

MATERIALIA

Radiouhlík v přírodě a jeho využití pro datovací účely

Ivo Světlík – Dagmar Dreslerová – Petr Limburský – Lenka Tomášková

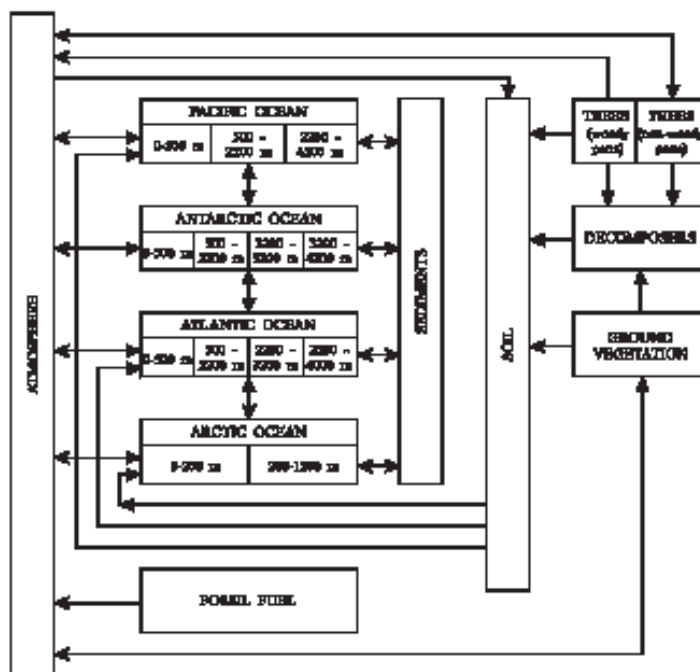
1. Úvod

Radiouhlíková datovací metoda se od svého vzniku koncem 40. let 20. stol. (*Libby et al. 1949*) stala významným nástrojem moderní vědy. Za její zavedení a další rozvoj obdržel F. W. Libby v roce 1960 Nobelovu cenu. Používání této metody zanedlouho způsobilo rovněž revoluci v absolutním datování archeologických kultur.

Principy i kritiku radiokarbonové metody uvedl do naší archeologické literatury E. Neustupný, který v letech 1968–1976 publikoval absolutní chronologie neolitických a eneolitických kultur střední a jihovýchodní Evropy (*Neustupný 1968a; 1969a*) a doby bronzové střední Evropy (*Neustupný 1976*), založené na korigovaných (kalibrovaných) radiokarbonových datech. Oba chronologické systémy jsou v zásadě platné dodnes. Jako jedni z prvních na světě si E. Neustupný spolu s V. Buchou (*Bucha – Neustupný 1967a; 1967b*) uvědomili, že aktivita ^{14}C v atmosféře kolísá a že jedna ze základních premis, na kterých byla postavena Libbyho metoda, tedy poměrně stabilní aktivita tohoto radionuklidu v troposféře, není zcela správná. Odtud vyplynula nutnost kalibrace (opravy) naměřených hodnot (tzv. konvenčního radiouhlíkového stáří), které se oproti astronomickému času liší. E. Neustupný později proto navrhl radiouhlíkovou kalibrační křivku, využívající korekce na základě dlouhodobých změn geomagnetického pole. V roce 1969 vystoupil E. Neustupný (*1970a; 1970b*) se dvěma příspěvky k radiokarbonové chronologii na 12. Nobelově symposiu v Uppsale, kde se sešla tehdejší světová špička v oboru, včetně F. W. Libbyho. Slibně se rozvíjející spolupráce však byla přetržena za normalizace v 1. polovině 70. let, kdy byly kontakty se „západními“ vědci prakticky znemožněny.

O možnosti zřídit radiokarbonovou laboratoř uvažoval tehdejší ředitel Archeologického ústavu akademik J. Böhm již v 50. letech, ale pod vlivem jednoho z hlavních odpůrců radiokarbonové metody prof. V. Milojčiće tuto myšlenku opustil. První radiokarbonová laboratoř na našem území zpracovávající archeologické vzorky vznikla až v roce 1972 na půdě Výzkumného ústavu hnědého uhlí v Mostě (mezinárodní kód radiouhlíkové laboratoře MOC). U jejího zrodu stál K. Veselý z Výzkumného ústavu hnědého uhlí v Mostě a E. Neustupný z Archeologického ústavu ČSAV. První série dat vznikla v letech 1973–1974 a byla publikována v časopise *Radiocarbon* (*Neustupný – Veselý 1977*). Krátce na to však musel K. Veselý ústav z politických důvodů opustit a laboratoř zanikla, aniž se další série dat dočkala vydání. Paralelně s mosteckou laboratoří vznikla na Přírodovědecké fakultě v Praze na Ústavu hydrogeologie, inženýrské geologie a užití geofyziky další radiouhlíková laboratoř (kód CU), kterou založil a dlouhá léta vedl prof. Jan Šilar. Toto pracoviště se zabývalo především měřením karbonátů z podzemních vod, jako „vedlejší produkt“ byla prováděna i datace archeologických vzorků, zejména v posledních letech, kdy laboratoř krátce spolupracovala s Archeologickým ústavem AV ČR v Praze. V roce 2004 bylo rozhodnuto o zřízení společného pracoviště mezi Ústavem jaderné fyziky AV ČR a Archeologickým ústavem AV ČR a o rok později byla společná radiouhlíková laboratoř (kód CRL) uvedena do provozu.

V průběhu let prodělalo radiouhlíkové datování ve světě bouřlivý rozvoj v oblasti měření i zpracování vzorků, a přibýly proto aplikace v geologii, výzkumu vlivu člověka na životní prostředí, paleoklimatologii a dalších disciplínách. Postupně se snižuje nejistota stanovení, zvyšuje se dosah datování a také kalibrační křivky opravující vliv mírného kolísání aktivity ^{14}C v přírodě jsou stále doplňovány a upřesňovány. S rozvojem metody stále meziročně vzrůstá počet datací ve většině radiouhlíkových laboratořích. V současnosti pracuje na světě přes 100 konvenčních laboratoří a kolem 30 pracovišť

Obr. 1. Schéma globální cirkulace ^{14}C (UNSCEAR 2000, příl. A).

vybavených urychlovačovou hmotnostní spektrometrií (Accelerator Mass Spectrometry, dále AMS). Radiouhlíkové datování je univerzálně používáno jako nezbytný datovací nástroj v archeologických disciplínách a vědách o Zemi (Scott 2003).

2. Uhlík 14 v přírodě

Uhlík 14 (^{14}C) je globálně se vyskytujícím radionuklidem částečně přirozeného původu s poločasem přeměny 5730 let (CRC 1992). Je čistým zářičem beta s maximální energií emitovaných elektronů 156 keV (Majer *et al.* 1981). V přírodě vzniká ^{14}C především ve vyšších atmosférických vrstvách. Částicemi kosmického záření jsou v atmosféře generovány neutrony a protony, které působí jako jaderné střely na terčová jádra atomů dusíku, kyslíku, vzácných plynů (Anderson – Libby 1947). V případě ^{14}C jde zejména o zachyt neutronů jádru dusíku dle rovnice: $^{14}\text{N} (n, p) ^{14}\text{C}$.

Rychlost produkce ^{14}C závisí na zeměpisné šířce (UNSCEAR 2000)¹, avšak rozdíly aktivity ^{14}C v ovzduší v závislosti na zeměpisné šířce jsou sníženy vlivem atmosférického proudění. Ve vyšších částech atmosféry produkovaný ^{14}C je oxidován na chemickou formu $^{14}\text{CO}_2$ a přestupuje do troposféry, kde se stává součástí přirozeného koloběhu uhlíku (Ewen *et al.* 2004). Z atmosféry je část $^{14}\text{CO}_2$ asimilována zelenými rostlinami a fotosyntetickými pochody zabudována do rostlinných tkání. V rostlinách obsažený ^{14}C přechází dále do potravního řetězce. Celkové množství ^{14}C obsaženého v atmosféře, oceánech a biosféře před zkouškami jaderných zbraní se odhaduje na $1,2 \cdot 10^{19}$ Bq,² tj. 75 000 kg (UNSCEAR 2000).

¹ V populární formě o základních vlastnostech geomagnetického pole a vstupu částic kosmického záření do atmosféry např. na <http://aurora.troja.mff.cuni.cz/20-11-2003/>.

² Bq (becquerel): jednotka, ve které se uvádí aktivita radionuklidů; je definována jako počet radioaktivních přeměn za sekundu (ČSN IEC 777).

Tok neutronů generovaných působením kosmického záření je relativně stálý, a v přírodě se proto ustavila poměrně stabilní dynamická rovnovážná aktivita ^{14}C . Aktivita radiouhlíku v atmosféře a suchozemské biotě je dána jeho dobou prodlení v tomto prostředí. Atmosférický radiouhlík (v chemické formě $^{14}\text{CO}_2$) přechází do dalších složek životního prostředí jako jsou biota, oceánské vody a sedimenty (*obr. 1*). Doba zdržení $^{14}\text{CO}_2$ v atmosféře je v řádu jednotek let a je velmi krátká v porovnání s poločasem přeměny ^{14}C , jak je patrné z *obr. 3*. V troposféře, biotě a povrchových vodách odpovídá přirozená rovnovážná aktivita přibližně 226 mBq ^{14}C na gram uhlíku v uhlíkové izotopické směsi³ (*Gupta – Polach 1985*).

Přes teoreticky předpokládanou konstantní aktivitu ^{14}C v přírodě docházelo a dochází vlivem kolísání kosmogenní produkce a změn rychlostí transportu a ukládání uhlíku k výkyvům aktivity ^{14}C . Rekonstruovat úrovně aktivit ^{14}C od současnosti až do desítky tisíc let vzdálené minulosti je možné např. dendrochronologickým určením stáří a stanovením ^{14}C v letokruzích dřevin. Na základě jinými datovacími metodami určeného stáří vzorků dřevin a dalších materiálů, jako jsou jezerní varvy⁴ (*Hajdas et al. 1995; Goslar et al. 2000*), koráli (*Bard et al. 1993; 1998*), sedimenty a další (*Hughen et al. 1998; 2000*), bylo proto sestaveno několik radiouhlíkových kalibračních křivek. Pro datovací účely jsou tímto způsobem eliminovány vlivy kolísání aktivity ^{14}C v daném prostředí.

Na *obr. 2* je uvedena celá kalibrační křivka IntCal04 (*Reimer et al. 2004*), používaná např. pro datování vzorků suchozemské bioty. Nepravidelnosti křivky jsou způsobeny kolísáním aktivity radiouhlíku. Rozdíl mezi konvenčním radiouhlíkovým stářím a stářím reálným, jak je z grafu zřejmé, je dán rovněž konvenčním používáním původního, tzv. „Libbyho“, poločasu přeměny 5568 let, který je oproti reálnému poločasu přeměny ^{14}C kratší (*Stuiver – Polach 1977*).

Jadernými reakcemi generovanými kosmickým zářením jsou produkovány i jiné radionuklidy (*viz tab. 1*), které mohou být rovněž používány pro datování některých typů vzorků, např.: ^3H – podzemní a průsakové vody (*Zuber et al. 2005*), ^{10}Be – sedimenty, půdy (*Balco et al. 2005*).

Radionuklid	Poločas přeměny (roky)	Rychlost produkce (atomy.m ⁻² .s ⁻¹) ⁵
^3H	$1,23 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^3$
^7Be	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$8,1 \cdot 10^2$
^{10}Be	$1,5 \cdot 10^6$	$4,5 \cdot 10^2$
^{14}C	$5,730 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^4$
^{22}Na	$2,6 \cdot 10^0$	$8,6 \cdot 10^{-1}$
^{26}Al	$7,4 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^0$
^{36}Cl	$3,0 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^1$

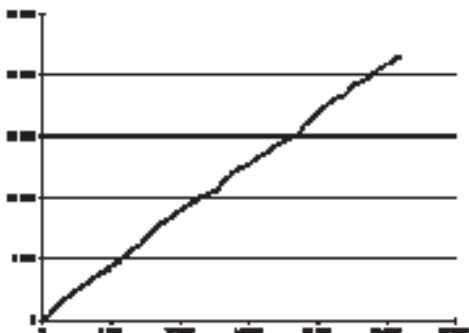
Tab. 1. Kosmogenní radionuklidy, výběr. Podle: *UNSCEAR 2000*, příl. B, tab. 4.

Od poloviny 40. let 20. stol. byl zkouškami jaderných zbraní způsoben výrazný nárůst aktivity ^{14}C v životním prostředí. Převážná část takto vzniklého ^{14}C se rozptýlila v atmosféře ve formě oxidu uhličitého. Na severní polokouli se aktivita ^{14}C v letech 1963–1964 zvýšila téměř na dvojnásobek (*Meijer et al. 1995*). Průběh aktivity atmosférického $^{14}\text{CO}_2$ na severní polokouli od 60. let 20. stol.

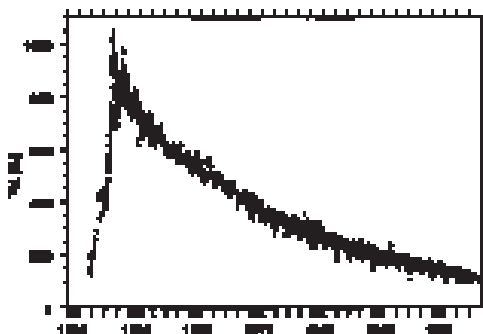
³ Uhlíková izotopická směs obsahuje dva stabilní izotopy ^{12}C a ^{13}C . Zastoupení počtu atomů těžšího stabilního izotopu se v přírodě pohybuje kolem 1,10 % (*CRC 1992; De Bievre – Taylor 1993*).

⁴ Pro určení stáří byly analogicky k dendrochronologii použity také např. jezerní varvy, tj. laminované sedimenty s jasně patrnými rozdíly ve vlastnostech sedimentu tvořeného v průběhu letního a zimního období (*Zolitschka 1991*). Mezi létem a zimou se může lišit poměr v ukládání organických látek a jílových minerálů, obsah karbonátů, obsah schránek odumřelých rozsivek apod. Častou příčinou vzniku varvitů je sezónní cyklus přirozeného promíchávání sloupce vody v nádržích související se změnami hustoty při různých teplotách. Vznik varv je pozorovatelný nejčastěji u hlubokých přírodních jezer s nízkou bioturbací sedimentu, nebo u studených jezer v blízkosti ledovců.

⁵ Střední rychlost produkce, vztaženo na celý zemský povrch.



Obr. 2. Kalibrační křivka IntCal04, uvedeno v letech BP; „konvenční radiouhlíkové stáří“ vypočtené z aktivity ^{14}C s použitím poločasu 5568 let (svislá osa) a stáří kalibrované/kalendářní (vodorovná osa; podle Reimer et al. 2004).



Obr. 3. Průběh aktivity atmosférického $^{14}\text{CO}_2$ v Evropě od roku 1961 (tzv. „bombový radiouhlíkový pík“). Sestaveno na základě údajů dlouhodobého monitorování několika stanic (podle Meijer et al. 1995). Aktivita je vyjádřena v promile $\Delta^{14}\text{C}$ (Stuiver – Polach 1977). Hodnota 0 ‰ přibližně odpovídá rovnovážné aktivitě ^{14}C v ovzduší dané pouze jeho přirozenou produkcí (přibližně 0,226 Bq ^{14}C na gram uhlíkové izotopické směsi).

uvádí obr. 3. Je zde dobře patrné maximum charakteristické pro všechny oblasti severní polokoule.⁶ Po roce 1963, kdy vstoupila v platnost smlouva o omezení testů jaderných zbraní, došlo k poklesu aktivit vzdušného ^{14}C , a to vlivem poměrně rychlé výměny oxidu uhličitého mezi atmosférou, oceány i biosférou. Jak je z obr. 3 zřejmé, vzhledem k dlouhému poločasu se radioaktivní přeměna podílí na pozorovaném poklesu aktivity ^{14}C v ovzduší pouze ve velmi malé míře.

Současnými zdroji antropogenního ^{14}C v životním prostředí jsou především jaderně-energetická zařízení (jaderné reaktory a závody na přepracování vyhořelého paliva). Tyto emise ^{14}C umělého původu do životního prostředí činí přibližně 10 % přirozené roční produkce (tab. 2).

Zdroj	Inventář (PBq)	Uvolňování do životního prostředí (PBq.rok ⁻¹)	Podíl z inventáře
Přirozená kosmogenní produkce	12 750	1,54	98,34 %
Testy jaderných zbraní	213 ^a	–	1,64 %
Jaderně-energetická zařízení	2,8	0,15 ^b	0,02 %
Celkem	12 966		100 %

Tab. 2. Globální inventář ^{14}C a jeho uvolňování do životního prostředí. a – rozptýleno do ovzduší, b – údaje vztahující se k rozmezí let 1995–1997 po přepočtu. Podle: UNSCEAR 2000, sestaveno z údajů v tabulkách: příl. B, tab. 4, příl. C, tab. 9, příl. C, tab. 43.

Rok 1890 je z hlediska radiouhlíkového datování konvenčně pokládán za začátek masivního spalování fosilních paliv (Stuiver – Polach 1977), která neobsahují ^{14}C . Vlivem spalování uvolňovaného fosilního CO_2 proto dochází ředěním ke snížení zastoupení ^{14}C v uhlíkové izotopické směsi

⁶ Navýšení aktivity radiouhlíku na jižní polokouli vykazuje nižší maximum a nastává později, tj. mezi roky 1964 a 1965 (Hua et al. 2000).

(tzv. Suessův efekt⁷). V literatuře je uváděna míra Suessova efektu v ovzduší na lokální a regionální úrovni 5–10 % (Loosli – Oeschger 1989; Levin *et al.* 1980; Kuc – Zimnoch 1998).

3. Radiouhlíkové datování

Radiouhlíkové datování vychází z předpokladu známé výchozí aktivity (koncentrace) ^{14}C v přírodě (obr. 1). V průběhu formování vzorku (růst organismů, ukládání sedimentu, srážení karbonátů, rozpouštění CO_2 ve vodě) dochází k příjmu uhlíku z okolního prostředí (obr. 4). Od okamžiku přerušení příjmu z okolí (např. smrt organismu) klesá aktivita ^{14}C ve vzorku pouze vlivem radioaktivní přeměny.

Ze známé výchozí a zbytkové aktivity ^{14}C lze proto stanovit dobu, která uplynula od přerušení výměny uhlíku s okolním prostředím dle vzorce:

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

kde **A** je aktuální aktivita ^{14}C ; **A**₀ aktivita v okamžiku přerušení příjmu uhlíku; **I** přeměnová konstanta pro ^{14}C (pro výpočet konvenčního radiouhlíkového stáří se dosud používá tzv. „Libbyho“ poločas přeměny – 5568 let); **t** doba, která uplynula od přerušení příjmu uhlíku (tzv. konvenční radiouhlíkové stáří, uvádí se v letech BP – Before Present).

Pro přesné porovnání obsahu ^{14}C v různých typech vzorků je zapotřebí opravit („normalizovat“) naměřenou aktivitu na izotopickou frakcionaci (Majer *et al.* 1981) způsobenou chemickými, fyzikálními a biologickými procesy, jako jsou: příjem atmosférického CO_2 rostlinou, srážení karbonátů, difuze CO_2 atd. Pro tyto jemné opravy vychází přepočít z izotopického zastoupení ^{13}C ve vzorku, jak uvádí Stuiver-Polachova konvence (Stuiver – Polach 1977). Konvenční radiouhlíkové stáří⁸ je pouze speciální způsob vyjadřování aktivity ^{14}C ve vzorku, která je vztažena k primárnímu modernímu referenčnímu standardu. Tento standard konvenčně odpovídá aktivitě ^{14}C ve hmotě dřeva narostlého v roce 1890 (tj. bez významného ovlivnění spalováním fosilních paliv) a s korekcí na pokles aktivity radioaktivní přeměnou ^{14}C do roku 1950 (Stuiver – Polach 1977; Gupta – Polach 1985).

S ohledem na variace aktivity ^{14}C v přírodě je konvenční radiouhlíkové stáří převedeno na kalibrované/kalendářní⁹ použitím kalibračního grafu. Radiouhlíkové datování neurčuje datum narození daného organismu, výroby dřevěného předmětu či založení stavby, nýbrž stanoví okamžik přerušení účasti vzorku v uhlíkovém koloběhu. Pro datování je nutné splnění podmínky uzavřenosti datovaného vzorku vůči přirozenému koloběhu tj. vyloučení dodatečné výměny uhlíku a jeho forem s okolním prostředím. Může např. docházet ke kontaminaci vzorku značně pohyblivými a později vzniklými huminovými kyselinami (zdánlivě snižujícími stáří vzorku), nebo fosilním CO_2 z geologického podloží (zdánlivě stáří je zvyšováno).

4. Zpracování a měření vzorku

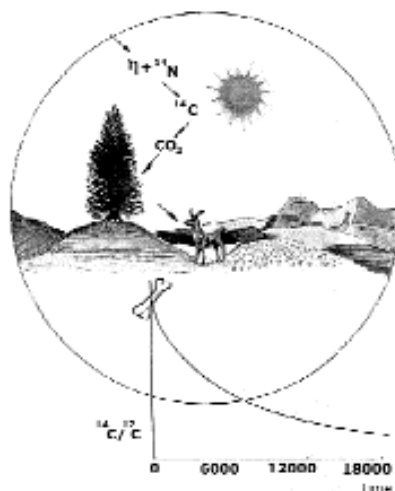
Pro datování je ze vzorku izolována vhodná forma uhlíku (Gupta – Polach 1985). Z kostí bývá izolován kolagen (stabilní bílkovina, u které je obvykle potlačena možnost dodatečné kontaminace), ze dřeva či dřevěných uhlíků jsou odstraňovány karbonáty a huminové kyseliny, příp. je izolována celulóza či lignin. U náročných datací bývá rovněž porovnáváno stanovené stáří několika forem s odlišnou pravděpodobností dodatečné kontaminace (např. kolagen a karbonátová forma u kostí). Nejčastěji datovanými typy vzorků jsou dřevo, kosti, uhlíky a dále pak textilie, kůže, půdy, rašeliny, karbonátové uloženiny, ulity měkkýšů, uhličitany a volný CO_2 v podzemních vodách. Samozřejmou podmínkou radiouhlíkového datování je dostatečné množství datovatelné formy uhlíku ve vzorku.

⁷ Přisunem fosilního uhlíku dochází ke snížení zastoupení ^{14}C v uhlíkové izotopické směsi (Suess 1955).

⁸ Konvenční radiouhlíkové stáří je vztaženo k referenčnímu datu 1950. V anglicky psané literatuře se uvádí jako „radiocarbon age“, „ ^{14}C age“, „conventional age“ nebo „conventional radiocarbon age“.

⁹ V anglicky psané literatuře se nejčastěji používají termíny „calibrated age“, nebo „calendar age“.

Obr. 4. Schematické znázornění vstupu ^{14}C do životního prostředí a potravního řetězce. Podle <http://www.rlaha.ox.ac.uk/orau/calibration>.



Tab. 3 uvádí přibližná minimální a optimální hmotnost vzorků organického původu pro konvenční radiouhlíkové datování. V závislosti na vlastnostech vzorku však může být obsah datovatelné formy uhlíku značně odlišný. Pokud je vzorku dostatečné množství, je možno datovat s menšími nejistotami a v komplikovaných případech provádět také izolace dalších datovatelných chemických forem, které jsou náročnější na množství materiálu.

K datování karbonátových forem uhlíku jsou vhodné především typy vzorků, u kterých můžeme vyloučit dodatečné ovlivnění post-depozičními karbonáty. Některé druhy karbonátů mohou být datovatelné pouze obtížně (např. na základě směšovací modelů), příp. jsou nedatovatelné s použitím radiouhlíku.

Typ vzorku	Minimální (g)	Optimální (g)
Dřevo	15	25–30
Zuhelnatělé dřevo a jiné organické látky	2	10–20
Uhlí	25	150
Papír	3	25–30
Kosti ¹⁰	100	1000
Rašelina	30	80–120
Zemina – huminové kyseliny	1000	2000–5000

Tab. 3. Orientační minimální a optimální množství vybraných typů vzorků organického původu pro radiouhlíkové datování konvenčními metodami (podle Gupta – Polach 1985, upraveno).

Pro datování s použitím metody AMS jsou odpovídající množství přibližně o tři řády nižší. S použitím speciálních metod zpracování vzorků mohou některá AMS pracoviště datovat ještě o několik řádů menší množství.

V každé radiouhlíkové laboratoři jsou vzorky nejdříve přečišťovány mechanicky (přebírání, mokré síťování, plavení, frézování) a chemicky (u dřeva a zuhelnatělého dřeva zejména postup loužení acid/alkalid/acid). Ze vzorku je izolována datovatelná forma uhlíku, která je poté spalována v proudě

¹⁰ V tomto případě je minimální potřebné množství vzorku značně pohyblivé a záleží zejména na podmínkách depozice vzorku.

čistého kyslíku a oxid uhličitý je přečišťován. Z karbonátových forem bývá CO_2 obvykle vytěšňován kyselým rozkladem. Postup dalšího zpracování se liší v závislosti na použité metodě stanovení ^{14}C . V současné době (Scott 2003) jsou pro datovací účely používány dvě metody konvenční založené na počítání radioaktivních přeměn ^{14}C (LSC – Liquid Scintillation Counting a GPC – Gas Proportional Counting) a metoda založená na přímém počítání atomů izotopů uhlíku (AMS – Accelerator Mass Spectrometry). Velkou výhodou AMS je možnost datování malých vzorků. Z hlediska nejistot stanovení jsou při dostatečném množství vzorku obvykle metody konvenční a AMS přibližně srovnatelné. Nutnou podmínkou je však kvalitní práce laboratoře zahrnující důkladné a neustálé testování jednotlivých částí postupu zpracování a měření.

Syntéza benzenu a kapalinově scintilační měření

Měření aktivity ^{14}C ve formě benzenu použitím nízkopozadových kapalinových scintilačních spektrometrů (LSC) je v současné době (Scott 2003) nejpoužívanější konvenční metodou. Z hlediska kapalinově scintilačního měření má syntéza benzenu několik výhod oproti syntézám jiných uhlíkatých forem (Gupta – Polach 1985):

- v měřící kyvetě se nachází nejvyšší možné množství uhlíku ze vzorku;
- benzen je rovněž solventem, do scintilační směsi je proto postačující přidat pouze malé množství v benzenu rozpustného scintilátoru (ca 1,5 %);
- benzen je transparentní a čirá kapalina, zajišťující vysokou detekční účinnost;
- syntéza benzenu je relativně jednoduchá.

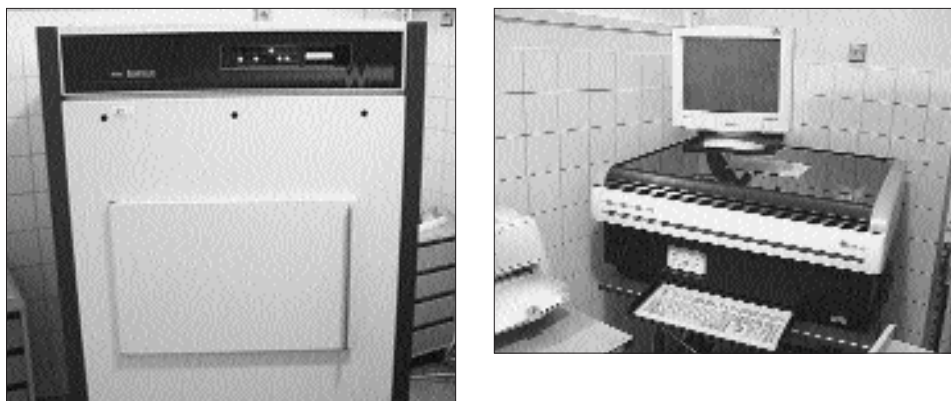
Postup přípravy benzenu lze rozdělit na tyto hlavní části:

- syntéza karbidu lithného (CO_2 je reakcí s kovovým lithiem redukován na elementární uhlík, který poté reaguje s lithiem za vzniku Li_2C_2);
- hydrolyza karbidu lithného (reakcí s vodou vzniká acetylen);
- katalytická trimerizace acetylenu na benzen.

Připravený benzen je po dobu několika týdnů skladován pro vymření rušivého ^{222}Rn a poté dlouhodobě proměřován na nízkopozadovém kapalinovém scintilačním spektrometru (obr. 5). Kapalinově scintilační měření (Cook 2000; Cook et al. 1994; Kessler 1989) je založeno na počítání radioaktivních přeměn ^{14}C , které jsou pak vztaženy na jednotku času. Při radioaktivní přeměně emitovaný elektron záření beta předává svou energii scintilačnímu řetězci (solvent, primární a sekundární scintilátor) za následné emise fotonů (scintilace), které jsou detekovány fotonásobičem (pozorovaný impuls). Velikosti impulsu je poté přiřazeno číslo kanálu a do tohoto kanálu je impuls přičten. Takto je získáno kapalinově-scintilační impulsové spektrum. Pro vyhodnocení se poté použije část spektra, odpovídající emisím elektronů záření beta od ^{14}C .

Série vzorků, slepých vzorků a vzorků kontrolních je obvykle proměřována v mnoha opakovaných cyklech. Na základě statistické analýzy jsou vyloučeny odlehlé hodnoty dílčích měření (takto dojde pouze ke ztrátám desítek minut strojového času a je zamezeno ovlivnění a znehodnocení celého měření vzorku trvajících několik tisíc minut). Tímto je potlačeno rovněž ovlivnění naměřených hodnot dlouhodobými systematickými vlivy (zejména kolísání velikosti pozadí), které se rovnoměrně promítají do měření vzorku a slepého vzorku. Statistickým vyhodnocením dílčích hodnot měření v jednotlivých cyklech mohou být nalezeny dlouhodobé trendy indukující nestabilitu scintilační směsi či přítomnost rušivých radionuklidů v proměřovaném vzorku. Pozorovaný počet impulsů za časovou jednotku od vzorku je opraven na příspěvek od slepého vzorku, vliv zhášení a normalizován dle $\delta^{13}\text{C}$. Aktivita ^{14}C je vztažena na moderní radiouhlíkový referenční standard¹¹ a vyjádřena jako konvenční radiouhlíkové stáří v letech BP spolu s kombinovanou nejistotou odpovídající hladině pravděpodobnosti přibližně 68 % (Stuiver – Polach 1977; Curie 1995).

¹¹ Pro kalibraci kapalinově scintilačního měření používá laboratoř CRL tzv. „sekundární“ kyselinu šťavelovou NBS (nyní NIST), číslo certifikovaného referenčního materiálu 4990C, která je navázána na primární moderní referenční standard, podrobněji (Schneider et al. 1995).



Obr. 5. Nízkopozadřové kapalinové scintilační spektrometry; Quantulus 1220 (vlevo) a TriCarb 3170 TR/SL.

Metoda GPC

Nejstarší dosud používanou metodou je převedení uhlíku ze vzorku do plynné formy a měření na nízkopozadřovém velkoobjemovém plynovém proporcionálním počítači (GPC). Aktivita ^{14}C je obvykle proměřována ve formě přečištěného CO_2 , příp. je vzorek dále zpracováván a uhlík je převeden do formy CH_4 nebo C_2H_2 (Gupta – Polach 1985; Povinec *et al.* 1973; Šimon *et al.* 2005).

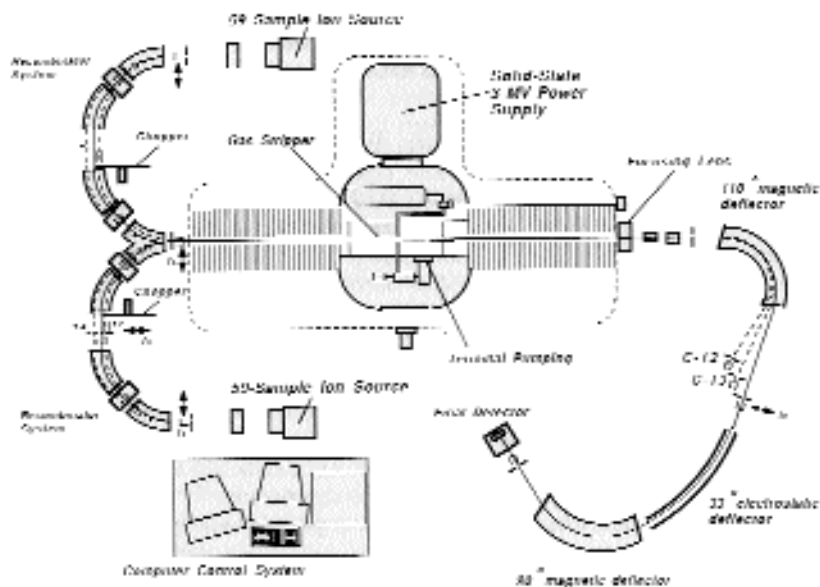
Při měření způsobují elektrony záření beta, emitované při radioaktivní přeměně, ionizaci plynové náplně detektoru (chemické formy uhlíku od vzorku) a dochází k uvolnění dalších elektronů, které jsou urychlovány vloženým napětím a způsobují další ionizaci. Pozorovaný impuls je registrován, aktivita vzorku je úměrná počtu pozorovaných impulsů za časovou jednotku po opravě na příspěvek od pozadí (podrobněji např. Klumpar 1976; Tykva – Sabol 1991). Měření série, obsahující rovněž vzorky kontrolní a pozadřové, v mnoha krátkých opakovaných cyklech je zde obtížně technicky realizovatelné.

Metoda AMS

Hmotová spektrometrie s tandemovým urychlovačem (AMS) umožňuje datovat vzorky mikroskopické, výjimečně až o hmotnostech řádu do desítek mikrogramů (Uhl *et al.* 2005). Obvykle požadované hmotnosti pro AMS radiouhlíkové datování se pohybují v rozmezí od jednotek do stovky miligramů v závislosti na typu vzorku, použité metodice a požadované nejistotě. Pomocí AMS lze datovat např.: pylové koncentráty (Vasil'chuk *et al.* 2005), uhlíkaté příměsi v keramice (Anderson *et al.* 2005), jednotlivá vlákna rostlinného či živočišného původu (Kirner *et al.* 1997). Tato hmotově-spektrometrická metoda ve vzorku nestanovuje počet radioaktivních přeměn za časovou jednotku (tzv. „decay counting“) jako předchozí konvenční metody, nýbrž přímé počty atomů (tzv. „direct counting“) s hmotovými čísly 12, 13 (stabilní izotopy uhlíku) a 14 (^{14}C).

Spálením vzorku připravený oxid uhličitý je obvykle v redukční atmosféře převeden na elementární uhlík. Bombardováním vzorku ionty cesia jsou generovány záporně nabitě ionty uhlíku. Tato metoda měření je závislá na schopnostech odstranit rušivé vlivy způsobené jinými ionty o stejné hmotnosti. Jelikož dusík netvoří rušivé záporné ionty, je potlačen vliv izobarického ^{14}N interferujícího při měření ^{14}C běžnými hmotovými spektrometry.¹² První magnet vychyluje ve svazku ionty s hmotností 14 (kromě malého množství ^{14}C je vychýleno mnohem více molekulárních iontů $^{12}\text{CH}_2$

¹² Dusík 14 je hlavní složkou dusíkové izotopické směsi. Zbytky atmosférického dusíku v aparatuře proto způsobují u ostatních hmotově spektrometrických metod rušení. S ohledem na poměrně malý počet atomů ^{14}C znemožňuje tento rušivý vliv použití jiných metod založených na hmotové spektrometrii.



Obr. 6. Schéma zobrazuje AMS systém provozovaný Woods Hole Oceanographic Institution, USA (Purser 1992).

a $^{13}\text{CH}^+$; obr. 6). Tyto ionty ve středové části tandemového urychlovače kolidují s atomy argonu či tenkou fólií (centrální „stripper canal“). Při kolizi dochází k rozpadu molekulárních iontů a vzniku kladných iontů uhlíku (převážně C^{3+}). Ve formě kladně nabitých částic jsou atomy uhlíku dále urychlovány ve druhé části urychlovače. Další magnet vychyluje ionty izotopů uhlíku a s použitím Faradayových detektorů jsou počítány atomy ^{12}C a ^{13}C , citlivějšími typy detektorů pak ^{14}C (Purser 1992; Taylor 1991).

5. Interpretace výsledků stanovení

Jak již bylo uvedeno, je konvenčnímu radiouhlíkovému stáří přiřazeno stáří kalibrované/kalendářní s použitím kalibračního grafu odpovídajícímu danému období a původu vzorku.¹³ Vzorky suchozemského původu mohou být datovány použitím kalibračních křivek, např.: IntCal98 (Stuiver *et al.* 1998), IntCal04 (Reimer *et al.* 2004), CalPal (<http://www.calpal-online.de>). Pro materiál ovlivněný blízkostí moří je zapotřebí provádět další korekce nebo použít speciální kalibrační křivku Marine 04 (Hughen *et al.* 2004). K datování vzorků o stáří do 500 let lze vycházet z podrobnější kalibrační křivky Uwsy98 (Stuiver – Reimer – Braziunas 1998).

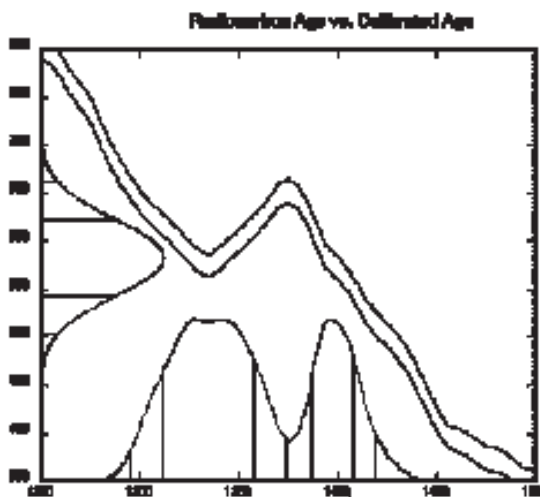
V posledních letech je pro datování vzorků vzniklých po roce 1960 používána obdoba křivky uvedené na obr. 2, tzv. „post bomb ^{14}C dating“ s použitím kalibrační křivky CALIBomb (Reimer – Brown – Reimer 2004). Aktivita radiouhlíku v životním prostředí na počátku testů jaderných zbraní vykazuje v některých letech značné geografické variace.¹⁴

Výpočet šířky intervalu (příp. několika možných intervalů) výsledného stáří vzorku po kalibraci vychází z nejistoty stanovení konvenčního radiouhlíkového stáří a nejistoty odpovídajícího úseku

¹³ Např. v přímořských oblastech jsou ve stravě živočichů zastoupeny ryby a další mořské organismy.

¹⁴ Zejména od prvních testů jaderných zbraní přibližně do roku 1956 vykazuje aktivita ^{14}C značné rozdíly dané geografickou polohou, toto období lze proto datovat s obtížemi.

Obr. 7. Stanovené konvenční radiouhlíkové stáří vnitrozemského vzorku severní polokoule (na svislé ose, vyjádřeno v letech BP) a přiřazení stáří kalibrovaného pomocí křivky IntCal04 (interval je uveden v letech AD). Se zahrnutím nejistoty dané stanovením ^{14}C (přiřazená křivka hustoty pravděpodobnosti rozdělení je uvedena na svislé ose) a nejistot daných kalibračním diagramem (dvojitá křivka přibližně v diagonále), je výsledkem několik možných intervalů stáří vzorku s přiřazenými poměrnými pravděpodobnostmi (diagram hustot pravděpodobnosti je uveden na vodorovné ose, poměrná pravděpodobnost dílčího intervalu je pak součtem dílčích hodnot hustoty pravděpodobnosti). Na kalibrační křivce (dvojitá čára) je dobře patrný pík způsoben kolísáním aktivity ^{14}C v přírodě.



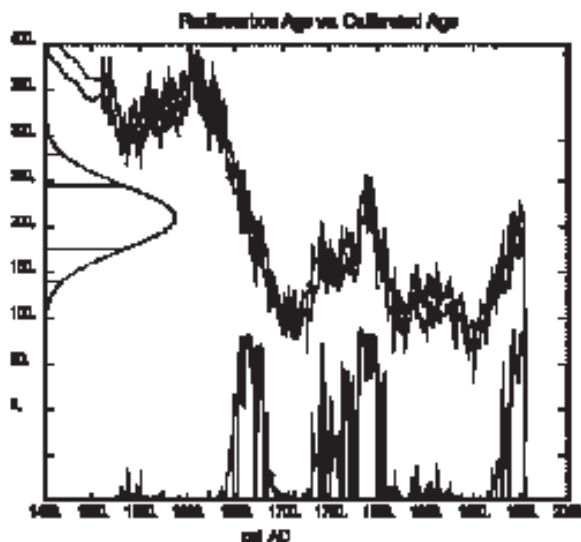
kalibrační křivky. Pokud se v dané části křivky nacházejí nerovnoměrnosti (píky), je výsledkem datování několik blízkých časových intervalů s přiřazenými mírami poměrných pravděpodobností (viz obr. 7, k následujícímu příkladu A). Absolutní pravděpodobnosti určení kalibrovaného stáří jsou pak pro hladinu pravděpodobnosti 95 % vypočteny násobením hodnoty poměrné pravděpodobnosti koeficientem 0,95.

Příklad A: laboratoři bylo stanoveno konvenční radiouhlíkové stáří 583 ± 40 let BP (tj. jde pouze o způsob vyjádření výsledku stanovení aktivity ^{14}C v uhlíkové izotopické směsi, bez opravy na kolísání aktivity ^{14}C v životním prostředí), uvedená nejistota odpovídá hladině pravděpodobnosti 68 %. Pro určení kalibrovaného/kalendářního stáří byla použita kalibrační křivka Intcal04 (Reimer *et al.* 2004; viz obr. 7). Pokud se vychází z rozšířeného intervalu nejistoty stanovení pro hladinu pravděpodobnosti přibližně 95 % (tj. přibližně dvojnásobku laboratoři deklarované nejistoty stanovení), odpovídá přiřazené kalibrované/kalendářní stáří s absolutní pravděpodobností 63,1 % intervalu let 1297–1374 AD, s absolutní pravděpodobností 31,1 % rozmezí let 1376–1420 AD¹⁵. Pravděpodobnost, že se skutečné stáří vzorku nachází mimo oba intervaly, je proto doplňkem do 100 %.

Datování vzorků s původem přibližně po roce 1600 AD je obtížné a výsledky datování uvádějí několik možných intervalů, zasahujících až do 20. stol., jak je dokumentováno v následujícím příkladu.

Příklad B: laboratoři bylo stanoveno konvenční radiouhlíkové stáří vzorku 210 ± 35 let BP, s použitím kalibrační křivky Uwsy98 (Stuiver – Reimer – Braziunas 1998) byly nalezeny tyto hlavní intervaly kalibrovaného/kalendářního stáří, v letech AD: 1641–1686; 1730–1810; 1925–1954; s absolutními pravděpodobnostmi pro rozšířený interval nejistoty stanovení na 95 % hladině pravděpodobnosti: 28,7 %; 44,8 %; 18,1 %. Pravděpodobnost, že se stáří vzorku nachází mimo uvedené intervaly je tudíž přibližně 8,4 % (tj. doplňkem do 100 %). Rozpad na tři dílčí intervaly je zřejmý z obr. 8, kde průmětem konvenčního radiouhlíkového stáří získáme několik možných intervalů se srovnatelnými mírami pravděpodobnosti, s dobře patrnými píky hustot pravděpodobnosti na vodorovné ose. Nejednoznačnost výsledků datování z období po roce 1600 AD nelze příliš ovlivnit snížením nejistoty stanovení. Zlepšení finální interpretace může být dosaženo spíše použitím dalších doprovodných údajů, které mohou vyloučit např. původ vzorků ve 20. století.

¹⁵ Při kalibraci byly zjištěny poměrné pravděpodobnosti 67 % pro interval 1297–1374 a 33 % pro interval 1376–1420, které dohromady odpovídají intervalu na úrovni pravděpodobnosti 95 % pro danou nejistotu stanovení.



Obr. 8. Průmět výsledku stanovení konvenčního radiouhlíkového stáří spolu s nejistotou stanovení (odpovídající pravděpodobnosti přibližně 68 %) na kalibrační křivku Uwsy98. Na vodorovné ose jsou dobře patrné píky hustoty pravděpodobnosti. Výsledná absolutní pravděpodobnost daného intervalu odpovídá ploše píky hustoty pravděpodobnosti vymezeného časového intervalu násobené koeficientem 0,95 pro interval 2σ interpretace výsledků stanovení.¹⁶

Pro porovnání několika výsledků stanovení konvenčního radiouhlíkového stáří je zapotřebí vycházet ze statistické analýzy a reálných kombinovaných nejistot stanovení (Curie 1995). Ačkoliv se porovnávané hodnoty numericky „liší“, nemusí být rozdíl statisticky významný.

Při uvádění výsledků datování do publikace je vhodné uvést číslo vzorku a kód laboratoře, výsledek stanovení hodnoty konvenčního radiouhlíkového stáří spolu s nejistotou a teprve pak uvádět interval kalibrovaného stáří v letech BC nebo AD (výsledkem datování může být i několik blízkých intervalů). K intervalům kalibrovaného/kalendářního stáří jsou v publikacích často uváděny i odpovídající křivky hustot pravděpodobností, příp. jsou uvedeny poměrné nebo absolutní pravděpodobnosti (Higham et al. 2005). Při uvádění pravděpodobností intervalu kalibrovaného/kalendářního stáří je vhodné uvést, zda jde o pravděpodobnosti poměrné, nebo absolutní. Některé publikace uvádějí stáří vzorků také v kalibrovaných/kalendářních letech BP. V takovém případě však může snadno docházet k záměně s konvenčním radiouhlíkovým stářím, které je vyjadřováno výhradně v letech BP.

6. Poznámky k odběru vzorků a doprovodné dokumentaci

Důležitou součástí datování vzorku jsou vstupní informace o jeho původu, okolním prostředí a podmínkách uložení. V případě skupinového odběru by měl být každý vzorek jednoznačně identifikovatelný.

Na základě dostatečných podkladů o odebraném vzorku lze lépe zvolit vhodný postup čištění a další předúpravy vzorku a posoudit nutnost případných dalších preparačních kroků. Zbytečně rozsáhlé zpracování vzorků vede ke ztrátám vzorku, zvýšení pracnosti, nákladů a může také zvýšit nejistotu stanovení.

Přínosné jsou rovněž údaje o způsobu odběru vzorku a případných možnostech dodatečné kontaminace při skladování. Vzorky by měly být odbírány pomocí nástrojů, jako jsou pinzeta, kleště, skalpel apod. Pro manipulaci se vzorky je vhodné používat plastové rukavice, příp. vzorek uchopovat přes plastový sáček. Vzorky skladujeme v plastových sáčcích, papírové nejsou příliš vhodné – může docházet ke kontaminaci současnou celulózu. Popisky připevňujeme vždy na vnější stranu sáčků. Suché vzorky by měly být skladovány na suchém a tmavém místě. Vlhké vzorky v sáčcích lze skladovat zmrazené (obvykle postačuje umístění do čistého mrazicího prostoru běžné ledničky).

¹⁶ Sigma (σ), tzv. směrodatná odchylka, σ^2 je rozptyl daného rozdělení (Rektorys 1973; Anděl 1985).

Obr. 9. Skleněná vzorkovnice o objemu 7 ml pro přechovávání vzorků s hmotnostmi pod 1 g, vhodné zejména pro stanovení AMS.



Ne vždy se podaří zajistit při odběru a skladování vzorku ideální podmínky, vzorek však nemusí být z hlediska datování zcela znehodnocen. Pokud po odběru došlo k možnému významnému ovlivnění vzorku (zejména: napadení vzorku plísní, použití konzervačních či impregnačních činidel, sušení za vyšších teplot), je nezbytné tuto okolnost konzultovat s datovací laboratoří.

Pravděpodobnost dodatečné kontaminace (která může významně ovlivnit výsledek datování) klesá se vzrůstající hmotností vzorku. Pro skladování vzorků malých (o hmotnostech pod 1 g) je výhodnější používat skleněné vzorkovnice malého objemu (obr. 9).

7. Závěr

Cílem nově zřízeného společného pracoviště Archeologického ústavu a Ústavu jaderné fyziky AV ČR je vyřešit desetiletí trvající situaci, kdy čeští archeologové neměli možnost soustavného kvalitního radiouhlíkového datování v domácím prostředí za přiměřenou cenu a s možností konzultace v případě komplikovaných vzorků. V současné době je většina vzorků posílána k datování do zahraničí, neboť je dáována přednost metodě AMS. Pokud je však vzorku dostatečné množství, může být výsledná nejistota konvenčního stanovení obdobná jako nejistota s použitím AMS. Pokud je vzorku dostatek pro konvenční zpracování, dávají často i zahraniční pracoviště vybavená LSC i AMS přednost metodě konvenční (Anderson *et al.* 2005).

Naše laboratoř, s mezinárodním kódem CRL provádí v současné době radiouhlíkové datování cestou syntézy benzenu a kapalinové scintilačního měření. Vstupní formulář CRL laboratoře a pokyny k zasílání vzorků jsou uvedeny na adrese www.arup.cas.cz.

V horizontu několika následujících let zamýšlí naše pracoviště zavedení a validaci postupů potřebných pro měření vzorků pomocí AMS; cílem je (po zakoupení příslušné aparatury) využít v budoucnu tuto metodu i u nás.

Prameny a literatura

- Anděl, J. 1985: Matematická statistika. SNTL, Praha.
- Anderson, A. – Chappell, J. – Clark, G. – Phear, S. 2005: Comparative Radiocarbon Dating of Lignite, Pottery and Charcoal Samples from Babeldaob Island, Republic of Palau, *Radiocarbon* 47, 1–9.
- Anderson, E. C. – Libby W. F. – Weinhouse, S. – Reid, A. F. – Kirsherbaum, A. D. – Grosse, A. V. 1947: Natural Radiocarbon from Cosmic Radiation, *Physical Review* 72, 931–936.
- Balco, G. – Stone, J. O. H. – Jennings, C. 2005: Dating plio-pleistocene glacial sediments using the cosmic-ray-produced radionuclides Be-10 and Al-26, *American Journal of Science* 305, 1–41.
- Bard E. – Arnold M. – Fairbanks R. G. – Hamelin B. 1993: ^{230}Th - ^{234}U and ^{14}C ages obtained by mass spectrometry on corals, *Radiocarbon* 35, 191–199.
- Bard, E. – Arnold, M. – Hamelin, B. – Tisnerat-Laborde, N. – Cabiocch, G. 1998: Radiocarbon Calibration by Means of Mass Spectrometric $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ and ^{14}C Ages of Corals: An updated database including samples from Barbados, Mururoa and Tahiti, *Radiocarbon* 40, 1085–1092.
- Bucha, V. – Neustupný, E. 1967a: Changes of the Earth's Magnetic Field and Radiocarbon Dating, *Nature* 215, 261–263.
- 1967b: Changes of the Earth's Magnetic Field and Radiocarbon Dating, *Památky archeologické* 58, 599–613.

- Cook, G. T. 2000: Features and Benefits Guide for Tri-Carb Liquid Scintillation Analyzers. Packard Instrument Company.
- Cook, G. T. – Harkness, D. D. – Mackenzie A. B. – Miller B. F. – Scott, E. M. 1994: Liquid Scintillation Spectrometry 1994. Proceedings of International Conference. Glasgow.
- CRC: Handbook of Chemistry and Physics. D. R. Lide ed., 73rd edition, 1992–1993.
- Curie, L. A. 1995: Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods Including Detection and Quantification Capabilities, (IUPAC Recommendation 1995) Pure & Appl. Chem. 67, 1699–1723.
- ČSN IEC 777: Názvosloví, veličiny a jednotky radiační ochrany. ČNI Praha 1999.
- De Bievre, P. – Taylor, P. D. P. 1993: Table of the isotopic compositions of the elements, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes 123, 149–166.
- Ewen, T. L. – Weaver, A. J. – Schmittner, A. 2004: Modeling carbon cycle feedbacks during abrupt climate change, Quaternary Science Reviews 23, 431–448.
- Goslar, T. – Arnold, M. – Tisnerat-Laborde, N. – Hatté, C. – Paterne, M. – Ralska-Jasiewiczowa, M. 2000: Radiocarbon Calibration by Means of Varve Versus ¹⁴C Ages of Terrestrial Macrofossils from Lake Gosiaz and Lake Perespilno, Poland, Radiocarbon 42, 335–348.
- Gupta, S. K. – Polach, H. A. 1985: Radiocarbon dating practices at ANU. ANU, Canberra.
- Hajdas, I. – Bonani, G. – Goslar, T. 1995: Radiocarbon dating the Holocene in the Gosiaz Lake floating varve chronology, Radiocarbon 37, 71–74.
- Higham, T. – Anderson, A. – Ramsey, C. B. – Tompkins, C. 2005: Diet-derived variations in radiocarbon and stable isotopes: A case study from Shag River Mouth, New Zealand, Radiocarbon 47, 367–375.
- Hua, Q. – Barbetti, M. – Jacobsen, G. E. – Zoppi, U. – Lawson, E. M. 2000: Bomb radiocarbon in annual tree rings from Thailand and Australia, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 172, 359–365.
- Hughen, K. A. – Baillie, M. G. L. – Bard, E. – Beck, J. W. – Bertrand, C. J. H. – Blackwell, P. G. – Buck, C. E. – Burr, G. S. – Cutler, K. B. – Damon, P. E. – Edwards, R. L. – Fairbanks, R. G. – Friedrich, M. – Guilderson, T. P. – Kromer, B. – McCormac, G. – Manning, S. – Ramsey, C. B. – Reimer, P. J. – Reimer, R. W. – Remmele, S. – Southon, J. R. – Stuiver, M. – Talamo, S. – Taylor, F. W. – van der Plicht, J. – Weyhenmeyer, C. E. 2004: Marine04 marine radiocarbon age calibration, 0–26 cal kyr BP, Radiocarbon 46, 1059–1086.
- Hughen, K. A. – Overpeck, J. T. – Lehman, S. J. – Kashgarian, M. – Southon, J. – Peterson, L. C. – Alley, R. – Sigman, D. M. 1998: Deglacial changes in ocean circulation from an extended radiocarbon calibration, Nature 391, 65–68.
- Hughen, K. A. – Southon, J. R. – Lehman, S. J. – Overpeck, J. T. 2000: Synchronous Radiocarbon and Climate Shift During the Last Deglaciation, Science 5498/290, 1951–1954.
- Kessler, M. J. 1989: Liquid scintillation analysis. Science and Technology. Packard Instruments, Meriden.
- Kirner, D. L. – Burky, R. – Taylor, R. E. – Southon, J. R. 1997: Radiocarbon dating organic residues at the microgram level, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 123, 214–217.
- Klumpar, J. 1976: Metrologie ionizujícího záření a radionuklidů. Academia, Praha.
- Kuc, T. – Zimnoch, M. 1998: Changes of the CO₂ sources and sinks in a polluted urban area (southern Poland) over the last decade, derived from the carbon isotope composition, Radiocarbon 40, 417–423.
- Levin, K. – Münnich, O. – Weiss, W. 1980: The effect of anthropogenic CO₂ and ¹⁴C sources on the distribution of ¹⁴C in the atmosphere, Radiocarbon 22, 379–391.
- Libby, W. F. – Anderson, E. C. – Arnold, J. R. 1949: Age Determination by Radiocarbon Content: World-Wide Assay of Natural Radiocarbon, Science 109, 227–228.
- Loosli, H. H. – Oeschger, H. 1989: ¹⁴C in the environment of Swiss nuclear installations, Radiocarbon 31, 747–753.
- Majer, V. – Cabicar, J. – Černík, V. – Kačena, V. – Starý, J. – Svoboda, K. – Zeman, A. 1981: Základy jaderné chemie. SNTL/ALFA, Praha.
- Meijer, H. A. J. – van der Plicht, J. – Gislefoss, J. S. – Nydal, R. 1995: Comparing long-term atmospheric ¹⁴C and ³H records near Groningen, the Netherlands with Fruholmen, Norway and Izaña, Canary Islands ¹⁴C stations, Radiocarbon 37, 39–50.
- Neustupný, E. 1968a: Absolute chronology of the Neolithic and Eneolithic periods in Central and South-Eastern Europe I – Absolutní chronologie neolitu a eneolitu ve střední a jihovýchodní Evropě I, Slovenská archeológia 16, 19–60.
- 1969a: Absolute chronology of the Neolithic and Eneolithic periods in Central and South-East Europe II – Absolutní chronologie neolitu a eneolitu ve střední a jihovýchodní Evropě II, Archeologické rozhledy 21, 783–810.

- Neustupný, E. 1969b: Nové směry v archeologii, Dějiny a současnost 11, 38–42.
- 1970a: Radiocarbon chronology of Central Europe from c. 6450 B. P. to c. 3750 B. P. In: I. U. Olsson ed., Nobel Symposium 12, Stockholm, 105–108.
- 1970b: The accuracy of radiocarbon dating. In: I. U. Olsson ed., Nobel Symposium 12, Stockholm, 23–34.
- 1970c: A new epoch in radiocarbon dating, *Antiquity* 44, 38–45.
- 1976: Absolute chronology of the Bronze Age in Central Europe. In: *Istraživanje* 5, Novi Sad, 111–116.
- Neustupný, E. F. – Veselý, K. 1977: Most Radiocarbon dates I, *Radiocarbon* 19, 183–187.
- Povinec, P. – Usacev, S. – Chudy, A. – Saro, S. 1973: Bratislava Radiocarbon Measurements I, *Radiocarbon* 15, 443–450.
- Purser, K. H. 1992: A High Throughput ^{14}C Accelerator Mass Spectrometer, *Radiocarbon* 34/3, 458–467.
- Reimer, P. J. – Baillie, M. G. L. – Bard, E. – Bayliss, A. – Beck, J. W. – Bertrand, C. J. H. – Blackwell, P. G. – Buck, C. E. – Burr, G. S. – Cutler, K. B. – Damon, P. E. – Edwards, R. L. – Fairbanks, R. G. – Friedrich, M. – Guilderson, T. P. – Hogg, A. G. – Hughen, K. A. – Kromer, B. – McCormac, G. – Manning, S. – Ramsey, C. B. – Reimer, R. W. – Remmele, S. – Southon, J. R. – Stuiver, M. – Talamo, S. – Taylor, F. W. – van der Plicht, J. – Weyhenmeyer, C. E. 2004: IntCal04 terrestrial radiocarbon age calibration, 0–26 cal kyr BP, *Radiocarbon* 46, 1029–1058.
- Reimer, P. J. – Brown, T. A. – Reimer, R. W. 2004: Discussion: Reporting and Calibration of Post-Bomb ^{14}C Data, *Radiocarbon* 46, 1299–1304.
- Rektorys, K. 1973: Přehled užití matematiky. SNTL, Praha.
- Scott, E. M. 2003: The fourth international radiocarbon intercomparison (FIRI), *Radiocarbon* 45, 135–291.
- Schneider, R. J. – McNihol, A. P. – Nadeau, M. J. – Reden, K. F. 1995: Measurements of the Oxalic Acid II/Oxalic Acid I Ratio as a Quality Control Parameter at NOSAMS, *Radiocarbon* 37/2, 693–696.
- Stuiver, M. – Polach, H. A. 1977: Reporting of ^{14}C data, *Radiocarbon* 19/3, 355–363.
- Stuiver, M. – Reimer, P. J. – Bard, E. – Beck, J. W. – Burr, G. S. – Hughen, K. A. – Kromer, B. – McCormac, G. – van der Plicht, J. – Spurk, M. 1998: INTCAL98 radiocarbon age calibration, 24,000–0 cal BP, *Radiocarbon* 40, 1041–1083.
- Stuiver, M. – Reimer, P. J. – Braziunas, T. F. 1998: High-precision radiocarbon age calibration for terrestrial and marine samples, *Radiocarbon* 40, 1127–1151.
- Suess, H. E. 1955: Radiocarbon concentration in modern wood, *Science* 122, 415–417.
- Šimon, J. – Šivo, A. – Richtáriková, M. – Holý, K. – Polášková, A. – Holá, O. – Bulko, M. 2005: Analysis of $\Delta^{14}\text{C}$ variations in atmosphere. In: Proc. XXVII. Days of Radiation Protection. 28. 11. – 2. 12. 2005 Liptovský Ján, Slovakia, Bratislava, 229–232.
- Taylor, R. E. 1991: Radioisotope dating by accelerator mass spectrometry: archaeological and paleo-anthropological perspectives. Scientific dating methods. In: H. Y. Goksu – M. Obrhofer – D. Regulla eds., *Advanced Scientific Techniques*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 37–54.
- Tykva, R. – Sabol, J. 1991: Stanovení nízké aktivity radionuklidů. ČVUT, Praha.
- Uhl, T. – Kretschmer, W. – Luppold, W. – Scharf, A. 2005: AMS measurements from microgram to milligram, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 240/1–2, 474–477.
- UNSCEAR 2000: Report of the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation to the General Assembly (UNSCEAR 2000): Exposures from natural and man-made sources of radiation. Report 1, 2000.
- Vasil'chuk, A. – Kim, J. C. – Vasil'chuk, Y. 2005: AMS ^{14}C Dating of Pollen Concentrate from Late Pleistocene Ice Wedges from the Bison and Seyaha Sites in Siberia, *Radiocarbon* 47, 243–256.
- Zolitschka, B. 1991: Absolute dating of late Quaternary lacustrine sediments by high resolution varve chronology, *Hydrobiologia* 214, 59–61.
- Zuber, A. – Witczak, S. – Rozanski, K. – Sliwka, I. – Opoka, M. – Mochalski, P. – Kuc, T. – Karlikowska, J. – Kania, J. – Jackowicz-Korczynski, M. – Dulinski, M. 2005: Groundwater dating with H-3 and SF_6 in relation to mixing patterns, transport modeling and hydrochemistry, *Hydrological Processes* 19/11, 2247–2275.
- <http://www.calpal-online.de>
- <http://c14.arch.ox.ac.uk/dating.php>
- <http://www.rlaha.ox.ac.uk/orau/calibration>
- <http://aurora.troja.mff.cuni.cz>

Radiocarbon in nature, and its use for dating

This article originated in a contribution marking the beginning of work at a new radiocarbon laboratory (carrying the international reference tag CRL) that is a joint venture between the Institutes of Nuclear Physics and of Archaeology (Prague), both part of the Czech Academy of Sciences. The article aims to provide readers with basic information regarding the occurrence and transport of ^{14}C in the environment, and associated radiocarbon dating. The three methods of sample measurement currently employed most commonly for radiocarbon dating around the world are briefly described. Space is also devoted to the interpretation of the results established, and examples are used to explain the interpretation of results of conventional radiocarbon age determination and its uncertainty to the resultant intervals of calibrated/calendar ages. The fundamentals of sampling and the sample storage are also considered, with a number of notes.

English by *Alastair Millar*