος εφαρμογής 1,5 εκατομμύρια χρόνια).

3.2. Διαδικασία σχηματισμού ανθρακικών σπηλαιοαποθεμάτων.

Ο σχηματισμός των σπηλαιοαποθεμάτων γίνεται με εναπόθεση $CaCO_3$ που μεταφέρεται από ασβεστόχα πετρώματα (Σχήμα 3.3.)



Σχήμα 3.3. Σχηματική παράσταση σχηματισμού σπηλαιοαποθεμάτων δηλ. σταλαγμιτών, τραβερίτινων, σταλακτιτών κτλ. [Γ. Λυριτζής, 1986].

Το CaCO_3 που εναποτίθεται μπορεί να προέρχεται:

- α) είτε από το μετασχηματισμό του CO_2 σε ανθρακικό άλας,
- β) είτε από βακτηριακή ή οργανική συνεισφορά σε συνδυασμό με την παρουσία ορισμένων χημικών ιόντων ($\text{Ca}^{++}, \text{O}^{2-} \dots$),
- γ) είτε από την διάλυση ασβεστούχων υλικών στο νερό και στη συνέχεια την εξάτμισή του ως εξής:

Τα νερά της βροχής περιέχουν διαλυμένο CO_2 της ατμόσφαιρας και διασχίζοντας τα ασβεστούχα πετρώματα αντιδρούν με το ανθρακικό ασβέστιο δίνοντας όξινο ανθρακικό ασβέστιο $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ σύμφωνα με την αντίδραση:



Το δισόξινο ανθρακικό ασβέστιο είναι διαλυτό στο νερό και εισχωρεί στα σπήλαια με σταγονοροή. Μέσα στα σπήλαια, εξατμίζεται το νερό του διαλύματος $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ οπότε σχηματίζεται ανθρακικό ασβέστιο (εναπόθεση CaCO_3) που σχηματίζει σταλακτίτες και σταλαγμίτες.

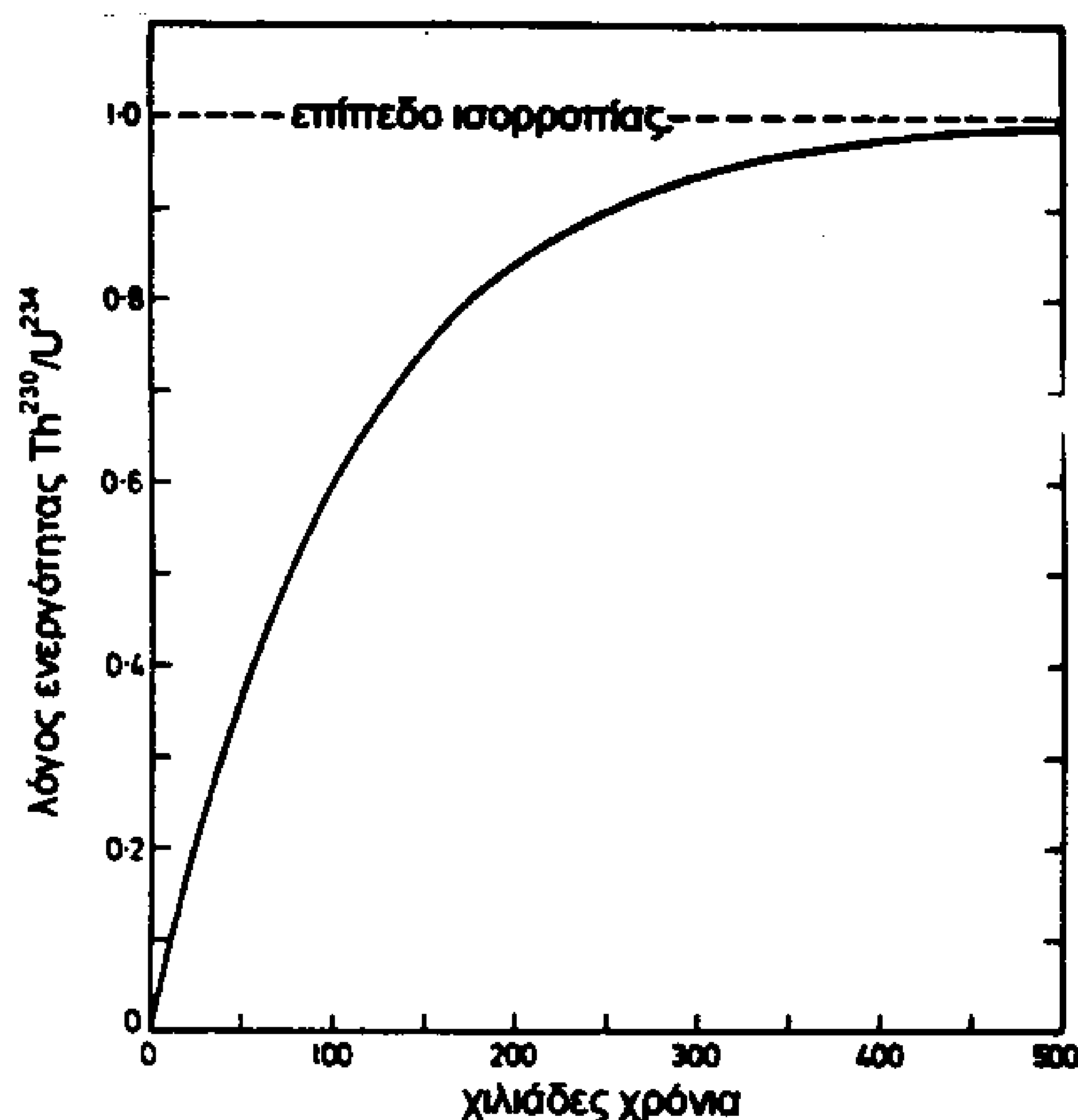
Στο διάλυμα όμως του δισόξινου ανθρακικού ασβεστίου που σχηματίζεται από τη διάλυση του CaCO_3 στο H_2O περιέχονται και διαλυτά ανθρακικά άλατα του ουρανίου, της μορφής $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, που υπάρχουν στα πετρώματα σε πολύ μικρές ποσότητες.

Έτσι κατά την εναπόθεση του CaCO_3 , αποτίθενται και ελάχιστες ποσότητες ισοτόπων του ουρανίου. Αντίθετα, τα ισότοπα του θορίου, δεν δημιουργούν ευδιάλυτα ανθρακικά άλατα, δεν συμμετέχουν σ' αυτήν την διαδικασία διότι επιπλέον δεν περιέχονται συνήθως σε ανθρακικά υλικά. Τα ισότοπα του Θορίου σχετίζονται περισσότερο με πυριτιούχα και αργιλούχα υλικά. Με τον τρόπο αυτό λοιπόν το ουράνιο αποχωρίζεται από το θυγατρικό του ισότοπο Th^{230} με το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία μέσα στα πετρώματα του εδάφους

Από τη στιγμή λοιπόν του σχηματισμού του σπηλαιοαποθέματος, τα ισότοπα του ουρανίου που εγκλωβίζονται στο ανθρακικό υλικό αρχίζουν να διασπώνται με αποτέλεσμα να αυξάνεται συνεχώς η συγκέντρωση του Θορίου-230, μέχρι την αποκατάσταση της ραδιενεργούς ισορροπίας που επιτυγχάνεται μετά από 300.000 χρόνια (Σχήμα 3.4.) . Ένα τέτοιο σύστημα, όπου δεν έχουμε εμπλουτισμό ή ανανέωση των ραδιενεργών ισοτόπων από άλλες πηγές, χαρακτηρίζεται ως "κλειστό σύστημα".. Στο διάγραμμα του Σχήματος 3.4 έχει γίνει η υπόθεση ότι η αρχική συγκέντρωση του Ουρανίου -234 είναι ίδια με αυτήν του μητρικού Ουρανίου-238. Στην πραγματικότητα όμως η συγκέντρωση του μητρικού ισοτόπου Ουρανίου-238 είναι μεγαλύτερη από εκείνη του θυγατρικού Ουρανίου-234 όμως σταδιακά αυτή μειώνεται, λόγω της ραδιενεργού διάσπασης, μέχρι την αποκατάσταση ισορροπίας όπου οι δύο συγκεντρώσεις εξισώνονται. Το γεγονός αυτό επιδρά στην μορφή της καμπύλης με αποτέλεσμα να χρειάζεται η μέτρηση του λόγου των ισοτόπων του ουρανίου-234/ουράνιο-238 για τον ακριβή καθορισμό του σχήματος της καμπύλης και την διόρθωση της ηλικίας για τα παλαιότερα δείγματα.

Έτσι, από τη στιγμή του σχηματισμού των πρώτων κρυστάλλων CaCO_3 αρχίζουν να σχηματίζονται τα ισότοπα Th-230 και U234 , καθώς επίσης το Pa-231 από το ουράνιο 235. Αυτή η στιγμή παραγωγής του θυγατρικού πυρήνα $\text{Th} - 230$ είναι ο χρόνος "μηδέν" από τον οποίον αρχίζει να μετρά η ηλικία του αποθέματος.

Η ηλικία του αποθέματος είναι συνάρτηση της "συσσώρευσης" των πυρήνων Θορίου.



Σχήμα 3.4. Καθώς τα άλατα ουρανίου εγκλωβίζονται στα αποτιθέμενα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου η συγκέντρωση του θυγατρικού ισότοπου Θορίου - 230 αυξάνεται με τη πάροδο του χρόνου έως ότου αποκατασταθεί ισορροπία ανάμεσα στο ρυθμό παραγωγής του ισότοπου Θορίου -230, το ρυθμό παραγωγής του ισότοπου ουρανίου -234 και τον ρυθμό διάσπασης του ισότοπου θορίου -230.

Ο προσδιορισμός της ηλικίας επιτυγχάνεται με τη μέτρηση των λόγων $\text{Th}^{230}/\text{U}^{234}$ και $\text{Th}^{238}/\text{U}^{234}$ και τη χρήση καταλλήλων νομογραφημάτων .

3.3. Δυνατότητες και όρια της μεθόδου.

Για τα δείγματα ασβεστίτη (διαφόρων κρυσταλλικών συστημάτων) η ηλικία που μπορεί να προσδιοριστεί με τη μέθοδο ουρανίου -θορίου είναι από 5.000 - 350.000 χρόνια. Νεώτερα δείγματα μπορούν να χρονολογηθούν εάν η συγκέντρωση του ραδιενεργούς ουρανίου U^{235} είναι μεγάλη, αλλά το όριο της παλαιότερης ηλικίας περιορίζεται από την αποκατάσταση της ραδιενεργούς ισορροπίας που εκφράζεται με την αρχή του παράλληλου τμήματος της καμπύλης του Σχήματος 3.4.

Για ένα δείγμα ηλικίας 350.000 ετών η ενεργότητα του Th^{230} είναι περίπου 4% της τιμής της ενεργότητας που θα είχε το Th^{230} στην κατάσταση ισορροπίας. Αυτό

σημαίνει ότι απαιτείται μεγάλη πειραματική ακρίβεια για να γίνει διάκριση ανάμεσα σε ένα δείγμα αυτής της ηλικίας και σε ένα άλλο που η ηλικία του εκτείνεται μέχρι το άπειρο. Με τη χρήση φασματοφωτομέτρων μάζας, λόγω της υψηλότερης πειραματικής ακρίβειας που επιτυγχάνουν, είναι δυνατόν να μετρηθούν ηλικίες και μέχρι 500.000 χρόνια με σφάλμα της τάξης του 10%.

Το βασικό πλεονέκτημα της χρονολόγησης με βάση τις οικογένειες του ουρανίου (μέθοδος U-Th, πρωτακτινίου κλπ.) συνίσταται στο ότι η χρονολόγηση είναι ανεξάρτητη από την επίδραση ηλεκτρομαγνητικών ακτινοβολιών και από την ραδιενέργεια του περιβάλλοντος που στην περίπτωση των ασβεστιτικών υλικών είναι δύσκολο να μετρηθεί.

3.4. Δειγματοληψία

Προετοιμασία του δείγματος - Μέτρηση

Τα σπηλαιοαποθέματα δεν είναι πάντοτε καθαρά, αλλά τα περισσότερα συνοδεύονται από ίχνη χώματος που έχει μεταφερθεί με την σταγονοροή μέσα από τις ρωγμές του ασβεστολιθικού πετρώματος του γύρω χώρου της σπηλιάς.

Ο βαθμός των ξένων προσμίξεων σ' ένα σπηλαιοαπόθεμα, είναι μεταβλητός: Αυτή η εισαγωγή-συνύπαρξη χώματος με τα αρχικά στρώματα εναπόθεσης CaCO_3 εισάγει σφάλμα στην εύρεση της ηλικίας αφού η συνθήκη "κλειστού" συστήματος παραβιάζεται. Στη μέτρηση λοιπόν των θυγατρικών πυρήνων Th^{230} , U^{234} και Pa^{231} ..., άγνωστο μέρος αυτών προέρχεται από τις προσμίξεις, δηλ., δεν υπάρχει πλέον χρόνος μηδέν για το σπηλαιοαπόθεμα, αφού στην αρχή της δημιουργίας του υπάρχει και θόριο μαζί με το ουράνιο. Αυτό είναι το σοβαρότερο σφάλμα, γι' αυτό η χρησιμοποίηση χρωματιστών σπηλαιοαποθεμάτων θα πρέπει ν' αποφεύγεται και να χρησιμοποιούνται για χρονολόγηση καθαρά λευκά υλικά.

Το βάρος του δείγματος θα πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 30g. Μια ποσότητα δείγματος συνήθως 100g είναι επαρκής αν και αυτή εξαρτάται από το ποσό του ουρανίου στο σπηλαιοαπόθεμα. Το δείγμα πρέπει να αντιπροσωπεύει έναν οριζοντα σχηματισμού σταλαγμιτικού υλικού π.χ., ένα επίπεδο στρώμα μερικών χιλιοστών ή εκατοστών εάν είναι τραβερτίνης ή κάποιο στρώμα επικάλυψης σταλαγμίτου.

Μετά την αποκόλληση του δείγματος ακολουθεί διάλυσή του με οξέα στο εργαστήριο και στη συνέχεια διαχωρίζονται χημικά τα ραδιοϊσότοπα του Ουρανίου και του Θορίου, ώστε να μετρηθεί η συγκέντρωσή τους σε μετρητές α-σωματιδίων.

Ο διαχωρισμός των ραδιοϊσοτόπων μπορεί ν' αποφευχθεί εάν χρησιμοποιηθεί μετρητής ακτίνων γ ιδιαίτερα υψηλής ευαισθησίας.

Μετράται η συγκέντρωση των ισοτόπων U^{238} και Th^{230} . Για το ισότοπο U^{234} γίνεται συνήθως η υπόθεση ότι η αρχική του συγκέντρωση είναι ίση με εκείνη του U^{238} . Η υπόθεση αυτή όμως εισάγει σφάλμα στο προσδιορισμό της ηλικίας. Για τη μέτρηση των λόγων των ισοτόπων μπορεί να χρησιμοποιηθεί και φασματομετρία

μάζας η οποία δίδει μεγαλύτερη ακρίβεια στη μέτρηση και απαιτεί ποσότητα δείγματος (περίπου 50g) αλλά έχει υψηλότερο κόστος λειτουργίας.

3.5. Σφάλματα και καταλληλότητα δείγματος για χρονολόγηση.

Η ακρίβεια και αξιοπιστία των μετρήσεων εξαρτάται από τον βαθμό που δύο βασικές προϋποθέσεις εκπληρούνται:

- Κατά το σχηματισμό του ασβεστιτικού υλικού η συγκέντρωσή του σε Th^{230} είναι μηδενική
- Δεν υπάρχει μετακίνηση ουρανίου και θορίου από και προς το δείγμα από το περιβάλλον (κλειστό σύστημα).

Εάν οι δύο αυτές παραδοχές δεν εκπληρούνται πλήρως, υπάρχει τρόπος να διορθωθεί η ηλικία (με διάφορους τρόπους που έχουν προτείνει ερευνητές που βασίζονται στον ρυθμό μετακίνησης ουρανίου και θορίου από το περιβάλλον στο δείγμα και ανάποδα), ωστόσο το σφάλμα των μετρήσεων αυξάνεται σημαντικά. Έτσι είναι σαφώς προτιμότερο να επιλέγονται θέσεις δειγματοληψίας και περιοχές με "καθαρό" υλικό.

Ένας τρόπος για να ελέγχεται η καθαρότητα του υλικού είναι η μέτρηση του λόγου $\text{Th}^{232}/\text{Th}^{230}$.

Η παρουσία Th^{232} , στο δείγμα, που είναι το μητρικό ραδιοϊσότοπο της σειράς θορίου είναι ενδεικτική για μόλυνση του δείγματος από το περιβάλλον, επειδή το Th^{232} όπως και το Th^{230} δεν μεταφέρεται με το νερό κατά τη δημιουργία των ασβεστιτικών κρυστάλλων. Επίσης το Th^{232} διασπάται σε Th^{230} . Έτσι η συγκέντρωση Th^{230} που μετράται στο δείγμα θα είναι μεγαλύτερη από αυτήν που θ' αντιστοιχούσε στη διάσπαση του U^{234} , όταν το δείγμα έχει μολυνθεί από το περιβάλλον. Μια αναλογία συγκεντρώσεων $\text{Th}^{230}:\text{Th}^{232}$ της τάξης του 20:1 θεωρείται πάντως ασφαλής για μετρήσεις.

Μια άλλη περίπτωση είναι να ελαττωθεί η συγκέντρωση του ασβεστιτικού υλικού σε ουράνιο -234 σε σχέση με το θόριο-230, διότι το πρώτο είναι περισσότερο διαλυτό απ' ότι το δεύτερο. Αυτό θα είχε ως συνέπεια εμπλουτισμό του δείγματος σε θόριο-230 άρα προσδιορισμό μεγαλύτερης ηλικίας. Ένας τρόπος για να διαπιστωθεί κατά πόσον ένα σύστημα ήταν "κλειστό" είναι να προσδιοριστεί και να συγκριθεί η ηλικία του δείγματος με βάση την μέθοδο του πρωτακτινίου, παρ' όλο που είναι δύσκολα μετρήσιμη η συγκέντρωσή του ή το δείγμα μπορεί να ξεφεύγει από τα όρια ηλικίας που δίνει το πρωτακτίριο.

Μια άλλη μέθοδος είναι ο προσδιορισμός του λόγου $\text{U}^{234}/\text{U}^{238}$ ο οποίος έχει πολύ μικρή (ασυνήθιστη) τιμή όταν το υλικό έχει υποστεί μείωση της συγκέντρωσης σε U^{234} .

3.6. Διάφορες περιπτώσεις εφαρμογής της μεθόδου.

α. Ζωγραφισμένοι τοίχοι σπηλαίων.

Χρονολόγηση του εσώτερου στρώματος της σταλαγμοροής που επικαλύπτει τη ζωγραφική δίδει την ελάχιστη ηλικία που μπορεί να έγινε, ενώ χρονολογώντας άλλα στρώματα τραβερτινών στην επιφάνεια του εδάφους της σπηλιάς ή πιο βαθιά όπου πιθανώς να βρέθηκαν υλικά ανθρώπινων δραστηριοτήτων μπορούμε τελικά ν' αποφανθούμε για το χρόνο κατοίκησης της σπηλιάς και συνεπώς την ιστοριογράφησης της.

β. Σταλαγματική επικάλυψη οστού

Χρονολόγηση όλου του σταλαγματικού στρώματος επικάλυψης του οστού δίδει μια μέση ηλικία, ενώ η χρονολόγηση του εσώτατου στρώματος δίδει μια ελάχιστη ηλικία, από τότε που άρχισε να σχηματίζεται η σταγονοροή πάνω στο οστό που έμεινε ακάλυπτο για κάποιο άγνωστο χρόνο.

Εδώ όμως, υπάρχει πρόβλημα προσμίξεων από το οστό προς το σταλαγματικό στρώμα όπως π.χ., εισροή οργανικών ουσιών που μεταφέρουν, ιδίως U, προς αυτό. Το γεγονός αυτό μπορεί να έχει μεγάλα σφάλματα.

γ. "Σάντουιτς" οστού με σταλαγματικό υλικό.

Χρονολόγηση του ανώτερου και κατώτερου στρώματος δίδει το χρονικό εύρος ύπαρξης του οστού. Αν το σταλαγματικό υλικό ανήκει στην ίδια σταλαγματική ροή, μετά την πτώση του οστού, όπως μερικές φορές συμβαίνει στη φύση θα ληφθούν δύο ηλικίες που χαρακτηρίζουν την ελάχιστη ηλικία του. Γενικά, ο ακριβέστερος προσδιορισμός ενός δείγματος γίνεται με τη χρονολόγηση περισσότερων από ένα σταλαγματικών υλικών από διάφορες θέσεις που σχετίζονται με το δείγμα και με τη δειγματοληψία που γίνεται από τον ειδικό.

δ. Άμεση χρονολόγηση οστών και οδόντων

Η συγκέντρωση του ουρανίου στα οστά και τα δόντια των ζώντων οργανισμών είναι μικρότερη από 0,1ppm, αλλά στα ενταφιασμένα οστά είναι από 1-1000ppm. Εάν υποθεθεί ότι όλο το ουράνιο προέρχεται από την υγρασία του εδάφους μετά την ταφή που περιβάλλει και εισχωρεί στα οστά μεταφέροντας ουράνιο όπως στη δημιουργία των αποθεμάτων τότε είναι δυνατόν να γίνει άμεση χρονολόγηση οστών, δεδομένου ότι αυτά αποτελούν ένα κλειστό σύστημα ως προς το ουράνιο.

Εάν η λήψη του ουρανίου από τα οστά γίνεται σταδιακά, τότε η συγκέντρωση του Th^{230} σε αυτά, είναι μικρότερη απ' ό,τι θα ήταν αν η συνολική ποσότητα του ουρανίου ήταν παρούσα από την αρχή, γεγονός που οδηγεί σε νεώτερες ηλικίες και εισάγει σημαντικό σφάλμα. Η πρόσληψη ουρανίου από την υγρασία του εδάφους ελέγχεται από τις "κλιματολογικές" συνθήκες και την χημική σύσταση του εδάφους.

Ενδεχομένως να υπάρχουν περίοδοι όπου να μην γίνεται πρόσληψη ουρανίου από τα κόκαλα, ή να "ξεπλένεται" το ουράνιο απ' αυτά, λόγω του πορώδους της σύστασής του. Αυτό οδηγεί σε σημαντικά σφάλματα (παλαιότερες ηλικίες).

ε. Χρονολόγηση υποθαλάσσιων σταλαγμιτών.

Η χρονολόγηση υποθαλάσσιων σταλαγμιτών δίνει το ύψος της θάλασσας εκείνη την εποχή (που κάλυψε τον σταλαγμίτη και σταμάτησε την ανάπτυξή του). Υψομετρικές διακυμάνσεις της επιφάνειας της θάλασσας μπορούν να καθοριστούν με αυτόν τον τρόπο.

Χρονολόγηση κοχυλιών, μυδιών και κοραλλιών συντελεί επίσης στη μελέτη μεταβολών στάθμης της θάλασσας ή στη χρονολόγηση του αντίστοιχου ωκεάνιου ή λιμναίου στρώματος ιζημάτων μέσα στο οποίο βρέθηκαν αυτά και που πιθανώς να εγκλείει άλλα ευρήματα παλαιοντολογικού ή παλαιοανθρωπολογικού ενδιαφέροντος τα οποία έτσι χρονολογούνται έμμεσα πλέον.

Βιβλιογραφία

Aitken M.J., *Science-based Dating in Archaeology*, Longman, 1990.

Ιωακείμογλου Ε., *Η Συμβολή των Θετικών Επιστημών στην Μελέτη των Έργων Τέχνης και των Αρχαιολογικών Αντικειμένων. Μέθοδοι Χρονολόγησης*, Σημειώσεις ΤΕΙ ΑΘΗΝΑΣ 1989.

Cherdyntsev V.V., Kazachevskii I.V., Kuzmina E.A., *Dating of Pleistocene carbonate formations by the thorium and uranium isotopes*, *Geochem. Internat.* 2, 1965.

Λυριτζή Γ., *Αρχαιομετρία*, Εκδόσεις Καρδαμίτσα, Αθήνα 1986.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΘΕΡΜΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ

4.1. Αρχή της μεθόδου

Η τεχνική αυτή αναπτύχθηκε την δεκαετία του 1950 κατ' αρχήν για τη χρονολόγηση των κεραμικών (και άλλων τύπων ψημένης αργίλου, όπως τούβλα, κεραμίδια, κλπ.), αλλά μεταγενέστερα επεκτάθηκε και σε τύπους δειγμάτων τα οποία ήταν αδύνατον να χρονολογηθούν με τον ραδιάνθρακα (π.χ. καμένος πυρόλιθος, σταλαγμιτικός ασβεστόλιθος κλπ.) επειδή η ηλικία τους μπορούσε να φτάσει περίπου μισό εκατομμύριο χρόνια. Επίσης μπορεί να χρονολογηθεί ίζημα που προέρχεται από τον αέρα ή το νερό, καμένες πέτρες, λάβα, ηφαιστειακό και γυαλί. Το "γεγονός" που χρονολογείται με την μέθοδο της θερμοφωταύγειας είναι η τελευταία εκθευή του αντικειμένου στην ηλιακή ακτινοβολία, ή η τελευταία του θέρμανση.

Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στην εκμετάλλευση αφ' ενός μεν της επίδρασης της φυσικής ραδιενέργειας στην ύλη, (δηλαδή της φυσικής ραδιενεργού ακτινοβολίας που υπάρχει στο χώμα και στον πηλό και η οποία οφείλεται στην ύπαρξη των ραδιενεργών στοιχείων Ουράνιο, Θόριο και Κάλιο) και αφ' ετέρου στην κοσμική ακτινοβολία. Ανήκει στις έμμεσες ραδιενεργείς μεθόδους χρονολόγησης, όπου μετρίεται το αποτέλεσμα της ακτινοβολίας, το μέγεθος του οποίου αυξάνεται με το πέρασμα του χρόνου, ενώ στην περίπτωση χρονολόγησης με ραδιάνθρακα

μετρίεται η συνεχώς μειούμενη ραδιενέργεια, που ελαττώνεται με την πάροδο του χρόνου. Αυτό σημαίνει ότι για την θερμοφωταύγεια δεν υπάρχει περιοριστικό όριο για τη χρονολόγηση αν και άλλοι παράγοντες – καθένας με δικό του τρόπο – περιορίζουν την χρονική κλίμακα μερικών υλικών. Εξ άλλου αντίθετα με την μέθοδο του άνθρακα C^{14} όπου ο μηχανισμός εκπομπής (παραγωγή) ραδιενέργειας είναι ο ίδιος, τα κρυσταλλικά υλικά συσσωρεύουν ραδιενέργεια με διαφορετικό τρόπο το καθένα. Την ραδιενέργεια αυτή αποδίδουν στη συνέχεια, όταν θερμανθούν σε υψηλές θερμοκρασίες (500°C) με την μορφή ασθενούς ορατής ακτινοβολίας φωτός, γι' αυτό ονομάζεται θερμο-φωταύγεια.

Το γεγονός αυτό της εκπομπής της αποθηκευμένης ενέργειας όταν το υλικό θερμανθεί σε υψηλή θερμοκρασία σημαίνει ότι θα αρχίσει να λειτουργεί το «θερμοφωταύγειο» ρολόι που θα καταγράφει την αποθηκευμένη ενέργεια από τη στιγμή που το υλικό εκτέθηκε στο ηλιακό φως ή θερμάνθηκε για τελευταία φορά.

4.2. Μηχανισμός παραγωγής θερμοφωταύγειας

Οι ραδιενεργείς ακτινοβολίες προκαλούν ιονισμό ατόμων ορισμένων κρυστάλλων των κεραμικών. Δηλαδή ενεργοποιούν τα ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα αυτά να απομακρύνονται από τα άτομα, στα οποία βρίσκονται. Μερικά από τα ηλεκτρόνια ιονισμού ξανασυνδέονται με τα αρχικά άτομα αλλά ένα μικρό ποσοστό

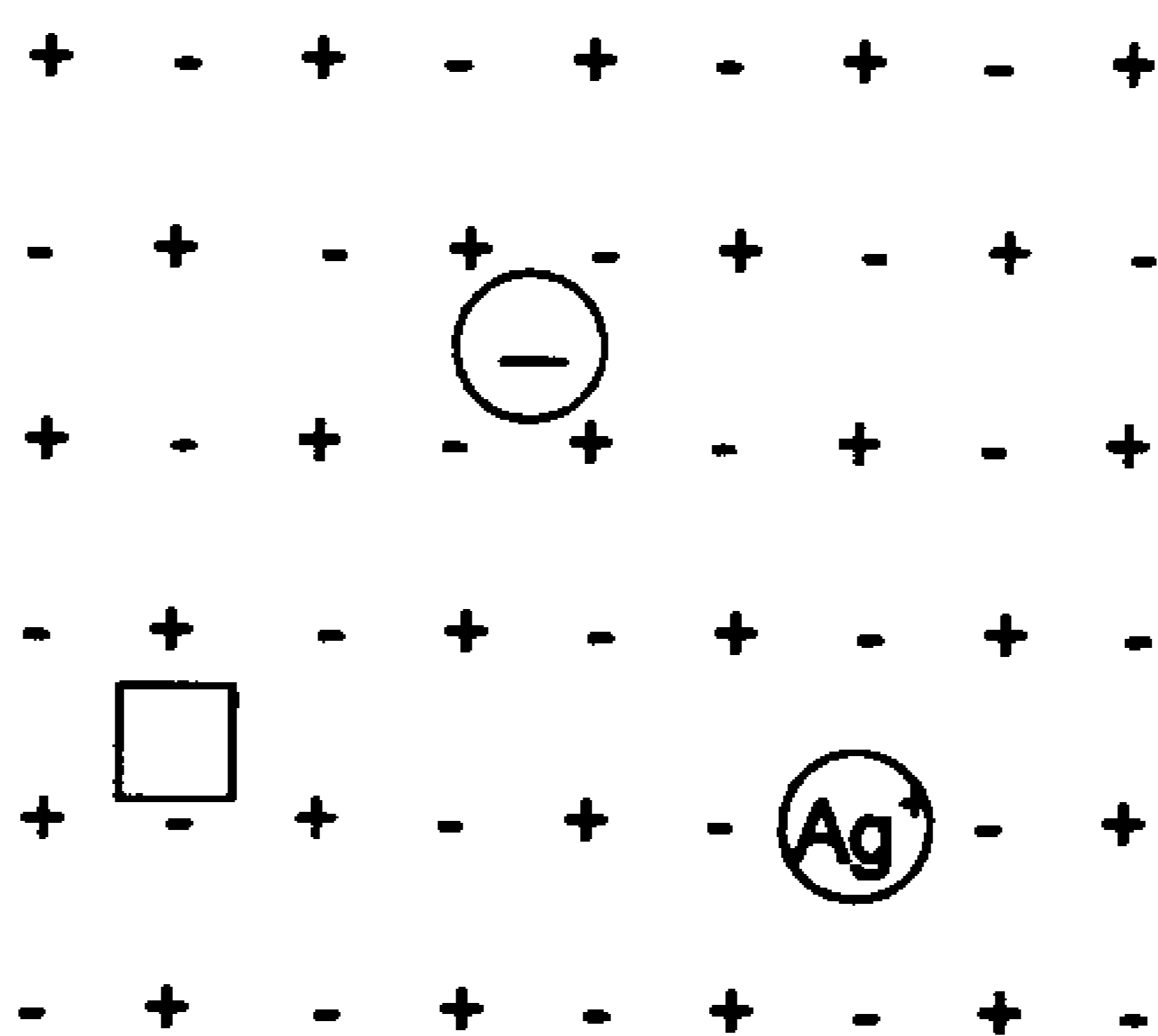
τους κατά τη μετακίνησή τους μέσα στο κρύσταλλο συλλαμβάνεται από «παγίδες ηλεκτρονίων» που είναι ατέλειες των κρυστάλλων. Αντίστοιχα, οι οπές (κενές θέσεις ηλεκτρονίων) που παραμένουν μπορούν και αυτές να μετακινηθούν και να συλληφθούν από τα κέντρα φωταύγειας.

Εξήγηση του μηχανισμού.

Ένα κρυσταλλικό υλικό, (μια ετεροπολική ένωση) π.χ. το CaCO_3 , το Fe_2O_3 , το K_2O , το SiO_2 κλπ., αποτελείται από ένα πλέγμα θετικών και αρνητικών ιόντων, που είναι διατεταγμένα με μια ορισμένη διάταξη, που επαναλαμβάνεται στο χώρο. Όμως, είναι δυνατόν, και αυτό είναι συνηθισμένο, να υπάρχουν ατέλειες σε αυτή την κανονική διάταξη, να υπάρχει όπως λέμε κάποιος βαθμός αταξίας, που οφείλεται σε διάφορα αίτια: όπως η απότομη ψύξη του υλικού από την κατάσταση τήγματος, η ραδιενέργεια και η παρουσία «ακαθαρσιών», δηλαδή ατόμων άλλου είδους στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Υπάρχουν πολλοί τύποι ατελειών, που μπορεί να παρουσιάζει ένας κρύσταλλος. Οι κυριότεροι είναι τρεις:

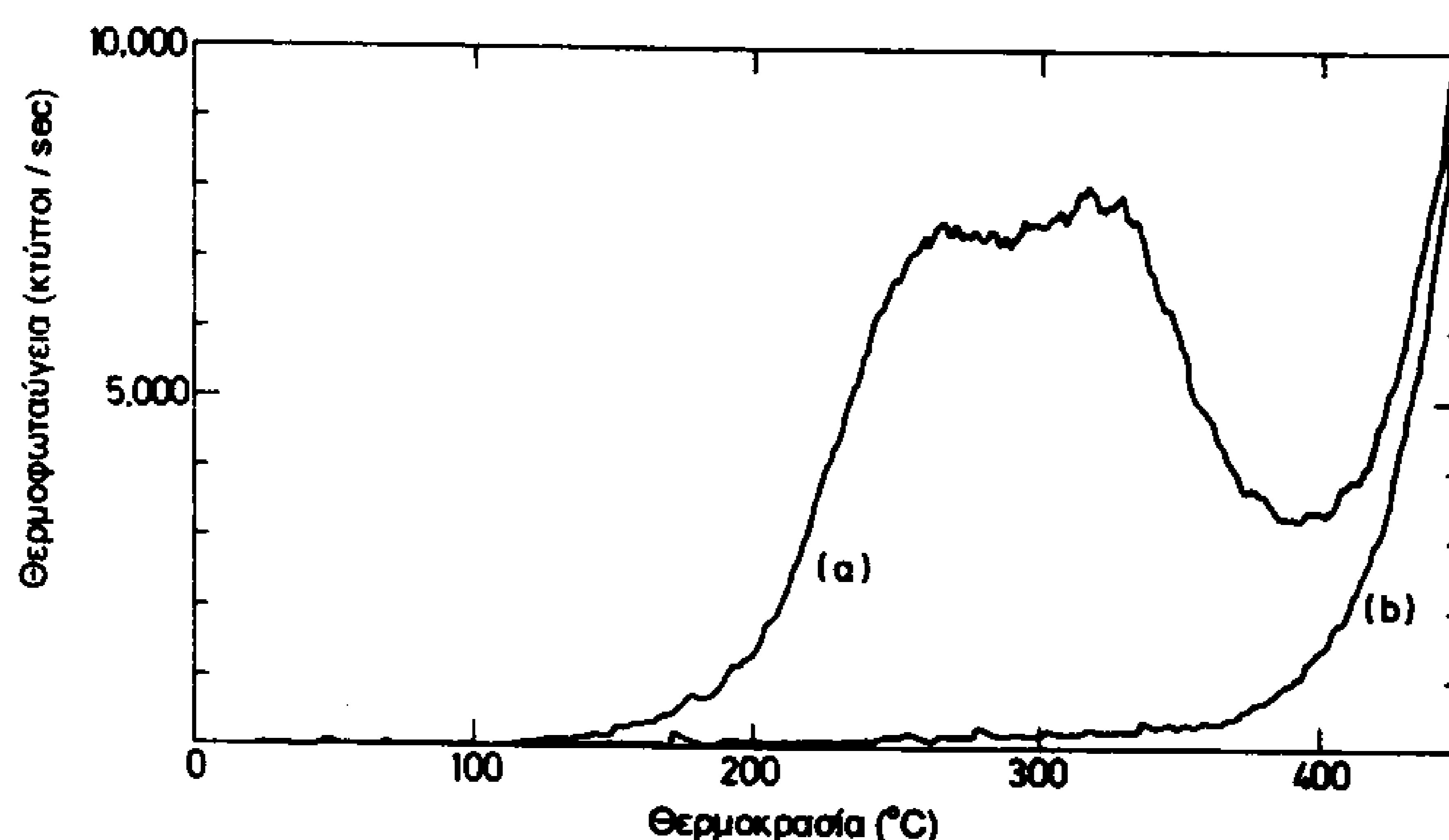
1. ατέλεια που δημιουργείται όταν ένα αρνητικό ιόν «λείπει» από τη θέση που σ' αυτήν έπρεπε κανονικά να βρίσκεται. Αυτό ονομάζεται «αρνητική οπή».
2. η παρουσία θετικών ιόντων – ακαθαρσιών στο κρυσταλλικό πλέγμα
3. ελεύθερα ηλεκτρόνια ή «ιονισμένα» ηλεκτρόνια που δημιουργούνται από την επίδραση ραδιενέργειας ή άλλης ακτινοβολίας πάνω στον κρύσταλλο.



Οι αρνητικές οπές λειτουργούν σαν παγίδες ηλεκτρονίων· δηλαδή δεσμεύουν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που «κινούνται» στην περιοχή τους.

Σ' ένα «παλαιό» υλικό ο αριθμός των παγίδων παραμένει σταθερός, αλλά ο αριθμός των παγιδευμένων ηλεκτρονίων αυξάνεται με το χρόνο και ανάλογα με την δόση ραδιενέργειας που λαμβάνει το υλικό από το περιβάλλον. Αφού συλληφθεί το ηλεκτρόνιο από την παγίδα, παραμένει εκεί μέχρι να εκδιωχθεί και πάλι έξω από τις

δονήσεις του κρυσταλλικού πλέγματος. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται οι δονήσεις του πλέγματος γίνονται εντονότερες και η πιθανότητα να ωθηθεί το ηλεκτρόνιο έξω από την παγίδα αυξάνεται τόσο, και με τέτοιο τρόπο, ώστε για μια μικρή μεταβολή της θερμοκρασίας τα παγιδευμένα ηλεκτρόνια ελευθερώνονται και κινούνται ελεύθερα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Τα ελεύθερα πια ηλεκτρόνια είτε ξαναπαγιδεύονται στις παγίδες και ξαναελευθερώνονται, είτε παγιδεύονται από τις άλλες ατέλειες του κρυστάλλου που μπορούν να τα κρατήσουν στις παγίδες τους παρά τις δονήσεις του κρυσταλλικού πλέγματος (βαθύτερη παγίδα) (π.χ. να προσκολληθούν σε κάποια «ακαθαρσία») ή μπορούν να ξαναενωθούν με ένα ιόν από το οποίο είχαν αποσπασθεί πρωτύτερα. Αυτή η επανασύνδεση είναι δυνατόν να συνοδεύεται από ακτινοβολία ή όχι. Ιόντα ή άτομα, που κατά την επανασύνδεση εκπέμπουν ακτινοβολία ονομάζονται κέντρα φωταύγειας και η ακτινοβολία που εκπέμπεται είναι φυσικά η θερμοφωταύγεια.



Σχήμα 4.1. Καμπύλη θερμοφωταύγειας ενός δείγματος τερακότας (α) κατά την πρώτη του θέρμανση και (β) κατά την δεύτερη θέρμανση. Στην δεύτερη περίπτωση παρατηρείται μόνον η φωταύγεια από την πυράκτωση του υλικού, επειδή η αποθηκευμένη ραδιενέργεια του δείγματος απελευθερώθηκε κατά την πρώτη θέρμανση [M.Aitken, 1990].

Το χρώμα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστικό του είδους του κέντρου φωταύγειας, π.χ., μπλε-κώδες για μια ακαθαρσία Ag^+ , πορτοκαλί για το μαγγάνιο κλπ.

Διαγραμματικά το φαινόμενο της φωταύγειας παρουσιάζει τα παρακάτω βήματα:

1. Ακτινοβόληση του υλικού με ραδιενέργεια και δημιουργία ελεύθερων ηλεκτρονίων στο κρυσταλλικό πλέγμα από την ραδιενέργεια.
2. Σύλληψη ελεύθερων ηλεκτρονίων από τις παγίδες όπου και παραμένουν όσο η θερμοκρασία του υλικού δεν ανυψώνεται.

3. Εξώθηση των ηλεκτρονίων από τις παγίδες που προκαλείται από αύξηση της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία εξώθησης είναι χαρακτηριστική του υλικού.
4. Πιθανή επανασύνδεση των ελευθέρων ηλεκτρονίων που έχουν προκύψει από την αύξηση της θερμοκρασίας, με τα ιόντα από τα οποία είχαν αποσπαστεί αρχικά. Εάν η επανασύνδεση αυτή συνοδεύεται από εκπομπή ακτινοβολίας, τότε έχουμε θερμοφωταύγεια.

Η ακτινοβολία που εκπέμπεται κατά τη θέρμανση ενός υλικού που παρουσιάζει το φαινόμενο της θερμοφωταύγειας, δηλαδή η θερμοφωταύγεια, είναι πολύ ασθενής και για να είναι μετρήσιμη χρησιμοποιείται φωτοπολλαπλασιαστής. Όμως κατά τη θέρμανση του υλικού εκπέμπονται και άλλες ακτινοβολίες που είναι παρασιτικές. Από αυτές η πιο σημαντική είναι η ακτινοβολία λόγω πυράκτωσης του υλικού. Η ακτινοβολία δηλαδή, που εκπέμπει ένα σώμα όταν βρίσκεται σε μια θερμοκρασία μεγαλύτερη από αυτήν του απολύτου μηδενός (ακτινοβολία μαύρου σώματος). Επίσης, εκπέμπονται και ακτινοβολίες λόγω χημικών αλλαγών, μετασχηματισμών που υφίσταται το υλικό (χημειοφωταύγεια) ή εξ αιτίας της κονιοποίησης του υλικού σε μορφή σκόνης προκειμένου να γίνει η μέτρηση (πιεζο-φωταύγεια). Η ένταση των ακτινοβολιών αυτών δεν έχει σχέση με την ηλικία του δείγματος και προκειμένου να μετρηθεί η καθαρή θερμοφωταύγεια, που οφείλεται στους λόγους που περιγράψαμε προηγούμενα, πρέπει να αφαιρούνται ή να αποκόπτονται με φίλτρα (ένα μπλε φίλτρο πριν από το φωτοκύτταρο που ανιχνεύει την εκπεμπόμενη ακτινοβολία είναι απαραίτητο ώστε να αποκόψει την κίτρινο-κόκκινη ακτινοβολία λόγω πυρακτώσεων και ν' αφήσει να περάσει μόνον η μπλε-ιώδης της θερμοφωταύγειας.

4.3. Χρονολόγηση με θερμοφωταύγεια

Η χρονολόγηση με τη μέθοδο της θερμοφωταύγειας γίνεται ως εξής:

Αν ένα δείγμα είχε θερμανθεί σε θερμοκρασίες πάνω από 400°C στο περιβάλλον το οποίο βρέθηκε, τότε όλα τα παγιδευμένα φορτία θα είχαν ελευθερωθεί. Αν το δείγμα έχει απορροφήσει ραδιενέργεια από τη τελευταία θέρμανσή του μέχρι σήμερα, όταν μετρηθεί, θα εκπέμψει θερμοφωταύγεια, που θα είναι το μέτρο της δόσης και επομένως του χρονικού διαστήματος μεταξύ της τελευταίας θέρμανσης και της μέτρησης.

Για να βρεθεί η ηλικία του δείγματος χρειάζεται να προσδιορισθεί:

α. η ολική δόση¹ ραδιενεργού ακτινοβολίας που έχει απορροφήσει το υλικό από τη στιγμή της τελευταίας θέρμανσής του ή της κατασκευής του και κατά τη διάρκεια της παραμονής του στο έδαφος. Αυτή ονομάζεται **αρχαιολογική δόση (AD)**. Για τον υπολογισμό της αρχαιολογικής δόσης, πρέπει να ληφθεί υπόψη η ευαισθησία του κεραμικού στην αποθήκευση ραδιενέργειας με τη μορφή θερμοφωταύγειας. Δηλαδή,

¹ Σαν δόση ορίζεται η ενέργεια που δέχεται ένας κρύσταλλος ανά μονάδα μάζας και συνήθως μετράται σε rad. Το rad είναι μονάδα ακτινοβολίας και αντιπροσωπεύει ποσότητα απορροφώμενης ενέργειας ίσης προς 100erg/g.

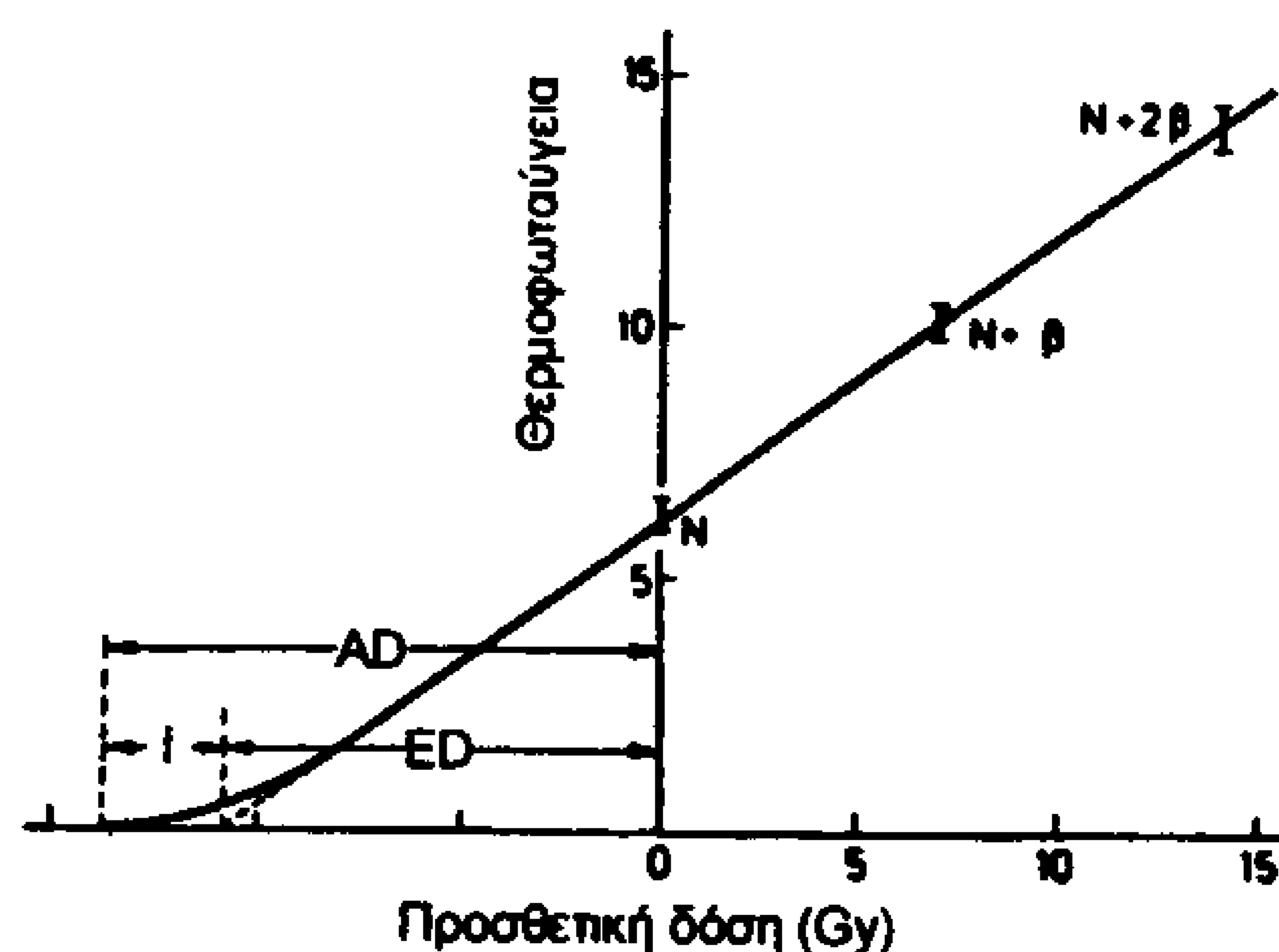
πόσο αυξάνει η θερμοφωταύγεια ανά μονάδα δόσης ραδιενεργού ακτινοβολίας, οπότε μπορούμε να υπολογίσουμε σε πόση δόση (φυσική ραδιενέργεια) οφείλεται η παρατηρούμενη θερμοφωταύγεια.

Αυτό επιτυγχάνεται με ακτινοβόληση του δείγματος στο εργαστήριο με αυξανόμενες δόσεις γνωστής έντασης ακτινοβολίας. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται προσθετική και με τον τρόπο αυτόν ορίζεται η **ισοδύναμη Δόση (ED)** ως η ποσότητα β ή γ ακτινοβολίας που απαιτείται για να προκαλέσει στο δείγμα θερμοφωταύγεια όμοια με τη φυσική θερμοφωταύγεια.

Επομένως:

$$\text{Φυσική ή Αρχαιολογική Δόση} = ED + I$$

Όπου I διορθωτικός παράγων (Σχήμα 4.2.)

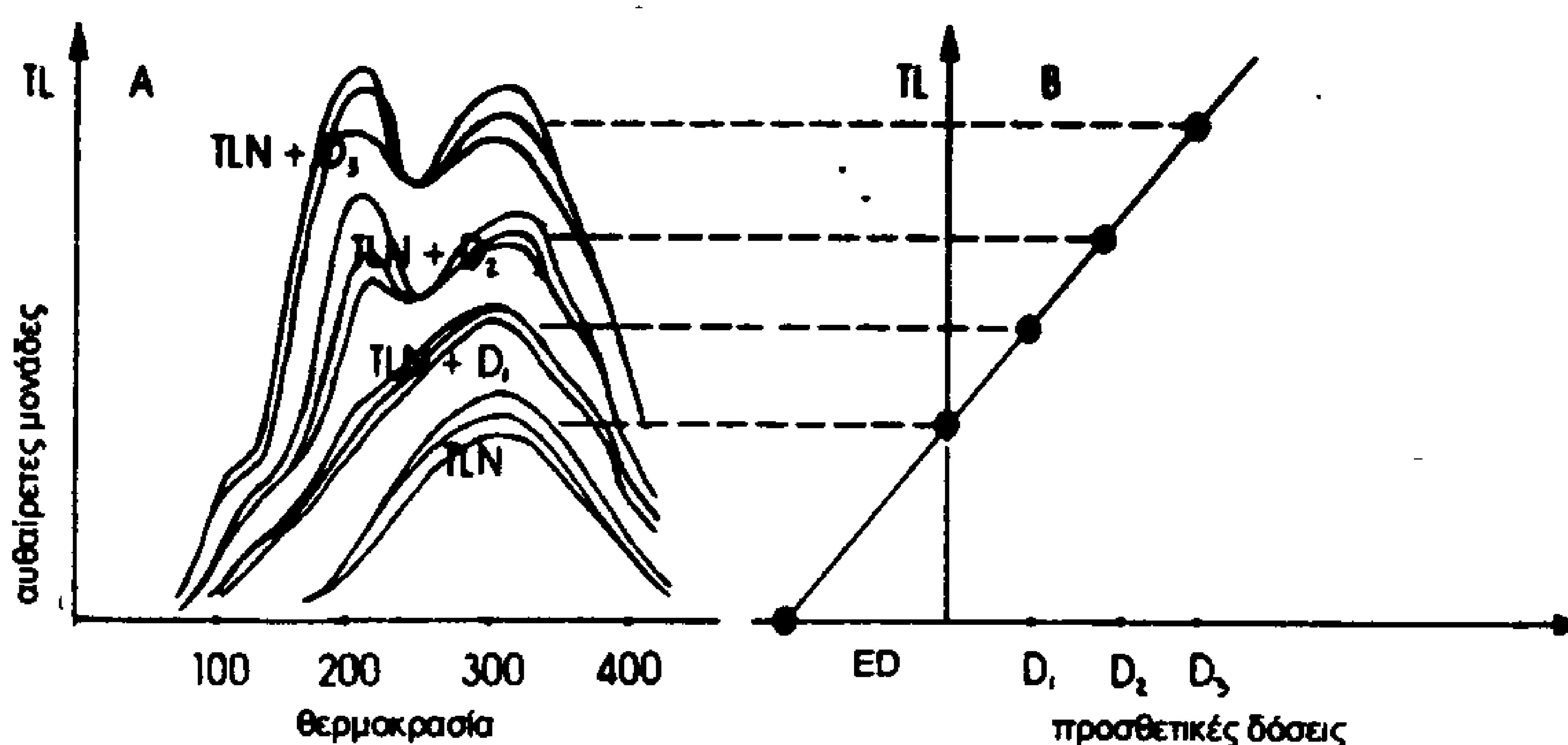


Σχήμα 4.2. Η προσθετική μέθοδος για τον υπολογισμό της ισοδύναμης δόσης, ED. Τουλάχιστον δύο επίπεδα προσθετικής δόσης (τα οποία μπορούν να εκτεθούν ή σε ακτινοβολία β ή σε γ) πρέπει να χρησιμοποιηθούν για έλεγχο της γραμμικότητας της αντίδρασης στο επίπεδο της φυσικής θερμοφωταύγειας. Η παλαιά δόση, AD, που έλαβε το δείγμα στην αρχαιότητα είναι συνήθως μεγαλύτερη από την ED λόγω της αρχικής υπεργραμμικότητας της αντίδρασης.

Η διαδικασία για τον προσδιορισμό της ισοδύναμης δόσης έχει ως ακολούθως:

Κρύσταλλοι από το δείγμα ίδιας μάζας θερμαίνονται ώστε να ληφθεί η καμπύλη της φυσικής θερμοφωταύγειας (TLN) (Σχήμα 4.3.A.). Συγχρόνως άλλοι κρύσταλλοι ίδιας μάζας από το ίδιο δείγμα ακτινοβολούνται με γνωστές αυξανόμενες δόσεις D_1 , D_2 , D_3 πριν από τη μέτρηση. Οι φωτοκαμπύλες τους (καμπύλες έντασης ακτινοβολίας δηλ. θερμοφωταύγειας – θερμοκρασίας) θα δείχνουν θερμοφωταύγεια, από την οποία ένα μέρος θα οφείλεται στη φυσική δόση και άλλο στη δόση που δόθηκε με την ακτινοβόληση. Οι κορυφές που εμφανίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες συχνά δεν υπάρχουν στη φυσική φωτοκαμπύλη, γιατί οι ξέβαθες παγίδες αδειάζουν στην θερμοκρασία του περιβάλλοντος, υπάρχουν όμως στις

φωτοκαμπύλες μετά την ακτινοβόληση, αν η μέτρηση γίνει αμέσως μετά την ακτινοβόληση. Χρησιμοποιώντας το ύψος μια φωτοκορυφής που εμφανίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες και επομένως δεν έχει επηρεαστεί από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος προσδιορίζουμε με γραφική παράσταση την Ισοδύναμη δόση (Σχήμα 4.3.B).



Σχήμα 4.3. A: καμπύλες θερμοφωταύγειας (TL) δείγματος που έχει ακτινοβοληθεί σταδιακά με δόσεις ακτινοβολίας D_1 , D_2 , D_3 . B: Γραφική παράσταση της μετρούμενης θερμοφωταύγειας προς την δόση ακτινοβολίας, για τον προσδιορισμό της ισοδύναμης δόσης ED. Η ισοδύναμη δόση είναι η αποτέμνουσα της καμπύλης στον άξονα των εργαστηριακών δόσεων.

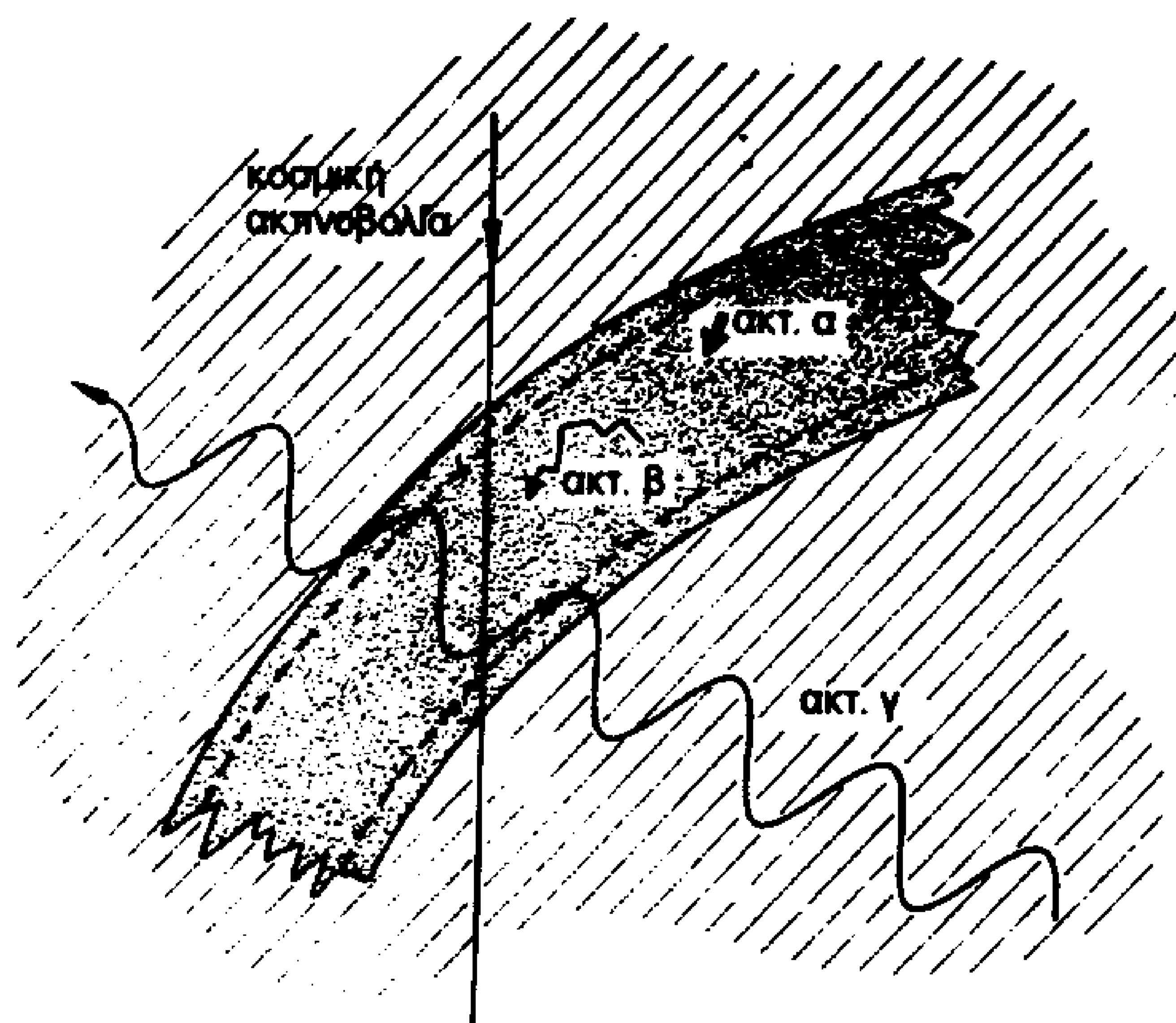
β. Ο ρυθμός με τον οποίο έχει ακτινοβοληθεί κατά το χρονικό αυτό διάστημα. Η φυσική δόση οφείλεται στη ραδιενέργεια του δείγματος, και του περιβάλλοντος μέσα στο οποίο βρέθηκε. Η ραδιενέργεια αυτή προέρχεται από τις φυσικές ραδιενεργές σειρές του ουρανίου, του θορίου και από το ισότοπο του καλίου ^{40}K . Υπάρχουν επίσης μικρότερες συνεισφορές από ρουβίδιο και από την κοσμική ακτινοβολία. Το ισότοπο του καλίου, το ραδιενεργό K^{40} , περιέχεται στο φυσικό κάλιο με συγκέντρωση περίπου 0,01%. Εκπέμπει σωματίδια β που έχουν ενέργεια, η οποία επιτρέπει διείσδυση μερικών χιλιοστών στα κεραμικά. Το K^{40} εκπέμπει και ακτινοβολία γ η οποία διεισδύει στο χώμα ή στο κεραμικό σε απόσταση περίπου 30cm. Από το θόριο και το ουράνιο προκύπτει και μια ακτινοβολία α της οποίας η διεισδυτική ικανότητα στο κεραμικό είναι 0,01 έως 0,05 mm.

Λόγω της μεγαλύτερης διεισδυτικότητας της ακτινοβολίας γ η συνεισφορά της στη θερμοφωταύγεια προέρχεται σχεδόν αποκλειστικά από ραδιοϊσότοπα στο χώμα (Σχήμα 4.4).

Η συνεισφορά των σωματιδίων α είναι εξολοκλήρου εσωτερική και των σωματιδίων β στα εξωτερικά 2mm του δείγματος είναι απορριπτέα. Σε αυτό το

εξωτερικό στρώμα η δόση είναι μεταφερόμενη μεταξύ του κεραμικού και του χώματος.

Δηλαδή: $D = KD_{\alpha} + D_{\beta} + D_{\gamma} + D_c$



Σχήμα 4.4. Σχηματική παρουσίαση της επίδρασης των σωματιδίων α, β και της ακτινοβολίας γ στην θερμοφωταύγεια ενός αντικειμένου. Για ένα τυπικό κεραμικό και χώμα οι σχετικές συνεισφορές είναι: α:45%, β:30%, γ:21% και κοσμική:3%. Οι σχετικές συνεισφορές από τα τρία βασικά ραδιενεργή ισότοπα είναι: κάλιο:21%, θόριο:37% και ουράνιο:39%

όπου:

K: συντελεστής που εκφράζει την αποτελεσματικότητα της ακτινοβολίας α σε σχέση με την ακτινοβολία β στο να προκαλεί θερμοφωταύγεια

D_{α} , D_{β} , D_{γ} : ακτινοβολίες αντίστοιχα σωματιδίων α, β και γ φωτονίων από τη διάσπαση των φυσικών ραδιενεργών στοιχείων

D_c : κοσμική ακτινοβολία

Σαν παράδειγμα αναφέρουμε ότι ένα δείγμα (από οποιοδήποτε αντικείμενο) που περιέχει 1ppmU, 1ppmTh, και 1% K θα ακτινοβολείται κατά τη διάρκεια του χρόνου t με σωματία α, β και ακτίνες γ με τους ακόλουθους ρυθμούς (σε mrad/yr):

	Από α	Από β	Από γ	Ολικός ρυθμός
1ppmU	266	12,1	23,4	62,1
1ppmTh	69,5	2,3	6,6	15,9
1% K	0,0	71,5	21,6	93,1

Πίνακας 4.1. Ετήσιες δόσεις των φυσικών ραδιενεργών στοιχείων (mrad/yr). Στον υπολογισμό του ολικού ρυθμού λαμβάνουμε υπόψη ότι τα σωματίδια α συνεισφέρουν μόνον κατά 10% στη θερμοφωταύγεια συγκριτικά με τα β σωματίδια και την ακτινοβολία γ.

Για την κοσμική ακτινοβολία ο ρυθμός δόσης είναι περίπου 30 mrad/yr σε βάθος 60 cm.

Στον υπολογισμό του ρυθμού δόσης πρέπει να ληφθεί υπόψη και το μέγεθος του κρυστάλλου γιατί τα σωματίδια α και β έχουν μικρή εμβέλεια. Έτσι τα σωματίδια α από το περιβάλλον που δεν ακτινοβολούν πιο βαθιά από 20 μέχρι 30 μm από την επιφάνεια του κρυστάλλου δεν λαμβάνονται υπόψη, για κόκκους με διαμέτρους πάνω από περίπου 100μm. Για μικρούς κόκκους τα σωματίδια β των ραδιενεργών ισοτόπων του ίδιου δείγματος δεν λαμβάνονται υπόψη γιατί έχοντας εμβέλειες της τάξης του mm θα δώσουν το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειάς τους στο περιβάλλον. Το ίδιο συμβαίνει σε μεγαλύτερο βαθμό με τις ακτίνες γ για τις οποίες υπολογίζουμε μόνο το ρυθμό δόσης από το περιβάλλον.

Η ηλικία του δείγματος δίνεται από το λόγο:

$$t = \frac{\text{Φυσική ή Αρχαιολογική Δόση (rad)}}{\text{Ρυθμός Δόσης (rad/yr)}} \quad \text{ή} \quad t = \frac{D_{\text{eq}} + I}{KD_{\alpha} + D_{\beta} + D_{\gamma} + D_c}$$

Στην πράξη υπεισέρχονται ορισμένοι παράγοντες που δημιουργούν πολυπλοκότητα στις μετρήσεις και είναι δυνατόν να εισάγουν σφάλματα. Οι παράγοντες αυτοί επιβάλλουν τη λήψη ιδιαίτερων προφυλάξεων τόσο κατά τη δειγματοληψία όσο και κατά τις μετρήσεις στο εργαστήριο. Μερικοί από τους παράγοντες αυτούς είναι οι παρασιπικές θερμοφωταύγειες, η απώλεια θερμοφωταύγειας με το χρόνο, η ανομοιογένεια του δείγματος, οι μεταβολές της ευαισθησίας του δείγματος κλπ.

4.4. Προετοιμασία του δείγματος

Η προετοιμασία του δείγματος για τη μέτρηση της φυσικής θερμοφωταύγειας μπορεί να γίνει με δυο διαφορετικές τεχνικές που συνεπάγεται δύο διαφορετικούς τρόπους εκτίμησης της συνολικής δόσης ακτινοβολίας.

α. Τεχνική των λεπτών κόκκων

Το πρώτο βήμα σε όλες τις τεχνικές είναι η αφαίρεση 2 mm στρώματος από κάθε επιφάνεια του δείγματος με διαμαντένιο τροχό. Απορρίπτεται έτσι η εξωτερική επιφάνεια για τους εξής λόγους:

- Η δόση β σε αυτή είναι μεταφερόμενη μεταβολή της ραδιενέργειας που περιέχει και της ανταποκρινόμενης ακτινοβολίας στο έδαφος
- Θα πρέπει να υπάρχει ένα μικρότερο επίπεδο θερμοφωταύγειας στην εξωτερική επιφάνεια λόγω της επίδρασης της ηλιακής ακτινοβολίας και
- Η μόλυνση του εδάφους θα πρέπει να αφαιρεθεί λόγω του υψηλού επιπέδου της γεωλογικής θερμοφωταύγειας.

Γίνεται δειγματοληψία ποσότητας περίπου 200mg από το αντικείμενο

Όλες οι εργασίες πρέπει να γίνονται σε ένα ήπιο κόκκινο φωτισμό για αποφυγή αποχρωματισμού. Το δείγμα αφού καθαριστεί και κονιοποιηθεί βαπτίζεται μέσα σε ακετόνη όπου οι κόκκοι με διαφορετική διάμετρο διαχωρίζονται ανάλογα με το χρόνο καταβύθισής τους. Έτσι διαχωρίζονται κόκκοι μεγέθους 1 με 8 μm. Μετά από ξήρανση αποκτούμε δείγματα περίπου 1 mg που τοποθετούνται πάνω σε δίσκους αλουμινίου διαμέτρου 1cm και πάχους 0,5mm.

Ανάλυση ραδιενέργειας	← rads/έτος
α- ακτινοβολία	1.26
Ενεργός α-δόση (K=0,091)	0.115
β-δόση (U, Th)	0.051
β-δόση (K-40)	0.153
γ-ακτινοβολία από το έδαφος	0.085
κοσμική ακτινοβολία	0.015
ολική	0.419
διορθωμένη τιμή	0.398
<hr/>	
ανάλυση φωτεινής καμπύλης TL	← rads
ED για β-δόση	707
διόρθωση υπεργραμμικότητας	200
ολική φυσική συσσωρευμένη δόση	907
<hr/>	
εκτιμούμενη ηλικία	2270 χρόνια
<hr/>	
αρχαιολογική ηλικία	2300 ± 50 χρόνια

Πίνακας 4.2. Ηλικία TL τεμαχίων Ελληνικών αγγείων με την τεχνική ΛΚ [Θεοδωρακόπουλος Χ, 1996].

Μερικοί δίσκοι χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της φυσικής θερμοφωταύγειας. Άλλοι πάλι μετριοούνται αφού πρώτα εκτεθούν σε σωματίδια β ή ακτινοβολία γ. Ένα άλλο μέρος εκτίθεται σε σωματίδια α. Ένα σημαντικό σημείο της διαδικασίας αυτής είναι ότι πρέπει να υπάρξει καθυστέρηση μιας εβδομάδας όπου τα δείγματα να εκτίθενται σε θερμοκρασία 100°C με σκοπό να εξαφανιστούν τα ξεθωριασμένα συστατικά από την τεχνητή θερμοφωταύγεια. Επίσης πρέπει να γίνουν ορισμένες πρόσθετες προθερμαντικές διαδικασίες. Ο Πίνακας 4.2. αναφέρει τα αποτελέσματα μετρήσεων θερμοφωταύγειας και ρυθμών δόσεων α, β, γ ακτινοβολίας και κοσμικής ακτινοβολίας με την τεχνική λεπτών κόκκων για τον προσδιορισμό της ηλικίας τεμαχίων ελληνικών αγγείων.

β. Τεχνική μεγάλων κόκκων (MK)

Η μέθοδος επιδιώκει να διαχωρίσει τους κρυσταλλικούς κόκκους (π.χ. χαλαζία) από τη μητρική μάζα (πηλός) και γι' αυτό απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα δείγματος (5g-10g)

Σ' αυτή την περίπτωση λαμβάνονται υπόψη μεγάλοι κρυσταλλικοί κόκκοι (100μm-1mm) όπου η α-ακτινοβολία είναι αμελητέα και υπολογίζονται μόνο οι β- και γ-ακτινοβολίες. Οι κόκκοι αυτοί λαμβάνονται αφού προηγουμένως κατεργαστούν με υδροφθορικό οξύ. Το υδροφθορικό οξύ διαλύει τον εξωτερικό φλοιό των κόκκων (inclusions) που έχουν επηρεαστεί από βομβαρδισμούς α-σωματιδίων.

Η ηλικία παρέχεται από τον γενικό τύπο χωρίς τον όρο D_{α} . Το σφάλμα είναι $\pm 5\%$ και μπορεί να περιοριστεί κάτω από ορισμένες συνθήκες μέχρι και $\pm 3\%$.

Παράλληλα με τη μέθοδο MK χαλαζία, χρησιμοποιούνται και MK άστριου όπου μετριέται ακόμα και η β-δόση που προέρχεται από το K-40 του κρυστάλλου ($K-AlSi_3O_8$) και η μέτρηση αυτή συμπεριλαμβάνεται στην εσωτερική ή β-ολική δόση. Ο Πίνακας 4.3. αναφέρει ένα παράδειγμα της μεθόδου MK.

<u>Ανάλυση ραδιενέργειας</u>	<u>rads/έτος</u>
β-δόση (ολική)	0.296
γ-δόση (περιβάλλον)	0.146
ολική	0.442
<u>Ανάλυση φωτεινής καμπύλης TL</u>	<u>rads</u>
ED β-δόσης	3197
διόρθωση υπεργραμμικότητας	-60
ολική συσσωρευμένη δόση	3137
<u>εκτιμώμενη ηλικία</u>	<u>4560 ± 370 χρόνια π.Χ.</u>
<u>αρχαιολογική ηλικία</u>	<u>Μέση Νεολιθική</u>

Πίνακας 4.3. Ηλικία TL οστράκων Νεολιθικής περιόδου από το Σέσκλο, SKB(I) 72 [Θεοδωρακόπουλος Χ., 1996].

4.5. Τεχνική Εφαρμογής – Εξοπλισμός

Η χρησιμοποιούμενη συσκευή για μέτρηση της θερμοφωταύγειας συνιστάται από τρεις μονάδες. Ένα θάλαμο κενού στον οποίο θερμαίνεται το δείγμα με ελεγχόμενο ρυθμό (συνήθως 5-10°C/sec) στην θερμοκρασιακή περιοχή των 20-500°C, από έναν ευαίσθητο ανιχνευτή φωτός για τη μέτρηση της εκπεμπόμενης θερμοφωταύγειας με τη χρήση πολυκαναλικού αναλυτή και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή για τη λογισμική επεξεργασία των δεδομένων. Ένας αριθμός μετρήσεων γίνεται συνήθως για:

- τη λήψη της φυσικής φωτεινότητας από το δείγμα με τη μέθοδο της προσθετικής διαδικασίας, κατά την οποία προσδιορίζεται η ολική φυσική θερμοφωταύγεια που έχει συσσωρευτεί σ' ένα υλικό από τον καιρό που ψήθηκε για τελευταία φορά,
- την ευαισθησία του δείγματος σε α- και β- ακτινοβολία, και
- την πιθανή μη-γραμμικότητα της λαμβανόμενης θερμοφωταύγειας με τη δόση ακτινοβολίας.

Εκτός των παραπάνω συσκευών απαιτούνται βοηθητικά όργανα για τον καθορισμό του φυσικού περιεχομένου των ουρανίου, θορίου και καλίου στο δείγμα και στο περιβάλλον του (Δοσιμετρία), καθώς και αυτόματη ακτινοβολήση από ραδιενεργές πηγές.

4.6. Παραδείγματα – Εφαρμογές

Με τη μέθοδο της θερμοφωταύγειας έχουν χρονολογηθεί τα παρακάτω αντικείμενα. Τα αποτελέσματα των εφαρμογών αυτών κρίνονται ικανοποιητικά καθώς οι αποκλίσεις στην ηλικία των αντικειμένων που χρονολογήθηκαν δεν εμπόδισαν την αντικειμενική τους ένταξη στην χρονική περίοδο, στην οποία ανήκουν.

α. Νεολιθικά όστρακα αγγείων από διάφορα μέρη του κόσμου συμπεριλαμβανόμενης της Ελλάδας χρονολογήθηκαν με τις τεχνικές ΛΚ και ΜΚ. Τα σφάλματα κυμάνθηκαν από ±5 έως και ±10% (Lyritzis κ.ά., 1982). Στην Ελλάδα η μέθοδος της θερμοφωταύγειας μεγάλων κόκκων έχει εφαρμοσθεί σε νεολιθικά αγγεία από τους νεολιθικούς οικισμούς Σέσκλου και Διμηνίου. Σ' αυτή την περίπτωση η σχετική αρχαιολογική χρονολόγηση δεν ήταν αποτελεσματική λόγω ελλειπών πληροφοριών που αφορούν το στύλ των αγγείων ως και την στρωματογραφία.

β. Ψημένοι πηλοί, όπως από τα τοιχώματα κλιβάνων ή εστίες πύρωσης. Έχουν χρονολογηθεί Μινωικοί κλίβανοι στην Κρήτη με τα αποτελέσματα που δίνονται στον Πίνακα 4.4 [Γ.Λυριτζής, 1986].

γ. Πήλινα κεραμικά (terracotta): Έχουν χρονολογηθεί και έχουν εφαρμοστεί τεστ αυθεντικότητας

δ. Λάβα χρονολογήθηκε με ηλικίες 33000 ±2000 χρόνια (Gillot κ.ά. 1978).

ε. Χρονολόγηση καμένων πυριτόλιθων από την παλαιολιθική θέση Combe Grenal, μια επιφανειακή σπηλιά στην περιοχή Perigord της Γαλλίας (Bowman & Sieviking, 1983). Η χρονολόγηση έδωσε ηλικίες μεταξύ 44.000 και 113.000 χρόνια.

<u>Θέση</u>	<u>Ηλικία (χρόνια π.Χ.)</u>
Στύλος Χανίων	1880 ±150
Φαιστός 1	1520 ±210
Φαιστός 3	1830 ±150
Αγία Τριάδα	1560 ±140
Κάτω Ζάκρος	1350 ±100
Καλό χωριό Μιραμπέλου (Ρωμαϊκός)	20 ±90 μ.Χ.

Πίνακας 4.4. Χρονολόγηση μινωικών κλιβάνων στην Κρήτη.

στ. Μεταλλουργικές σκουριές (Elizsch κ.ά. 1983). Οι σκουριές προέρχονται από προϊστορικές και Ρωμαϊκές θέσεις τήξης μολύβδου-αργύρου από τα νησιά Σίφνος και Θάσος.

Οι ηλικίες που δόθηκαν με την τεχνική ΛΚ χαλαζία κυμάνθηκαν μεταξύ 990 ±70 και 4950 ±530 χρόνια πριν από σήμερα. Για την Αγιο Σώστη στη Σίφνο η αναμενόμενη ηλικία ήταν 2500-5000 χρόνια και η χρονολόγηση με θερμοφωταύγεια έξι κεραμικών έδωσε 2440-4000 χρόνια, ενώ οι ηλικίες με θερμοφωταύγεια στις σκουριές κυμάνθηκαν μεταξύ 1410-4950 χρόνια. Για τη Θάσο η αναμενόμενη αρχαιολογική ηλικία ήταν 1000-2500 χρόνια, που επιβεβαιώθηκε πιο συγκεκριμένα με τη χρονολόγηση TL τριών δειγμάτων σκουριάς.

Η δυσκολία που αντιμετωπίστηκε στη χρονολόγηση σκουριών ήταν η ανομοιογένεια στο εσωτερικό της σκουριάς σε ότι αφορά την κατανομή των κρυσταλλικών μεγεθών και της ραδιενέργειας.

η. Καμένες πέτρες και κεραμικά από προϊστορικές θέσεις της Δανίας, Νορβηγίας, Σουηδίας (Mejdahl, 1983) με την τεχνική των ΜΚ χαλαζία και αστρίου Το σφάλμα στις ηλικίες κυμάνθηκε μεταξύ ±5-7%, για ηλικίες 310-1350 μ.Χ.

Βιβλιογραφία

- Aitken M.J., *Science-based Dating in Archaeology*, Longman, 1990.
- Aitken M.J., *TL Dating*, Academic Press, N. York, 1985.
- Bangert U. & Henning G.J., *Effects of sample preparation and the influence of clay impurities on the TL dating of calcitic cave deposits*, PACT 3, 1979.
- Bailif I.K. & Aitken M.J., *Use of TL dosimetry for evaluation of internal beta dose-rate in archaeological dating*, Nucl. Instr. Meth. 173, 1980.
- Bowman S.G.E. & Sieviking de G., *TL dating of burnt flint from Combe Grenal*, PACT 9(1), 1983.
- Charalambous S., Hasan F., Michael C., Siona S. and Tzamarias S., *Dating using the shape of the TL glow-curve*, PACT 6, 1982.
- Daniels F., Boyd C.A. & Saunders D.F., *Thermoluminescence as a research tool*, Science 117, 1953.
- European Science Foundation, *Handbook for Archaeologist, No 1, TL dating*, 1983.
- Fleming S.J., *The predose technique: A new TL dating method*, Archaeometry 15(1), 1973.
- Fleming S.J., *Dating in Archaeology*, J.M. Dent & Sons, London, 1976.
- Fleming S.J., *TL Dating in Archaeology*, Oxford, Univ. Press, 1979
- Θεοδωρακόπουλος Χ., *Θερμοφωταύγεια, Σεμινάριο Τελειοφοίτων ΤΕΙ ΑΘΗΝΑΣ* 1996.
- Ιωακείμογλου Ε., *Η Συμβολή των Θετικών Επιστημών στην Μελέτη των Έργων Τέχνης και των Αρχαιολογικών Αντικειμένων. Μέθοδοι Χρονολόγησης, Σημειώσεις ΤΕΙ ΑΘΗΝΑΣ* 1989.
- Λυριτζή Γ., *Αρχαιομετρία, Εκδόσεις Καρδαμίτσα, Αθήνα* 1986.
- McKerrel H., Mejdahl V., Francoiw H & Portal G. *Thermoluminescence and Glozel*, Antiquity XL VIII, 1974.
- Mejdahl V., *Dosimetry techniques in TL Dating*, Riso Report No. 261, Denmark, 1972.
- Mejdahl V., & Winter-Nielsen M., *TL dating based on feldspar inclusions*, PACT 6, 1982.
- Tite M.S. & Waine J., *Thermoluminescence dating Q A reappraisal*, Archaeometry 5, 1962.
- Wontle A., *TL dating: a review of recent applications to nonpottery materials*, Archaeometry 22(2), 1980.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

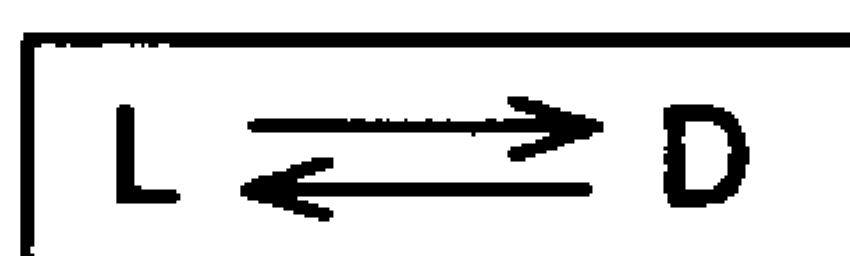
ΡΑΚΕΜΟΠΟΙΗΣΗ ΑΜΙΝΟΞΕΩΝ

5.1. Αρχή της μεθόδου

Τα αμινοξέα είναι οι δομικές μονάδες των μακρομορίων των πρωτεϊνών από τις οποίες αποτελούνται οι ζώντες οργανισμοί και ιδιαίτερα σε ότι αφορά την χρονολόγηση, τα οστά, τα δόντια και τα όστρακα.

Ένα μόριο πρωτεΐνης περιλαμβάνει μια μακριά αλυσίδα διαφορετικών αμινοξέων που ενώνονται μεταξύ τους με πεπτιδικούς δεσμούς και έχει μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 10.000. Μακρομόρια αμινοξέων με μικρότερα μοριακά βάρη ονομάζονται πολυπεπτίδια. Στα κόκαλα το 90% του πρωτεϊνικού μέρους αποτελείται από μόρια κολλαγόνου, τα οποία παρουσιάζουν την ίδια αλληλοδιαδοχή αμινοξέων και έτσι ταυτοποιούνται κατά την ανάλυση από την χαρακτηριστική δομή των αμινοξέων που παρουσιάζουν.

Σε ένα ζώντα οργανισμό οι φυσικές ή οι ζωικές πρωτεΐνες που περιέχει αποτελούνται μόνο από τα L αμινοξέα. Μετά τον θάνατο του οργανισμού τα L αμινοξέα μετατρέπονται σε D αμινοξέα σύμφωνα με την αμφίδρομη αντίδραση που ονομάζεται αντίδραση ρακεμοποίησης:



Το σύστημα τείνει προς την ισορροπία όταν ο λόγος των συγκεντρώσεων των δύο εναντιομερών ισούται με την σταθερά ισορροπίας K. Συνήθως ο λόγος αυτός είναι 50:50. Ο Πίνακας 5.1. δείχνει τον απαιτούμενο χρόνο για την ρακεμοποίηση υδατικού διαλύματος ασπαρτικού οξέος, ισολευκίνης και αλανίνης σε pH 7.6 καθώς επίσης και τον ρυθμό ρακεμοποίησης ανά έτος για θερμοκρασίες 0°C και 25°C.

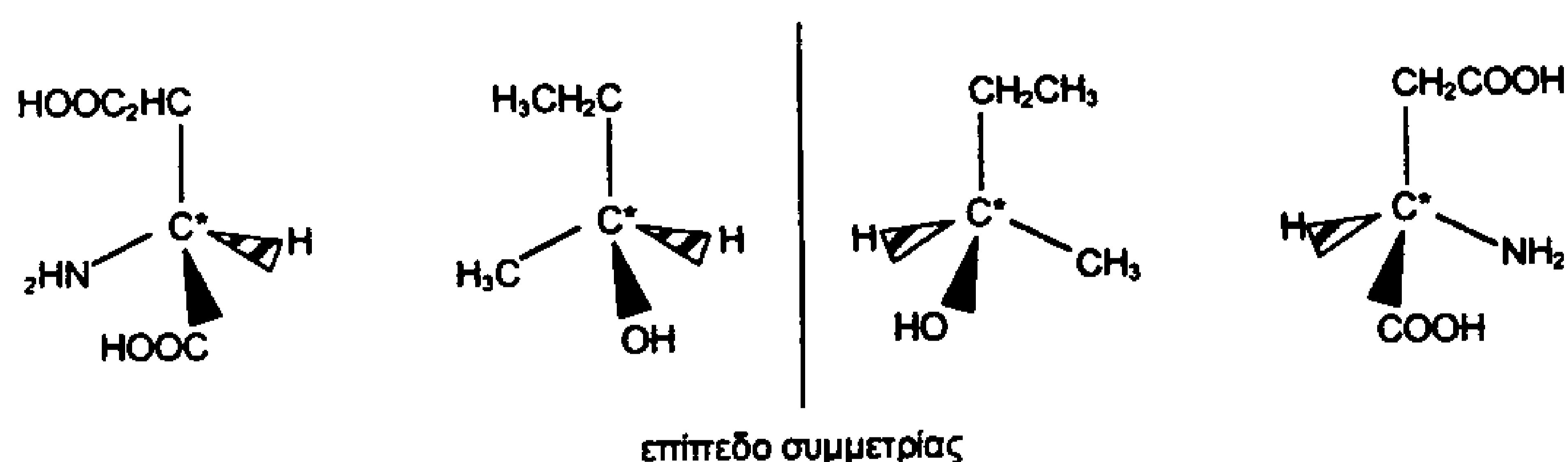
	Ημιζωή (χιλιάδες χρόνια)		Ρυθμός ρακεμοποίησης (ανά έτος)	
	0°C	25°C	0°C	25°C
Ασπαρτικό οξύ	430	3	0.8×10^{-6}	120×10^{-6}
Αλανίνη	1400	12	0.25×10^{-6}	30×10^{-6}
Ισολευκίνη	~6000	~50	$\sim 0.07 \times 10^{-6}$	$\sim 8 \times 10^{-6}$

Πίνακας 5.1. Τιμές της ημιζωής και του ρυθμού ρακεμοποίησης τριών βασικών αμινοξέων. Η ημιζωή ισούται με $(0,693/2k)$, όπου k είναι ο ρυθμός ρακεμοποίησης για το ασπαρτικό οξύ και την αλανίνη. Στην περίπτωση της ισολευκίνης η ημιζωή ισούται με $(0,693/1,75k)$

Η μέθοδος που άρχισε ν' αναπτύσσεται από το 1968 και μετά, στηρίζεται στην ρακεμοποίηση των αμινοξέων του κολλαγόνου των οστών η οποία συμβαίνει μετά τον θάνατο του οργανισμού και συγκεκριμένα στον προσδιορισμό του λόγου της συγκέντρωσης των δεξιόστροφων προς την συγκέντρωση των αριστερόστροφων αμινοξέων (D/L).

Οι δύο τύποι των αμινοξέων το D και το L αμινοξύ είναι σχεδόν ταυτόσημοι στη χημική συμπεριφορά τους, διαφέρουν μόνο ως προς την ασυμμετρία του συντακτικού τους τύπου.

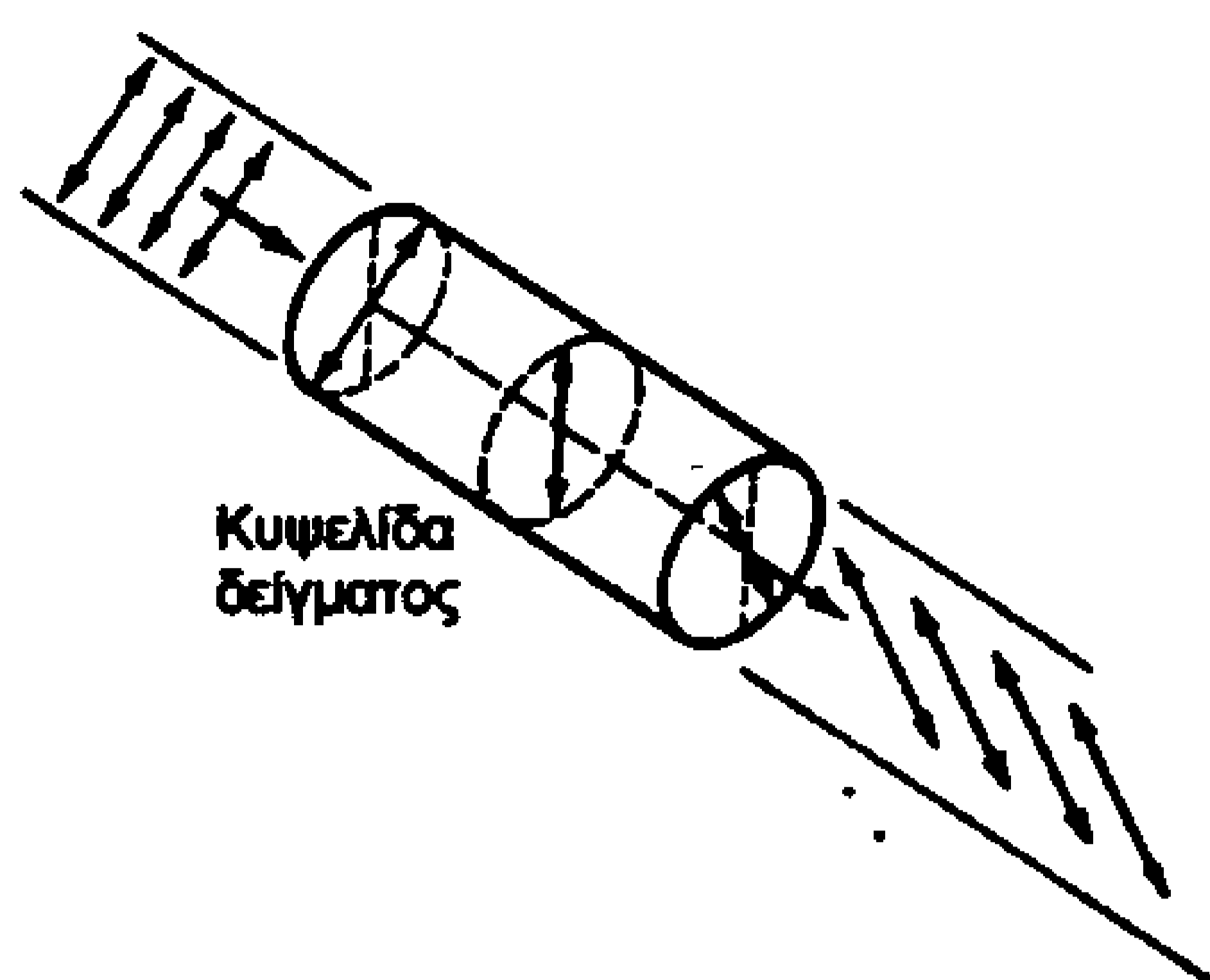
Ένα άτομο άνθρακα με τετραεδρική υβριδοποίηση sp^3 λέγεται ασύμμετρο αν είναι ενωμένο με τέσσερις διαφορετικές ομάδες ατόμων και συμβολίζεται με C^* (Σχήμα 5.1).



Σχήμα 5.1 Εναντιομερή του ασπαρτικού οξέος.

Σε κάθε ένωση με ασύμμετρο άτομο άνθρακα αντιστοιχούν δύο στερεοϊσομερή που είναι συμμετρικά ως προς το επίπεδο (σχέση ειδώλου – αντικειμένου) και που δεν ταυτίζονται. Αυτά τα ισομερή ονομάζονται εναντιομερή. Οι ενώσεις με ασύμμετρο άτομο άνθρακα είναι οπτικά ισομερείς ενώσεις, δηλαδή έχουν την δυνατότητα να στρέφουν το επίπεδο του πολωμένου φωτός κατά μια γωνία προς τα δεξιά (dextrorotary, +) ή προς τα αριστερά (levorotary, -). Η έκταση της στροφής εξαρτάται από την ειδική στροφή της ουσίας σε μια ορισμένη θερμοκρασία T και σε ένα ορισμένο μήκος κύματος ακτινοβολίας λ και τη συγκέντρωση της ουσίας.

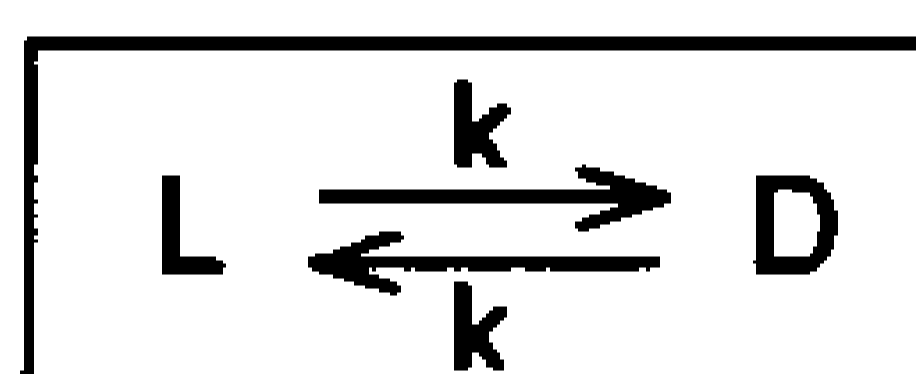
Τα εναντιομερή στρέφουν το επίπεδο του πολωμένου φωτός κατά την ίδια γωνία σε απόλυτη τιμή αλλά με αντίθετα σημεία. Έτσι διακρίνουμε τα D(+) εναντιομερή που είναι δεξιόστροφα και τα L(-) εναντιομερή που είναι αριστερόστροφα. Ισομοριακό μίγμα D και L εναντιομερών παρουσιάζει μηδενική συνολική ειδική στροφή και ονομάζεται ρακεμικό μίγμα.



Σχήμα 5.2. Στροφή προς τα δεξιά του επιπέδου πολωμένου φωτός

5.2. Η χημική κινητική της ρακεμοποίησης των αμινοξέων.

Ας θεωρήσουμε την αντίδραση ρακεμοποίησης



όπου: k =σταθερά ταχύτητας

Με το θάνατο του οργανισμού, δηλαδή για $t=0$, η αρχική συγκέντρωση του εναντιομερούς L είναι a_0 ενώ αντίστοιχα η αρχική συγκέντρωση του εναντιομερούς D είναι μηδενική. Μετά παρέλευση χρόνου t οι συγκεντρώσεις των εναντιομερών θα είναι αντίστοιχα a_0-x και x , όπου x θα είναι η συγκέντρωση των D εναντιομερών, ενώ στην κατάσταση ισορροπίας ($t=t_e$) τα αντίστοιχα μεγέθη θα είναι a_0-x_e και x_e

Επειδή η σταθερά ισορροπίας K της ρακεμοποίησης είναι ίση με τη μονάδα προκύπτει ότι και στην ισορροπία το μίγμα των αμινοξέων L και D είναι ισομοριακό ($x_p=a_0/2$).

Η ταχύτητα της αντίδρασης εκφράζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{dx}{dt} = v = k[[\text{Αντιδρ.}] - [\text{Προϊόντων}]]$$

$$V = -\frac{dx}{dt} = k(a_0 - x) - kx = ka_0 - 2kx \implies$$

$$\frac{dx}{ka_0 - 2kx} = dt \quad \text{ή} \quad \frac{d(ka_0 - 2kx)}{ka_0 - 2kx} = -2kdt$$

$$\boxed{\text{Ln} \frac{a_0}{a_0 - 2x} = 2kt} \quad (5.1)$$

θέτουμε: $a_0 - x = [L]$ και $x = [D]$ επομένως:

$$a_0 - 2kx = L - D$$

$$\text{και} \quad a_0 = L + D$$

Αντικαθιστώντας τα a_0 και $a_0 - 2x$ με τις τιμές τους στην εξίσωση (5.1) έχουμε:

$$\text{Ln} \frac{L + D}{L - D} = 2kt \quad \text{ή}$$

$$\boxed{\text{Ln} \frac{1 + D/L}{1 - D/L} = 2kt}$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι η βασική σχέση από την οποία υπολογίζεται η ηλικία του δείγματος εάν μετρηθεί ο λόγος D/L και εάν είναι γνωστή η σταθερά ταχύτητας k .

Αντίθετα αν γνωρίζουμε την ηλικία ενός οστού, μετρώντας το λόγο D/L μπορούμε να προσδιορίσουμε τη θερμοκρασία του εδάφους ταφής του οστού.

5.3. Προϋποθέσεις χρονολόγησης

Όπως φαίνεται και στον πίνακα 5.1 ο ρυθμός ρακεμοποίησης εξαρτάται έντονα από τη θερμοκρασία. Για το ασπартικό οξύ, αλλαγή της θερμοκρασίας ταφής ή διατήρησης του οστού κατά 1°C , προκαλεί αλλαγή στον ρυθμό ρακεμοποίησης κατά 25% περίπου και κατά συνέπεια σφάλμα στην προσδιοριζόμενη ηλικία αυτής της τάξης μεγέθους. Συνεπώς για να χρονολογήσουμε ένα οστό απαιτείται να γνωρίζουμε την μέση θερμοκρασία ταφής. Εάν αυτή δεν είναι γνωστή τότε ή κάνουμε μια εκτίμηση της θερμοκρασίας ή χρησιμοποιούμε μια διαδικασία βαθμονόμησης κατά την οποία υπολογίζεται η σταθερά ταχύτητας k ρακεμοποίησης του αμινοξέος στη θέση που βρέθηκε το οστό. Αυτό επιτυγχάνεται με μέτρηση του λόγου D/L σε οστό που έχει χρονολογηθεί με ^{14}C . (Για $t < 40.000$ χρόνια).

Μετά από αυτή τη βαθμονόμηση (k γνωστά) μπορούν να χρονολογηθούν όλα τα άλλα οστά από τις γύρω περιοχές.

Οι σταθερές ρακεμοποίησης καθορίζουν το χρονικό εύρος εφαρμογής της μεθόδου. Έτσι εάν η χρονολόγηση γίνει με βάση την ισολευκίνη το χρονικό εύρος φθάνει τα 110.000 χρόνια για μέση θερμοκρασία ταφής 20°C ενώ αντίστοιχα με το ασπαρτικό οξύ είναι 20.000 χρόνια. Πρέπει να σημειωθεί ότι το χρονικό εύρος εφαρμογής της μεθόδου αυξάνει όταν η θερμοκρασία ελαττώνεται.

Έτσι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, το χρονικό εύρος εφαρμογής της μεθόδου μπορεί να επεκταθεί σε 150.000 χρόνια με το ασπαρτικό οξύ και στα 500.000 χρόνια με την ισολευκίνη [E.Ιωακείμογλου, 1989].

5.4. Δειγματοληψία

Η απαιτούμενη ποσότητα δείγματος εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη μέθοδο για την μέτρηση του λόγου των συγκεντρώσεων των δύο εναντιομερών και το είδος του υλικού που θα χρονολογηθεί. Έτσι, για τα οστά η απαιτούμενη ποσότητα δείγματος είναι 5-10g στην περίπτωση που εφαρμόζεται η αέριος χρωματογραφία ή η υγρή χρωματογραφία και 1g στην περίπτωση που εφαρμόζεται η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης. Για τα δόντια είναι 0.5g και για τα όστρακα 5mg.

5.5. Μετρήσεις - Πειραματική διαδικασία

Η μέτρηση του λόγου των συγκεντρώσεων των δύο εναντιομερών γίνεται με χρωματογραφικές τεχνικές (αέρια χρωματογραφία ή υγρή χρωματογραφία, είτε με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης). Συνήθως επιλέγεται το ασπαρτικό οξύ επειδή παρουσιάζει μεγάλο ρυθμό ρακεμοποίησης (βλ. Πίνακα %.1). Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια :

α. Προετοιμασία του δείγματος:

- Πλύσιμο του δείγματος με αραιό HCl, αποσταγμένο νερό και υπερήχους για την απομάκρυνση των ξένων σωμάτων της επιφάνειας και των ελεύθερων αμινοξέων.
- Υδρόλυση των πρωτεϊνών.
- Διαχωρισμός των αμινοξέων σε ομάδες με χρωματογραφία ιονοανταλλαγής. Μία από τις ομάδες περιέχει μόνο το ασπαρτικό οξύ το οποίο και επιλέγεται για περαιτέρω ανάλυση.

β. Μέτρηση του λόγου D/L του ασπαρτικού οξέος του δείγματος.

Η ανάλυση του δείγματος των εναντιομερών D, L του ασπαρτικού οξέος μπορεί να γίνει είτε με συνδυασμό της χρωματογραφίας ιονοανταλλαγής για το διαχωρισμό των αμινοξέων και της αντίδρασης με νινυδρίνη για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των εναντιομερών είτε με αέρια χρωματογραφία όπου με αντίδραση με την L-λευκίνη τα εναντιομερή του ασπαρτικού οξέος μετατρέπονται σε δύο

διαστερεοϊσομερή διπεπτίδια με διαφορετικούς χρόνους συγκράτησης στη χρωματογραφική στήλη.

5.6. Προσδιορισμός της σταθεράς ταχύτητας

Η κινητική εξίσωση της ρακεμοποίησης των αμινοξέων (σχέση 5.2) μπορεί αντίστροφα να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της σταθεράς ταχύτητας του αμινοξέος και ειδικότερα του ασπαρτικού οξέος, εάν είναι γνωστή η ηλικία του δείγματος. Η διαδικασία έχει ως εξής:

Το δείγμα χρονολογείται με τη βοήθεια μίας άλλης μεθόδου χρονολόγησης που συνήθως είναι η μέθοδος του ^{14}C , στην συνέχεια μετράται ο λόγος των συγκεντρώσεων των εναντιομερών D/L σύμφωνα με την διαδικασία που παρουσιάστηκε στις προηγούμενες παραγράφους και με τη βοήθεια της κινητικής εξίσωσης για το ασπαρτικό οξύ

$$\ln \frac{1 + D/L}{1 - D/L} - 0,14 = 2k_{\text{ασπ}} t$$

όπου t είναι η ηλικία του δείγματος γνωστή απ' τη χρονολόγηση με ραδιάνθρακα, και 0,14 είναι διορθωτικός παράγοντας, υπολογίζεται η σταθερά ταχύτητας.

Έτσι χρησιμοποιώντας αυτή την τιμή του k και τις τιμές των λόγων D/L μπορούμε με τη βοήθεια της κινητικής εξίσωσης να προσδιορίσουμε το χρόνο t για οστά της ίδιας περιοχής.

$$t = \frac{\ln \frac{1 + D/L}{1 - D/L} - 0,14}{2 k_{\text{ασπ}}}$$

5.7. Προσδιορισμός της μέσης θερμοκρασίας ταφής του οστού.

Με τη μέθοδο των αμινοξέων μπορούμε να προσδιορίσουμε τη μέση θερμοκρασία ταφής του οστού χρησιμοποιώντας το νόμο του Arrhenius.

$$k = A \cdot e^{-E/RT}$$

$$\text{ή} \quad \ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

όπου:

A = σταθερά

E = ενέργεια ενεργοποίησης

k = σταθερά ταχύτητας στη θερμοκρασία T

T = θερμοκρασία

R = παγκόσμιος σταθερά των αερίων

Εφαρμόζοντας τον τύπο για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες T_1 , T_2 στις οποίες αντιστοιχούν οι τιμές k_1 , k_2 των σταθερών ταχύτητας έχουμε:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = +\frac{E}{R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 \times T_2}$$

Έτσι εάν γνωρίζουμε ή προσδιορίσουμε την τιμή της σταθεράς ταχύτητας k_2 π.χ. του ασπαρτικού οξέος, σε μια θερμοκρασία T_2 (π.χ. $T_2 = 23^\circ\text{C}$), τότε δεδομένου ότι η τιμή k_1 της σταθεράς ταχύτητας του ασπαρτικού οξέος έχει προσδιορισθεί στη θέση ταφής με βάση την διαδικασία που περιεγράφη στην προηγούμενη παράγραφο και γνωστού ότι $E = 33,4 \text{ Kcal/mol}$ για το ασπαρτικό οξύ, υπολογίζεται η μέση θερμοκρασία στην αρχαιολογική θέση T_1 .

Βιβλιογραφία

- Aitken M.J., Science-based Dating in Archaeology, Longman, 1990.
- Bada J.L., Helfman P.M., Amino acid racemization dating of fossil bones, *World Archaeology* 7(2), 1975.
- Belluomini G., Direct aspartic acid racemization dating of human fossil bones from archaeological sites of central southern Italy, *Archaeometry* 23(2), 1981.
- Hare P.E., Amino acid dating: a history and an evaluation, *MASCA, Newsletter* 10, 1974.
- Ιωακείμογλου Ε., Η Συμβολή των Θετικών Επιστημών στην Μελέτη των Έργων Τέχνης και των Αρχαιολογικών Αντικειμένων. Μέθοδοι Χρονολόγησης, Σημειώσεις ΤΕΙ ΑΘΗΝΑΣ 1989.
- Λυριτζή Γ., Αρχαιομετρία, Εκδόσεις Καρδαμίτσα, Αθήνα 1986.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΔΕΝΔΡΟΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ

6.1. Αρχή της μεθόδου

Η δενδροχρονολόγηση είναι μία μέθοδος που στηρίζεται σε φαινόμενα συνδεδεμένα με εποχιακούς κύκλους. Ο κορμός των δένδρων αυξάνεται με την προσθήκη ετησίων εξωτερικών μανδύων. Οι κυλινδρικοί αυτοί μανδύες περιβάλλουν ο ένας τον άλλον και ο τελευταίος αντιστοιχεί στο σήμερα. Αν δούμε μια εγκάρσια τομή του κορμού (Φωτ.6.1), οι μανδύες αυτοί παρουσιάζονται ως δακτύλιοι. Έτσι μετρώντας τους δακτυλίους από την φλούδα προς τον πυρήνα² του κορμού μπορούμε να υπολογίσουμε την ηλικία, το χρόνο δηλαδή που έζησε το δένδρο.



Φωτ. 6.1 Εγκάρσια τομή κορμού [Σταυρακάκης Μ., 1995]

Ο σχηματισμός του ξύλου εξαρτάται από το είδος του δένδρου.

Τα δένδρα χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες.

- Δακτυλιοπόρα πλατύφυλλα
- Διασποροπόρα πλατύφυλλα και
- Κωνοφόρα

² Ο κορμός των δένδρων απαρτίζεται από τέσσερα μέρη: τον πυρήνα, το εγκάρδιο ξύλο ή καρδίοξυλο, το σομφόξυλο και τον φλοιό. Ο πυρήνας είναι το κέντρο του κορμού. Το καρδίοξυλο και το σομφόξυλο είναι τα βασικά μέρη του κορμού και ξεχωρίζουν από το χρώμα τους. Το σομφόξυλο είναι το ξύλο που περιέχει τους χυμούς του δένδρου και έχει ανοικτότερο χρώμα από το εγκάρδιο. Το σομφόξυλο εταπρέπεται σταδιακά σε εγκάρδιο, νεκρώνει δηλαδή και γίνεται σκληρότερο. Το πάχος των δύο αυτών τμημάτων σε έναν κορμό ποικίλει ανάλογα με το είδος του δένδρου, την ηλικία, τις κλιματολογικές συνθήκες και τις διαστάσεις του.

Στα δένδρα που ανήκουν στην πρώτη κατηγορία, όπως η δρυς, το πρώιμο ξύλο σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της άνοιξης και αποτελείται από μια λουρίδα με μεγάλους πόρους. Το όψιμο ξύλο που σχηματίζεται μετά το πρώιμο ξύλο είναι σκληρότερο καθώς αποτελείται από πολλούς μικρούς πόρους σε πυκνή κατανομή και έχει ελαφρά διαφορετική απόχρωση από το πρώιμο.

Στη δεύτερη κατηγορία, στην οποία ανήκει η οξιά, δεν υπάρχει διαφορά κατά τον σχηματισμό του ξύλου παρά μόνον στο γεγονός ότι το όψιμο ξύλο δημιουργεί μια σκουρότερη ευδιάκριτη γραμμή στο όριό του με το πρώιμο.

Τα δένδρα που ανήκουν στην τρίτη κατηγορία, όπως το πεύκο, δεν έχουν πόρους αλλά η δομή τους είναι ιστώδης και η διαφορά πρώιμου και όψιμου ξύλου εμφανίζεται ως διαφορά στην απόχρωση τους καθώς οφείλεται στην διαφορά ποιότητας των ινών που αποτελούν τον ιστό τους. Το όψιμο ξύλο παρουσιάζεται ως μια σκουρόχρωμη λουρίδα.

Συνεπώς η ανάγνωση των δακτυλίων σε ένα δένδρο εξαρτάται από το είδος του. Τα όρια των δακτυλίων είναι ευδιάκριτα με γυμνό μάτι στην δεύτερη και τρίτη κατηγορία, ενώ στην πρώτη κατηγορία η διάκριση αυτή είναι δύσκολη και η χρήση μεγεθυντικού φακού ή στερεοσκοπίου θα μπορούσε να παρέχει καλλίτερα αποτελέσματα.

Το πλάτος των δακτυλίων ενός δένδρου, που κυμαίνεται από μερικά δέκατα του χιλιοστού μέχρι μερικά χιλιοστά, δεν είναι σταθερό αλλά μεταβάλλεται ανάλογα με τις κλιματολογικές συνθήκες κάθε έτους. Έτσι, οι δακτύλιοι που σχηματίζονται σε χρονιές που είναι θερμές ή με μεγάλες βροχοπτώσεις είναι φαρδύτεροι σε σχέση με εκείνους που σχηματίζονται σε περιόδους ψυχρότερες ή με ανομβρία.

6.2. Τεχνική εφαρμογής της μεθόδου

Η χρονολόγηση ενός δένδρου, ενός ξύλου ή ενός ξύλινου αντικειμένου ακολουθεί μια συγκεκριμένη σειρά εργασιών.

1. Δειγματοληψία – Προετοιμασία δείγματος

Η τεχνική εφαρμογής της μεθόδου απαιτεί δειγματοληψία ώστε να υπάρχει μια τομή που μπορεί να μελετηθεί. Η ιδανικότερη περίπτωση είναι η λήψη μίας στρογγυλής κάθετης «φέτας» από τον κορμό του ξύλου. Αυτό μπορεί να γίνει σε απολιθωμένα δένδρα που βρίσκονται μέσα σε βάλτους και σε όχθες ποταμών και σε νεκρά δένδρα που βρίσκονται μέσα σε δάση. Όταν πρόκειται για δοκάρια ή οποιαδήποτε μορφή οικοδομικής ή κατασκευαστικής ξυλείας χρησιμοποιείται ένα ειδικό εργαλείο (cogger) που παράγει ακτινικές τομές διαμέτρου 5-10 mm και μήκους που μπορεί να φθάσει και το 1m ανάλογα την σκληρότητα του ξύλου.

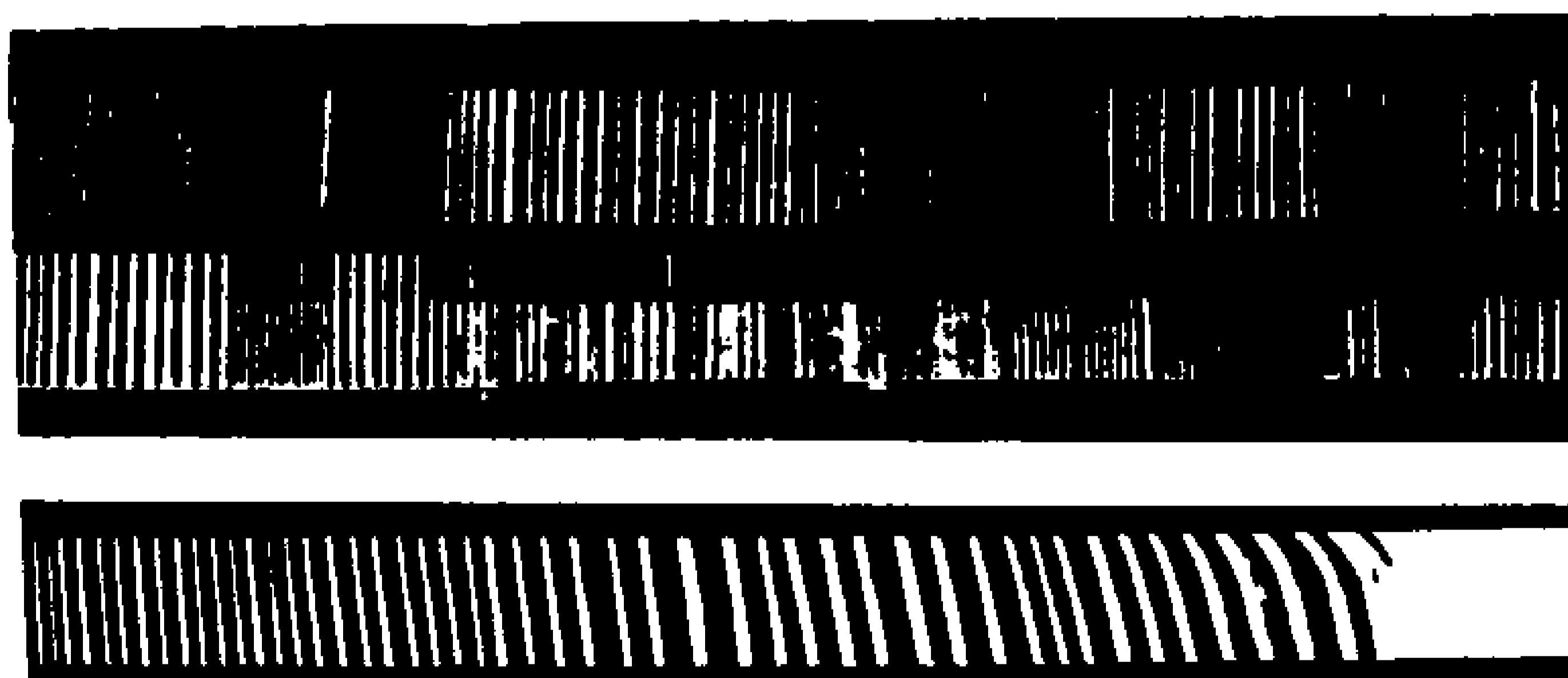
Σε περιπτώσεις χρονολόγησης του ξύλου ζωγραφικών πινάκων και εικόνων, επίπλων, μπαούλων και ξυλόγλυπτων δεν είναι απαραίτητη η δειγματοληψία γιατί τα αντικείμενα αυτά παρέχουν εκτεθειμένες άκρες που μπορεί να διαβαστεί το

δενδροδακτυλιακό σχέδιο. Στην περίπτωση αυτή είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί φωτογράφιση των εκτεθειμένων άκρων και να γίνει η ανάγνωση των δενδροδακτυλίων με την βοήθεια μεγεθυντικού φακού.

Η προετοιμασία του δείγματος περιλαμβάνει τον καθαρισμό αυτού με αμμοβολή ή με ξυράφι, νυστέρι ή άλλο κοπτικό εργαλείο, ώστε τα όρια των δακτυλίων να είναι ευδιάκριτα και η μέτρηση ακριβής. Μπορεί ακόμα να χρησιμοποιηθεί λείανση της τομής με γυαλόχαρτα. Εάν τα όρια των δακτυλίων του ξύλου παρά την λείανση δεν είναι ευδιάκριτα τότε χρησιμοποιείται κιμωλία για να φωτίσει το αναπτυσσόμενο πρώιμο ξύλο και να είναι δυνατή η μέτρηση. Στην περίπτωση δε αρχαιολογικών δειγμάτων που ήσαν εγκλωβισμένα σε υδάτινο περιβάλλον τότε γίνεται εμποτισμός του ξύλου με μια ουσία συνθετικού κηρού (πολυαιθυλενικής γλυκόλης) ώστε να κρατηθεί το σχήμα του χωρίς να παραμορφωθεί κατά το στέγνωμα.

II. Μέτρηση των δακτυλίων

Στο κατάλληλα προετοιμασμένο δείγμα μετράται ο αριθμός και το πλάτος των δακτυλίων είτε με την βοήθεια μεγεθυντικού φακού που συνοδεύεται από κλίμακα μέτρησης ή με τη βοήθεια στρερεοσκοπίου. Ένας άλλος τρόπος είναι η ακτινογράφιση της τομής ή του αντικειμένου, δεδομένου ότι η απορρόφηση των ακτίνων Χ είναι ανάλογη της πυκνότητας του ξύλου. Έτσι λαμβάνομε μια φωτογραφία με ανοικτότερες ζώνες που αντιστοιχούν στην συμπαγή κυτταρική δομή του πρώιμου ξύλου και σκουρότερες ζώνες για το όψιμο ξύλο (Φωτ. 6.2). Μετά τη μέτρηση των πλατών των δακτυλίων ακολουθεί η αναπαράσταση αυτών σε μορφή σχεδιαγράμματος που γίνεται είτε χειρωνακτικά είτε με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροκυκλώματος.

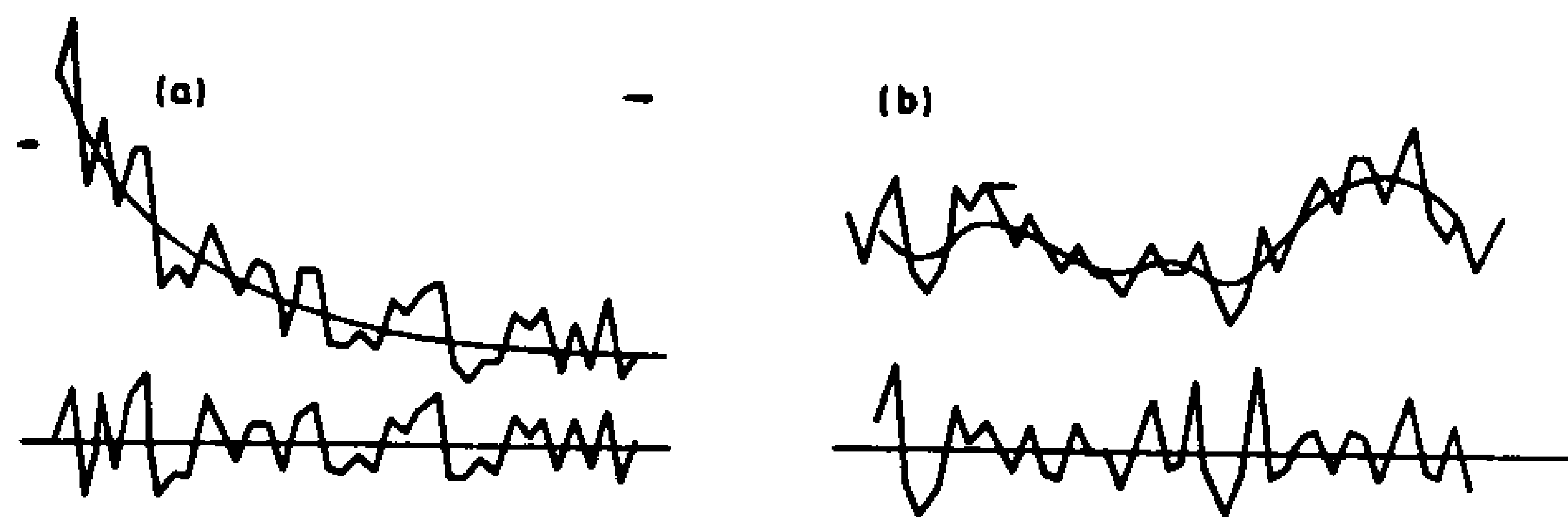


Φωτ.6.2 Ακτινογραφία ελάτης Βανκούβερ Douglas (Φεβρ.1971). Αποτελείται από περίπου 200 δακτυλίους (Γ.Λυριτζής, 1986)

III. Χρονολόγηση

Ο προσδιορισμός της ηλικίας ενός δείγματος με την μέθοδο της δενδροχρονολόγησης γίνεται με την βοήθεια της οδοντωτής γραφικής παράστασης που δείχνει τις αυξομειώσεις των εύρων των δενδροδακτυλίων (Σχήμα 6.3α και 6.3b). Σε πολλές περιπτώσεις η γραφική παράσταση της αυξομείωσης των εύρων των δενδροδακτυλίων δεν αντικατοπτρίζει τον πραγματικό ρυθμό μεταβολής που αφορά

τους κλιματικούς παράγοντες. Για παράδειγμα σε ένα γρήγορα αναπτυσσόμενο δένδρο νέο σε ηλικία η ποικιλία μεταβολής είναι πιο εντυπωσιακή από ένα μεγάλο σε ηλικία δένδρο που αναπτύσσεται με αργούς ρυθμούς. Η διόρθωση στις περιπτώσεις αυτές γίνεται με διάφορους τρόπους. Μια μέθοδος είναι ο "5% μέσος όρος", όπου το πλάτος κάθε δακτυλίου εκφράζεται ως το ποσοστό % του μέσου όρου του πλάτους των πέντε δακτυλίων στους οποίους ο συγκεκριμένος είναι ο κεντρικός. Ένας άλλος τρόπος είναι η προσαρμογή μίας καμπύλης γραμμής στην αρχική γραφική παράσταση της μεταβολής των εύρων και το πλάτος κάθε δακτυλίου εκφράζεται ως αναλογία στο κατάλληλο πλάτος που ορίζεται από την καμπύλη αυτή γραμμή.

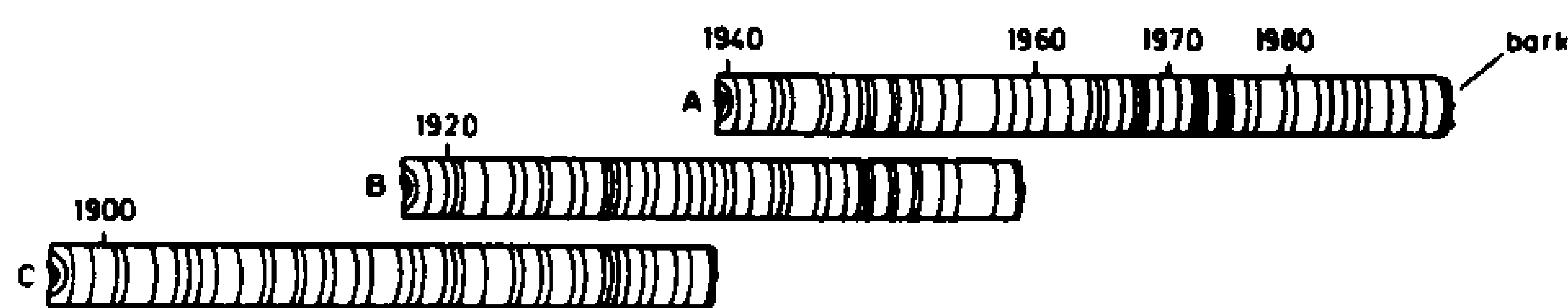


Σχήμα 6.3 Διάφορες μορφές γραφικών παραστάσεων αυξομείωσης των εύρων των δενδροδακτυλίων (α) προσομοίωση της μεταβολής του εύρους με μια εκθετική καμπύλη (πρίπτωση κονωφόρων) και (β) προσομοίωση της μεταβολής του εύρους με μια πολυωνυμική συνάρτηση (περίπτωση δρυών).

Για να υπολογισθεί όμως η ηλικία απαιτείται η εκπλήρωση των παρακάτω προϋποθέσεων :

- να υπάρχει η καμπύλη αναφοράς της μεταβολής των εύρων για την περιοχή από την οποία πάρθηκε το ξύλο.
- να είναι εμφανές το όριο ανάμεσα στο καρδιόξυλο και το σομφόξυλο
- να υπάρχουν τουλάχιστον εκατό δακτύλιοι στο δείγμα.

Η καμπύλη αναφοράς σχηματίζεται με διασταυρωμένη χρονολόγηση μεταξύ δένδρων που έπεσαν σε διαφορετική στιγμή στο χρόνο, από ζώντα δένδρα μεγάλης ηλικίας, από νεκρά δένδρα που βρίσκονται πεσμένα σε δάση, από χρονολογημένη αρχαιολογική ξυλεία και από απολιθωμένα δένδρα (Σχήμα 6.4). Έτσι δημιουργείται μια σειρά που μπορεί να φθάσει τους προϊστορικούς χρόνους.



Σχήμα 6.4 Διασταυρωμένη χρονολόγηση μεταξύ δένδρων που έπεσαν σε διαφορετική στιγμή στο χρόνο Το A είναι ένα δείγμα από ζωντανό δένδρο κομμένο το 1990. Το B και C είναι δείγματα από δένδρα που έπεσαν σε προηγούμενη στιγμή στο χρόνο.

Η ταυτοποίηση της γραφικής παράστασης του άγνωστου δείγματος με την καμπύλη αναφοράς γίνεται εναλλάσσοντας οπτικά ή με την χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή το σχεδιάγραμμα του δείγματος πάνω στην καμπύλη αναφοράς που δίνει πιθανές θέσεις, η τελική όμως επιλογή γίνεται από τον άνθρωπο. Αφού επιτευχθεί τα συνταίριασμα της γραφικής παράστασης του δείγματος με την κύρια καμπύλη της περιοχής, υπολογίζεται σε ποια χρονολογία αντιστοιχεί το τελευταίο σημείο της, ο τελευταίος δακτύλιος δηλαδή.

Αυτή η χρονολογία που υπολογίζεται είναι η χρονολογία υλοτόμησης του δένδρου. Ο χρόνος πτώσης του δένδρου προσδιορίζεται μόνο όταν το σομφόξυλο είναι ακέραιο, όταν δηλαδή υπάρχει και ο τελευταίος δακτύλιος του δένδρου. Όταν όμως το σομφόξυλο δεν σώζεται ακέραιο η χρονολογία που υπολογίζεται είναι αρχαιότερη από αυτήν της υλοτόμησης και το σφάλμα διορθώνεται με την πρόσθεση αριθμού δακτυλίων.

Όσον αφορά δε το διάστημα ανάμεσα στην πτώση ή υλοτόμηση του δένδρου και τον χρόνο χρησιμοποίησής του αυτό δεν είναι σταθερό. Μπορεί το δένδρο να χρησιμοποιήθηκε αμέσως μετά την υλοτόμησή του ή μπορεί να πέρασαν αρκετά χρόνια. Στις περισσότερες περιπτώσεις κυμαίνεται μεταξύ μηδέν και πέντε χρόνων. Είναι πολύ σημαντικό να σώζεται το σομφόξυλο ολόκληρο ή εάν δεν σώζεται να υπάρχει τουλάχιστον το διαχωριστικό του όριο με το καρδιόξυλο. Σε μια τέτοια περίπτωση η χρονολόγηση κυμαίνεται μέσα σε μια ή δύο δεκαετίες. Σε περιπτώσεις απουσίας του διαχωριστικού ορίου το δείγμα κρίνεται μη χρονολογήσιμο.

Τέλος, για να είναι το αποτέλεσμα αξιόπιστο και η πιθανότητα σφάλματος μικρή θα πρέπει το δείγμα που θα χρονολογηθεί να περιλαμβάνει 100 τουλάχιστον δακτυλίους.

6.3. Ειδικά προβλήματα

Στην μέθοδο της δενδροχρονολόγησης θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και μια σειρά παράμετροι που επηρεάζουν την εφαρμογή της. Οι παράμετροι αυτές είναι:

- ⇒ Διαφορετικός ρυθμός ανάπτυξης ανάλογα με το είδος του δένδρου για τις ίδιες κλιματολογικές συνθήκες.
- ⇒ Αλλαγή της εσωτερικής δομής του ξύλου λόγω δυσμενών ή ιδιόμορφων κλιματολογικών συνθηκών (απών δακτύλιος ή ψευδής δακτύλιος).
- ⇒ Ανώμαλη ανάπτυξη από ανθρώπινη παρέμβαση (κοπή των υψηλών κλαδιών ή πυρκαγιά).
- ⇒ Ανώμαλη ανάπτυξη από κλιματικούς παράγοντες (πολυπυρήνωση του κορμού, μετατόπιση της καρδιάς, ή δημιουργία εξογκωμάτων).
- ⇒ Αρρώστιες που προσβάλλουν το ξύλο (αποχρωματισμός και ασάφεια στην διάκριση καρδιόξυλου και σομφόξυλου)