

Datování kvartérních sedimentů

Úvod

Datovací metody v kvartéru spadají do tří širokých kategorií:

1. Metody, které slouží k odhadu stáří. Existují dva typy technik datování, které umožňují zjišťovat stáří fosilií, sedimentů nebo hornin, za užití zkratky BP (before present – bráno před r. 1950). Jsou to:

- a) radiometrické metody – založené na radioaktivním rozpadu určitých nestabilních chemických prvků nebo na podobném jevu (např. porušení krystalové mřížky působením radiace)
- b) inkrementační metody (přírůstkové) – založené na měření pravidelných akumulací sedimentu nebo biologického materiálu v průběhu času.

2. Metody založené na rovnosti stáří určitých stratigraficky významných horizontů, které mohou být usazeny ve zcela odlišných stratigrafických sekvencích. V některých případech mohou být tyto horizonty i globálně synchronní. Jestliže tedy na nějaké lokalitě zjistíme tento význačný stratigrafický horizont a některou ze shora zmíněných metod zjistíme jeho stáří, můžeme s tímto horizontem korelovat stejný horizont, i když je značně vzdálený od dané lokality (tj. nepřímá korelace).

3. Metody zjišťování relativního stáří nebo relativního vrstevního sledu. Využití zákona superpozice za užití studia fosilií, někdy se využívá i stupeň degradace nebo přeměny látek způsobené časovým činitelem.

Přesnost a správnost měření

Mnoho metod užívaných v kvartéru – aplikace pouze na určitá časová období, každá metoda má svá specifika, která vedou k nepřesnostem. Jestliže zvláště u radioaktivních metod zjišťujeme stáří, je třeba vzájemně odlišovat přesnost a správnost měření. **Přesnost měření** – v úvahu musíme brát statistickou nepřesnost, která je spojena s jakýmkoliv fyzikálním nebo chemickým měřením. **Správnost měření** – je dána stupněm shody mezi skutečným stářím a stářím zjištěným danou metodou. Přesnost a správnost měření určují **spolehlivost datování**. Většinou však v úvahu bereme také další faktory jako jsou úložné poměry, tafonomii fosilního materiálu a postdepoziční diagenetické procesy. Např. přesné měření můžeme získat z fosilií obsahujících kontaminanty, ale pokud je neodhalíme a neodstraníme možnou chybu, určené stáří bude špatné.

Radiometrické datovací metody

Radiometrické metody – založeny na radioaktivních vlastnostech nestabilních izotopů, které prodělávají spontánní změny v atomovém uspořádání za účelem dosažení stabilnější atomové formy. Některé radioaktivní prvky, jako je uran, se vyskytují přirozeně a jsou hojně nalézány v krystalických horninách, sedimentech a fosiliích. Radioaktivní rozpad (atomová přeměna) je časově závislý, a pokud známe rychlost rozpadu, může být určeno i stáří hornin nebo fosilií. Rychlost radioaktivního rozpadu značně kolísá, některé prvky se rozpadají během dnů nebo dokonce sekund, jiné prvky se postupně rozpadávají v dobách řádově milionů let. V současné době se vyvíjí množství radiometrických metod datování, pro kvartér lze užít jen některých.

Jádro a radioaktivita

V jádru atomu jsou obsaženy pozitivně nabitě částice, **protony**, a částice, které nemají žádný náboj, **neutrony**. Tyto částice jsou zhusta umístěny v jádru, takže ačkoliv jádro atomu obývá prostor pouze asi $1 \cdot 10^{-14}$ prostoru atomu, zaujímá značnou část jeho hmotnosti. Další hlavní částicí podílející se na stavbě atomu je **elektron**. Z praktického hlediska jsou elektrony považovány za drobné částice s negativním nábojem a zanedbatelnou hmotností, pohybující se okolo jádra po drahách nazývaných orbity. Počet elektronů kolísá u různých prvků, jsou umístěny v různých vrstvách (orbitalech), které jsou dány odlišnou vzdáleností od jádra atomu.

Chemické prvky - klasifikovány podle atomového čísla, které představuje počet protonů obsažených v jádru (u H je atomové číslo 1, u O je to 8, u U je to 92). Atomové hmotnostní číslo prvku představuje počet protonů + neutronů (u H je to 1, u O je to 16). Konvenčně se píše např. ^{238}U (uran 238). Atomové hmotnostní číslo prvků může kolísat, neboť počet neutronů v jádru nemusí být konstantní. Prvky, které mají stejný počet protonů ale odlišný počet neutronů se nazývají jako **izotopy** (^{16}O a ^{18}O ; ^{12}C a ^{14}C). Mají stejné chemické vlastnosti, protože počet elektronů zůstává konstantní pro každý prvek, ale izotopy se liší hmotností. Každý izotop prvku se nazývá **nuklid**. *Pokud jádro obsahuje příliš mnoho nebo příliš málo neutronů, stává se nestabilním a odpudivé síly mezi stejně nabitými částicemi přecházejí síly, které vážou k sobě částice uvnitř jádra.* To ústí v spontánní emisi částic nebo energie, což je základem radioaktivity. Izotopy, které jsou zahrnuty do takových radioaktivních procesů, se nazývají **radioaktivní nuklidy**.

V průběhu radioaktivního rozpadu se objevují tři typy emisí.

1. **Alfa (α) částice** - obsahují dva protony a dva neutrony a jsou pozitivně nabitými jádry atomů helia. Tyto částice kolidují s okolními atomy a získávají elektrony za účelem vytvoření plynu He. Nuklidy, které vyzařují alfa-částice, ztrácejí hmotnost a kladný náboj. Tímto procesem se mění atomové číslo, a tak může být jeden chemický prvek tvořen „rozkladem“ jiných prvků.
2. **Beta (β) částice** jsou negativně nabitě elektrony a jejich vyzařování nemění hmotnost, ale mění atomové číslo. Pro elektron je také možné přeskočit z jednoho orbitalu na druhý a ve vzácných případech se dokonce může změnit na jádro.
3. **Gama (γ) paprsky** jsou mocnou formou radioaktivního záření, které se objevuje během radioaktivního rozpadu. Nejsou důležité pro výpočet konstant rozpadu, ale přispívají k vytváření termoluminiscenčních vlastností minerálů. Gama-paprsky z velké míry obsahuje i kosmické záření, které neustále bombarduje vrchní část zemské atmosféry.

Atom, který podstoupí atomovou přeměnu, se nazývá **matečný nuklid** a produkt se nazývá **dceřiný nuklid**. Tato jednostupňová přeměna se nazývá **jednoduchý rozklad**.

Množství radioaktivních přeměn, jako je např. přeměna uranu, zahrnují složitější přeměny, kde přeměna nuklidu s nejvyšším atomovým číslem na stabilní nuklid zahrnuje tvorbu množství přechodných nestabilních nuklidů. Je to tzv. **řetězový rozpad**.

Přechodné nuklidy v tomto řetězci mohou být buď produkty předešlých přeměn a zároveň matečné produkty pro další rozpad, nebo přeměny matečných nuklidů, které zahrnují

produkty, jež nejsou důsledkem rozpadu nebo jsou od matečného nuklidu řetězcem přeměn v důsledku fyzikálních, biologických, nebo sedimentárních procesů.

Radioaktivní rozpad je řízen atomovými konstantami. **Konstanta rozpadu** (λ) – počet přeměn za jednotku času, udává pravděpodobnost, že atom se rozpadne v daném časovém úseku. Ačkoliv jeden atom se rozkládá samovolně a neodhadnutelně, u velkého množství atomů lze předpokládat (statisticky) průměrnou rychlost rozpadu. Pravidlo radioaktivního rozpadu:

$$-\frac{\delta N}{\delta t} = \lambda N$$

kde N je počet atomů, t je časová konstanta a λ je konstanta rozpadu nuklidu. Rozpad je pro všechny nuklidy exponenciální, nejlépe se vyjadřuje pomocí tzv. poločasu rozpadu ($t_{0,5}$) – doba, za kterou se dané množství nuklidu sníží o polovinu. Vztah je dán:

$$\text{Poločas rozpadu: } (t_{0,5}) = \frac{\log_e 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}$$

Při datování pomocí radionuklidů je potřeba v ideálním případě předpokládat, že systém je **uzavřený**, tzn, že:

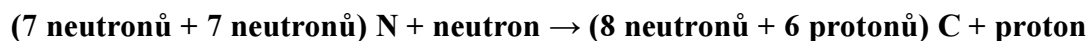
- v iničiálním stadiu nejsou přítomny žádné dceřiné nuklidy
- nedochází k žádným vedlejším akumulacím či ztrátám matečných a dceřiných nuklidů

Určování stáří z radioaktivního rozpadu se nazývá **radiometrické hodiny**. Některé metody měří progresivní úbytek nuklidů během rozpadu, jiné („akumulační hodiny“) měří vzrůstající množství určitého nuklidu během času.

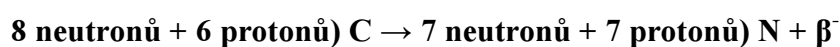
Radiokarbonové datování

Obecné principy

Snad nejužívanější metoda datování. Principy datování - Willard Libby (1940), který se zabýval vysokoenergetickým kosmickým zářením v atmosféře. Volné neutrony, vznikající z jaderných reakcí ve svrchní atmosféře, reagují s jinými atomy a molekulami. Jeden z výsledků je odstranění protonu z atomů dusíku a vznik atomů uhlíku:



Izotop vzniklého uhlíku ^{14}C je radioaktivní a rozpadá se na stabilní ^{14}N :



Rozpad pomocí beta (β) přeměny, tj. provázen emisí β^- - částic.

Atomy ^{14}C rychle oxidují na CO_2 a spolu s jinými molekulami CO_2 ($^{12}\text{CO}_2$) se vzájemně míchají v atmosféře a pohlcovány jsou oceány a živými organismy. Jinými slovy – izotop ^{14}C , který kontinuálně vzniká ve svrchní části atmosféry, se ukládá v různých **globálních rezervoárech** – atmosféře, biosféře a hydrosféře.

Radiokarbonové datování původně spočívalo na čtyřech základních předpokladech:

- a) že produkce ^{14}C je v průběhu času konstantní
- b) že poměr $^{14}\text{C}:^{12}\text{C}$ v biosféře a hydrosféře je v rovnováze s atmosférickým poměrem
- c) že rychlost rozpadu ^{14}C může být stálá
- d) že od smrti organismu se systém považuje za uzavřený

I když se dnes pochybuje o platnosti některých bodů, obecně jsou přijímány. Všechny živé organismy absorbují CO_2 během stavby svých tkání v poměru, který je v **široké rovnováze** s atmosférickou rovnováhou CO_2 . Po dobu, co organismus žije, uhlík využitý pro stavbu tkání bude v izotopické rovnováze se soudobou atmosférou. Po smrti ^{14}C v organických tkáních pokračuje v rozpadu, ale není nahrazován novým z atmosféry. Tudíž pokud známe rychlost rozpadu ^{14}C , pak může být vypočítána doba od smrti organismu, a to na základě měření reziduální aktivity ^{14}C .

Aktivita ^{14}C v atmosféře je přibližně $15 \text{ dpm}\cdot\text{g}^{-1}$ (pozn. z angl., tj. 15 rozpadů za minutu na jeden gram), přičemž je tato aktivita poloviční za každých cca 5700 let. Původně tato aktivita byla stanovena na 5568 ± 30 let (Libby, 1955), v současné době je to zpřesněno na 5570 ± 30 let (mezinárodně uznáno).

Měření aktivity ^{14}C

K měření aktivity ^{14}C v organickém materiálu je zapotřebí velmi přesné měřicí techniky. Je to proto, protože na každých asi 1 000 000 atomů ^{12}C v živých organismech je jen jeden ^{14}C . Navíc ^{14}C je nízkoenergetickým zářičem beta-částic. K měření **reziduální** (tj. zbytkové) aktivity ^{14}C ve vzorku se používá dvou metod:

- a) **konvenční radiokarbonové datování** – zahrnuje detekci a počítání emisí β -částic z atomů ^{14}C za určitý čas za účelem zjištění poměru emisí a tudíž i aktivity vzorku
- b) **hmotnostní spektrometrie** – využívá urychlovače částic, jako jsou hmotnostní spektrometry, za účelem spočítání aktuálního množství atomů ^{14}C ve vzorku materiálu.

ad a)

Konvenční radiokarbonové datování - využívány jsou dvě laboratorní metody: 1. plynové proporcionální měření a 2. kapalinová scintilační spektrometrie.

Plynové proporcionální měření - příprava určitého plynu (CO_2 , etylen, CH_4) z uhlíku ve vzorku a jeho zachycení v komoře pod centrem, ze kterého vybíhá nabitý drátek. Ten zjišťuje a počítá pulsy proudu, který protéká plynem, když je ionizován radioaktivním rozpadem. Proud je v poměru k energii β -částic (elektron), a tudíž je možno vzájemně odlišit různé radioaktivní prvky v proporcionálním počítači. Je to princip **Geiger-Müllerových počítačů**.

Kapalinová scintilační spektrometrie – vzorky jsou nejdříve spáleny na CO₂, reagují s tekutým kovovým lithiem za vzniku karbidu lithia, poté smícháno s vodou za vyloučení acetylenu a nakonec polymerizováno na benzen. Poté je dodán scincilátor (obvykle fosforová substance), která vysílá pulsy fotonů za účelem radioaktivního rozpadu a vše je počítáno fotoelektrickými přístroji.

Z **křivky rozpadu** vyplývá, že materiál starý asi 10 Ka bude mít aktivitu pouze 4 dpm g⁻¹, a starší vzorky ještě menší. Limit parciálního počítání užitím konvenčních metod je cca 45 ka (tj. 8 poločasů rozpadu). Pod touto hranicí je křivka tak plochá, že je obtížné statisticky odlišit ostatní vzorky (tedy **šum**). Avšak větší stáří byla určena za užití techniky izotopového obohacování, kdy je množství ¹⁴C ve vzorku obohacováno, takže frekvence rozpadu může být přesněji zjišťováno plynovými počítači nebo kapalinovými scintilačními spektrometry .

V počítání radiokarbonových dat užitím konvenčních metod laboratoře srovnávají aktivity vzorků se **současným srovnávacím standardem**. Mezinárodně akceptovaný referenční standard pro všechna ¹⁴C datování je současná úroveň aktivity kyseliny šťavelové (drženo v American Bureau of Standards). Vzhledem k relativní vzácnosti tohoto materiálu však některé laboratoře užívají jiný standard jako je ANU (Australian National University) sacharóza nebo vzorek papírové celulózy držené IAEA (International Atomic Energy Agency). Důvod, proč jsou tyto standardy nezbytné, je variabilita rychlosti produkce ¹⁴C během času a moderní hodnoty jsou uměle navýšeny.

Doba v letech (R) od smrti organismu se počítá z následující rovnice:

$$R = \frac{1}{\lambda} \log_e \left(\frac{A_0}{A} \right)$$

kde λ je rozpadová konstanta ¹⁴C, A_0 je aktivita ¹⁴C soudobého referenčního standardu a A je měřená aktivita ¹⁴C ve vzorku neznámého stáří.

Existuje řada faktorů, které ovlivňují určení aktivity vzorku – je to množství vzorku, poměr zředění (u malých vzorků), atmosferický tlak (ovlivňuje pozad'ovou radiaci během měření) a ztráta vzorku během počítání (ke konci se vzorky znovu váží a dělá se korekce). Neboť nemohou být všechny veličiny vždy kvantifikovány, uvádí se určitá nepřesnost měření.

Jedním zdrojem nepřesnosti je pravděpodobný vliv náhody v radioaktivním rozpadu. V důsledku toho jsou radiokarbonová datování, stejně jako ostatní metody datování, uváděny jako průměrné s \pm standardní odchylkou. U radiokarbonového datování 2000 \pm 100 let je 68 % pravděpodobnost, že správné stáří vzorku leží mezi 1900 a 2100 lety BP a 95 % pravděpodobnost, že stáří vzorku spadá do intervalu mezi 1800 a 2200 lety BP. Dokonce u dvou standardních odchylek tedy existuje šance 1/20, že stáří vzorku leží mimo interval 1800 až 2200 let BP.

Důležité je si uvědomit, že stáří není měřeno kvantitou, nýbrž **aktivitou vzorku**, kterou na základě mnoha předpokladů aproximujeme se stářím vzorku. Hodnoty -plus a -minus se vztahují k nejistotě spojené s určováním aktivity, a protože křivka rozpadu není symetrická, proto jsou u starších vzorků plusové hodnoty větší než minusové (u mladších vorků je rozdíl zanedbatelný).

ad b)

Hmotnostní spektrometrie (AMS datování) – hmotnostní spektrometrie je široce využívána ve fyzice za účelem detekce atomů určitých prvků na základě rozdílů v atomové hmotnosti. Nabitě částice, pohybující se v magnetickém poli, se odchýlí z přímé cesty vlivem činitele, který je ve vztahu k atomové hmotnosti. Čím je částice lehčí, tím větší bude její odchylka. Normální hmotnostní spektrometry nemohou odlišit atomy ^{14}C od jiných prvků podobné hmotnosti (např. ^{14}N), ale pokud jsou částice podrobeny vysokovoltážním rozdílům, pak se částice pohybují značnými rychlostmi a dokonce i malé množství atomů ^{14}C může být ve vzorku detekováno. To je princip AMS.

Nejužívanějším je tzv. **tandemový akcelerátor**, neboť jsou využity dva stupně akcelerace. Vzorky jsou přeměněny na grafit (i když mnoho laboratoří užívá CO_2) a připevněny na kovový disk. Na tento „terč“ jsou vypalovány ionty cesia a produkované negativně ionizované uhlíkové atomy (C^-) jsou urychleny proti pozitivně nabitému konci. Dusík (N) nemůže vytvářet negativní ionty, a tudíž téměř všechny ^{14}N , které by měly tendenci „maskovat“ skutečné množství ^{14}C jsou eliminovány dříve než dosáhnou počítačového detektoru. Během průniku přes „páskovač“ dochází ke ztrátě 4 elektronů z C^- a uvolňují se pozitivně nabitě C^{3+} . V tomto stadiu se ostatní molekuly ztrácí. Odpor proti pozitivně nabitému konci vede ke druhé akceleraci uhlíkových iontů přes zaměřené magnety a dochází k dalším odchýlkám, kdy může být zvláště měřeno množství ^{14}C , ^{13}C a ^{12}C .

Abychom zjistili stáří vzorku, poměr $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ měřeného vzorku je srovnán se standardem (tj. materiálem známé aktivity, např. kyselina šťavelová). Dostaneme poměr vzorku / moderního standardu, ze kterého je možno určit stáří v letech BP.

Zhodnocení počítačích technik. Oproti plynovému proporčnímu nebo likvidními scintilačnímu počítání má AMS datování dvě výhody:

1. mohou být datovány velmi malé vzorky – stačí asi 1 mg organického C nebo i méně oproti 1-10 g (výjimečně 10-100 mg) organického C u konvenčních metod. U konvenčních metod je nevýhoda dlouhého počítání (až měsíce oproti dnům u AMS)
2. časové hledisko – AMS datování může u vzorků trvat i hodiny, u konvenčních metod jsou to dny. AMS laboratoře jsou schopny datovat více než 1000 analýz za rok.

Nevýhoda AMS datování – vysoká cena, poměrně málo laboratoří, např. v Británii je jen jedna AMS laboratoř (Oxford).

Zdroje chyb v ^{14}C datování

a) *dočasné kolísání produkce ^{14}C* . Rozdíly objevené před více než 35 lety mezi radiokarbonovým datováním a kalendářními roky u vzorků recentních stromů jako první vyvrátily domněnku, že množství ^{14}C v atmosféře v minulosti nekolísalo. Studium letokruhů u stromů dokázalo, že aktivita ^{14}C v průběhu holocénu značně kolísala (kvaziperiodicky). Záznam dlouhodobých variací ^{14}C byl rozšířen na pozdní glaciál, kdy AMS datování z jezerních sedimentů ve Švýcarsku ukázala vysloveně „stabilní hladinu“ konstantního ^{14}C stáří okolo 12,7, 10 a 9,5 ka BP. Každá „stabilní hladina“ ukazuje epizodu redukované atmosférické koncentrace ^{14}C . U delších časových škál svědčí srovnání mezi AMS pro ^{14}C a U-Th u fosilních korálů o tom, že radiokarbonová data nedoceňují skutečné stáří o 2,5 ka před

16 ka BP a dokonce o 3,5 ka před 20 ka BP. Tyto neshody primárně odrážejí dlouhotrvající rozdíly v produkci atmosférického ^{14}C , ačkoliv korálová data mohou být ovlivněna kolísáním hlubokomořské ventilace.

Rozdíl mezi ^{14}C -datováním a datováním pomocí jiných metod znamená, že je nezbytné jasné odlišit ^{14}C -datování od „**kalendářních roků**“ a vytvořit „**kalibrovanou radiokarbonovou škálu**“ vzhledem ke chronologii kalendářních roků.

Příčiny dlouhodobého kolísání ^{14}C v atmosféře zůstávají nejasné, ale obecně se soudí, že hlavní složkou existuje periodická variabilita vesmírné radiace produkující tvorbu ^{14}C . Faktory ovlivňující tok kosmických paprsků zahrnují změny v geomagnetickém poli Země i Slunce a také samostatné změny na povrchu Slunce. Podle novějších důkazů mají na většinu změn v holocenním záznamu $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ vliv geomagnetické změny a změny slunečního záření, ale svůj vliv mohou sehrávat i nestability v Severoatlantické termohalinní cirkulaci. Dalším faktorem mohou být změny v distribuci C v systému oceán-atmosféra, zvláště v oceánech, které jsou jedním z hlavních světových rezervoárů uhlíku. To může být zvláště důležité během přechodu z poslední chladné fáze do holocénu, kdy byla stabilní hladina ^{14}C dočasně spojena s rychlým vyloučením fosilního CO_2 z oceánů. Během delších časových období paleomagnetické záznamy ukazují na těsný vztah mezi změnami v intenzitě geomagnetického pole a produkcí ^{14}C . Např. v časovém období od 10 ka do 40 ka BP byla intenzita pole významně redukována, přičemž v době před 40 ka spadla až na 1/5 současné intenzity. Tento časový úsek souhlasí se zřejmým „omlazujícím efektem“ v ^{14}C stáří fosilních korálů a zahrnuje vyšší poměry produkce atmosférického ^{14}C v době významně redukováného geomagnetického pole.

Vedle přirozeného kolísání byly atmosférické hladiny ^{14}C v poslední době ovlivněny lidskou činností. Za posledních 200 let byly hladiny ^{14}C progresivně zředěny jako důsledek spalování fosilních paliv, což do atmosféry vypustilo velké množství „inertního“ ^{12}C . Za posledních 45 let však byl tento průmyslový efekt vykompenzován detonacemi jaderných zbraní. Kombinovaný efekt průmyslové výroby a atomových explozí znamená, že moderní organické vzorky jsou nevhodné jako referenční vzorky pro radiokarbonové datování. Hodnota 0,95 krát naměřená aktivita NBS standardu se považuje za ekvivalent přirozené aktivity ^{14}C ve dřevě z doby před r. 1890 a to je korigováno na dobu před r. **1950, referenčním rokem pro všechna stáří stanovovaná v ^{14}C letech BP.**

b) izotopová frakcionace. Ze tří přirozeně se vyskytujících izotopů uhlíku je asi 98,9 % ^{12}C , 1,1 % ^{13}C a pouze $1/10^{10}$ % ^{14}C . V přírodě se frakcionace tohoto poměru vyskytuje velmi často. Fotosyntéza např. vyplývá v obohacení ^{12}C vzhledem k jiným izotopům ve většině rostlinných tkání, zatímco mořské vody preferenčně absorbují ^{14}C . Tyto změny jsou sice malé, ale mohou negativně ovlivnit radiokarbonová datování, kdy je vyžadována chyba menší než ± 1 %. K tomu se ještě frakcionace může objevit i v laboratoři díky konverzi vzorku uhlíku na plynnou nebo tekutou formu. Většina radiokarbonových laboratoří dnes koriguje chyby pravděpodobné frakcionace užitím termodynamických zákonů, které ukazují, že těžší izotop ^{14}C má tendenci se dvakrát rychleji obohacovat než ^{13}C . ^{13}C může být měřen v malém vzorku datovaného materiálu. Poměr $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ je srovnán se standardem v podobě **PDB vápence (belemnitový vápenec z křídové Peedee Formace Jižní Karoliny)** a hodnoty jsou publikovány jako odchylky od tohoto standardu:

$$\delta^{13}\text{C} \% = \frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} \text{ vzorku} - {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} \text{ standardu}}{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} \text{ standardu}}$$

Většina **terestrických** vzorků má **negativní $\delta^{13}\text{C}$** ve srovnání s PDB standardem. U rostlin existují rozdílné cesty fotosyntézy a objevují se různé stupně frakcionace. Za normální se v terestrickém záznamu považuje hodnota -25‰ , což je průměrné izotopové složení dřeva. Jestliže by hodnota $\delta^{13}\text{C}$ byla -25‰ , pak nedošlo k dalšímu obohacení. Kdyby hodnota poklesla na -30‰ , pak tu máme 5 ‰ snížení poměru ${}^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C}$. Naměřená aktivita ${}^{14}\text{C}$ by tedy stoupla o 10 ‰, což odpovídá asi 83 let.

c) cirkulace mořského uhlíku. Protože ${}^{14}\text{C}$ je přemísťován z atmosféry do oceánů pouze skrz oceánský povrch a protože mixační rychlost povrchových a hlubokých vod je velmi nízká, ${}^{14}\text{C}$ se v hlubokomořských vodách rozkládá bez nahrazování. Mořské vody proto mají tzv. **zdánlivé stáří**. V povrchových vodách Severního Atlantiku je to asi 400 let, zatímco v rovníkových oblastech Východního Pacifiku je to 580 let. V hlubokomořských vodách však delší stálost znamená, že mořská voda může mít zdánlivé stáří převyšující 2000 let. Tudíž ${}^{14}\text{C}$ -datování foraminifer z hlubokomořských vrtů musí být korigováno se stářím vody s různými korekčními faktory, jež jsou aplikovány na planktonické a bentické druhy. Podobné korekce musejí být prováděny při datování fosilií pobřežních lokalit, kde se vyskytlo vyzvednutí hlubokomořských (tudíž „starších“) vod.

Měření zdánlivého stáří na současných mořských měkkýších zahrnuje 405 ± 40 let pro pobřežní vody Británie, 450 ± 40 let pro vody norských fjordů, 365 ± 20 let u pobřežních lokalit Islandu a 788 ± 33 let pro Severní Pacifik.

Korekční faktor 400 let byl aplikován také na ${}^{14}\text{C}$ -datování vzorků ponořených korálů z vod v okolí Barbadosu. Hlavním problémem zde je fakt, že zdánlivé stáří současných mořských měkkýšů nemusí vždy představovat přiměřený korekční faktor. Současná data ze Severního Atlantiku např. dokládají, že během mladodryasové chladné epizody byl rozdíl mezi atmosférickým a povrchovým mořským zastoupením ${}^{14}\text{C}$ 700-800 let ve srovnání se současnými hodnotami 400-500 let. Byl to zřejmě důsledek redukováného proudění povrchových vod do Severního Atlantiku a tehdejší silnější mořské ledové pokrývky. Jestliže to tak bylo, je třeba pro mladší dryas a poslední chladný cyklus užít korekční faktor, který by byl významně větší (v letech) než ten, který byl zjištěn z moderních měkkýšů.

c) kontaminace. V případě organických sedimentů se kontaminace může objevit v podobě přidání mladšího nebo staršího uhlíku do vzorku.

Mladší uhlík - vzorku se jeho zastoupení zvyšuje v důsledku průniku kořenů profilem, infiltrací mladšími huminovými kyselinami staršími rašelinnými nebo půdními horizonty a pohybem mladších sedimentů směrem dolů díky bioturbaci. Relativně malé množství kontaminantů může zapříčinit velké chyby v radiokarbonovém datování.

Kontaminace starším uhlíkem má také mnoho forem. Vplavení starších reziduí anorganického uhlíků (grafit, vápenec, uhlí...) do jezerních pánví vede ke zředění lokálního poměru ${}^{14}\text{C} / {}^{12}\text{C}$, a tudíž i změna faktoru ovlivňujícího stáří (**minerální uhlíková chyba – mineral carbon error**) ovlivní ${}^{14}\text{C}$ -datování sedimentů. U sedimentů nejsvrchnějšího pleistocénu může obohacení půd nebo sedimentů vzrůst jako důsledek antropologicky podmíněné eroze okolo jezerních povodí. Minerální uhlíková chyba u ${}^{14}\text{C}$ -datování nemusí být omezena na oblasti podložních hornin bohatých na uhlík, ale může se objevit v oblastech recentně deglaciováných terénů kde mohl být inertní uhlík vyloučen z vyvěřelých a

metamorfovaných hornin glaciální erozí a postupně koncentrován v jezerních sedimentech. Fotosyntéza vodních rostlin, vodní absorpce u uhlíkem bohatých podzemních vod a vyměšování uhlíku sladkovodními a příbřežními organismy může být také ovlivněno zředěnými hodnotami ^{14}C . V těchto případech se výsledná chyba ve stáří nazývá **chyba tvrdé vody** a může přidat až 1200 let ke skutečnému stáří limnického materiálu. Krom toho může kontaminace limnických usazenin vzrůst vlivem vplavení staršího organického karbonátového detritu a tento redeponovaný (nebo alochtonní) uhlík se také podílí na zvyšování chyby datování.

Obecně platí, že vzorky, které jsou bohaté na organický uhlík, budou opravdu silně ovlivněny pouze tehdy, pokud bude kontaminace vysoká. Mnoho organických sedimentů, jako je jezerní gyttja, obsahuje pouze 4-5 % (často i méně než 1 %) organického uhlíku, proto relativně malé množství inertního uhlíku začleněného do těchto sedimentů, může způsobit významnou chybu.

Poměr $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ v jezeích sedimentech může být menší než stejný poměr v atmosféře. To je částečně důsledek skutečnosti, že rychlost výměny C na povrchu jezera je relativně pomalá, a tudíž jezerní vody mohou mít poněkud nižší aktivitu než atmosféra, ale to může také odrážet prosakování podzemní vody obsahující rozpuštěné karbonáty. Ve švédských jezerech tento **rezervoárový efekt** může přidat 300-400 let k ^{14}C -datování z jezerních sedimentů.

V radiokarbonových laboratořích není možné detekovat všechny formy kontaminace. Vzorky se nejdříve zkoumají, zda neobsahují kořínky a jiné zjevné známky „cizího“ materiálu, poté jsou rozmělněny na malé části a prosívány aby byl odstraněn prach. Poté následuje ošetření horkou slabou kyselinou za účelem odstranění karbonátů a alkalickými roztoky za účelem odstranění huminových kyselin, které mohou pokrýt vzorky. Vždy záleží na pečlivém odebrání vzorku v terénu.

Problémy kontaminace jsou často brány v úvahu u **schránek**, které jsou používány pro datování, protože k výměně uhlíku častěji dochází v karbonátových strukturách. Kontaminace může být způsobena starším nebo mladším uhlíkem, to závisí na přítomnosti rozpuštěných kontaminantů, což je výsledek postupné akumulace částic nebo rozpuštěného uhlíku v mezerách uvnitř karbonátové matrix a výměny vzorku karbonátu s kontaminačním uhlíkem.

Výměna často ovlivňuje vnější část schránky více než vnitřní vrstvy, a proto se v praxi nejdříve vnější vrstva odstraňuje, až potom datuje. Různé laboratoře odstraňují různé množství, ale v praxi je to v průměru až 25 % vnějších částí. Zbytek je pak ještě dělen na vnější a vnitřní část vzorku a obojí je datováno odděleně. Pokud jsou rozdíly velké, bývá preferováno datování z vnitřní části vzorku. V AMS datování stačí jen nepatrný vzorek. Navíc ^{14}C -datování na měkkých může být prováděno na vzorcích, které by jinými metodami nebylo možno datovat, např. na vzorcích z hlubokomořských vrtů.

Pokud se týká materiálu kostí, téměř vždycky dojde k výměně C po smrti organismu. Ačkoliv se teoreticky mohou datovat obě složky kosti (fosfát vápníku a kolagen), pro ^{14}C -datování se využívá pouze proteinová složka (kolagen). S rozvojem AMS datování se otevřela možnost datování jednotlivých aminokyselin uvnitř kolagenu za účelem ověření konzistence dat a zjišťování kontaminantů.

e) *biogeochemie jezerních sedimentů*. AMS-datování umožnilo, aby byla získána ^{14}C -data z různých biogeochemických složek jezerních usazenin (frakcí kyseliny huminové, lipidů,

rezidua HF/HCl...). Všude, kde bylo toto datování prováděno, byly zjištěny významné rozdíly ve stáří uvnitř jednotlivých vzorků sedimentu a mezi vzorky ze stejně starých horizontů. Navíc v aktivitě ^{14}C byly zjištěny rozdíly mezi celulózou z makrofosilií a sedimentů, ze kterých byly rostlinné makrofosilie získány.

Radiokarbonové datování půd

Půdy – jeden z nejsložitějších objektů k ^{14}C -datování. Všechny půdy obsahují organický i anorganický uhlík a mohou být proto radiokarbonově datovány. Avšak půdy jsou dynamickým systémem a po dlouhé období jsou zásobovány organickým materiálem. Každé radiokarbonové datování půd je proto silně ovlivněno **průměrnou dobou výskytu** různých organických frakcí v půdě. Když je půda pohřbena, přísun organického materiálu se zastavuje, a když je půda datována, odráží s v tom jak průměrná doba výskytu organických látek, tak také čas, který uplynul od pohřbení.

Kdy přesně začala pedogeneze prakticky není možné zjistit. Další komplikací je neustálá recyklace, ke které dochází uvnitř půdního profilu, jmenovitě filtrací humusových kyselin a penetrací kořinek. Zajímavá data byla zjištěna z pohřbených paleosolů srovnáním radiokarbonových dat různých organických frakcí a karbonizovaných dřev (nebo uhlíků), ale obecně je datování půd pomocí ^{14}C stálým problémem. Je tu ale potenciální význam pro rekonstrukci kvartérního paleoprostředí.

Problémem je i datování anorganického uhlíku v uhličitanem vápenatých bohatých horizontech půd, protože uhličitan vápenatý je snadno rozpustitelný a střídá se zde proces rozpouštění a srážení. Vždy, když k tomu dojde, dostane se do systému další uhlík díky přítomnosti CO_2 ve vzduchu. V humidních oblastech je radiokarbonové datování porézních karbonátů často příliš mladé, zatímco v aridních oblastech je stáří karbonátů někdy větší než půda, ve které tyto karbonáty vznikly.

Záruka kvality radiokarbonového datování

Světové laboratoře (je jich asi 50) navzájem srovnávají výsledky svých měření (scintilační měření, plynová měření, AMS-laboratoře), aby se co nejvíce zamezilo velkým chybám v měření.

K-Ar a Ar-Ar datování

K-Ar-datování je technika, která umožňuje měření stáří vulkanických hornin. ^{40}K je radioaktivní nuklid, který podléhá větvenému rozkladu. Rozklad vede ke vzniku jednoho ze dvou dceřinných nuklidů v závislosti na typu transformace. Rozklad ^{40}K pomocí β -emisí vede ke vzniku ^{40}Ca , kdy každá částice vyloučená z jádra vede ke konverzi neutronu na proton. Atomové číslo proto vzrůstá za vzniku prvku odlišného chemického složení, ale prakticky nezměněnou atomovou hmotností. Zachycení elektronu (z okolních elektronových vrstev) jádrem je alternativní radioaktivní proces, který konvertuje proton na neutron, kdy se redukuje atomové číslo o jedno a vzniká Ar plynové povahy. Pro datování je vhodný pouze rozpad $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$, ^{40}Ca je v přírodě tak všudypřítomný, takže není možno odlišit atomy ^{40}Ca vyprodukované rozkladem ^{40}K od těch, které byly přítomny v hornině již v době jejich vzniku.

Transformace $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ = akumulční radiometrické hodiny. Když jednou vulkanická hornina utuhla, ^{40}Ar z rozkladu ^{40}K se zachycuje uvnitř krystalové mřížky a jeho množství s časem vzrůstá. Měření množství ^{40}Ar ve vulkanických horninách tedy umožňuje zjistit dobu, která uplynula od vzniku horniny. Je však třeba předpokládat, že původně zcela chyběl ^{40}Ar a že systém byl pro ^{40}Ar i ^{40}K po krystalizaci zcela uzavřený. Z tohoto důvodu je toto datování vhodné pouze pro ty horniny, které nepodlehly výrazné přeměně a ^{40}Ar nemohl uniknout. Naštěstí mnoho krystalových mřížek má tendenci si ^{40}Ar udržet a k uvolnění dochází pouze tehdy, když je hornina zahřata na kritickou teplotu (roztání, rekrystalizace). V případě vulkanických hornin, které byly znovu zahřaty nebo metamorfovány, proto metoda určí stáří ve kterém došlo k poslední fázi modifikace a ne dobu vzniku původní horniny. Je třeba předpokládat, že v systému se neobjeví neradioaktivní ^{40}Ar z atmosféry. Ve skutečnosti se atmosférický ^{40}Ar v hornině a minerálech objevuje, ale to lze korigovat srovnáním poměru $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ v hornině se známým poměrem obou izotopů plynů v atmosféře. Koncentrace ^{40}K jsou měřeny pomocí atomové absorpční spektrofotometrie, zatímco množství izotopů Ar (^{36}Ar , ^{38}Ar a ^{40}Ar) se zjišťuje pomocí plynové izotopové hmotnostní spektrometrie.

Radiometrické datování pomocí $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ se využívá pro vulkanické a metamorfované horniny, jelikož sedimentární horniny nejsou schopny zadržet argon. Ale ne všechny vulkanické a metamorfované horniny jsou vhodné, musí být dostatek ^{40}K . Také hraje roli povaha krystalové mřížky, neboť ne všechny minerály jsou schopny ^{40}Ar zadržet po dlouhou dobu, zvláště pokud jsou vystaveny určitému stresu. Např. ortoklas a mikroklin nezadržují ^{40}Ar příliš dobře. Naopak biotit je jedním z nejvhodnějších minerálů, neboť nejen zadržuje ^{40}Ar , ale je bohatý na ^{40}K . Ačkoliv zjišťována byla stáří dokonce pouze 1,2 ka, velká standardní odchylka (až $\pm 100\%$) znamená, že tato měření mají jen slabou vypovídací hodnotu. V praxi mají největší význam měření pro vzorky starší než 100 ka.

Novější metoda zahrnuje $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ - datování. Metoda spočívá v ozařování vzorku rychlými neutrony v jaderném reaktoru za účelem vzniku izotopu ^{39}Ar . Tento izotop je proporcí k izotopu ^{39}K , který je naopak proporcí k ^{40}K . Proto může být využito jednoduché analýzy pomocí hmotnostní spektrometrie. Výhodou je možnost měření stáří na velmi malých vzorcích, často méně než 10 g (např. tefry). Tato metoda je nejvhodnější pro datování vzorků mladších než 30 ka.

K-Ar- datování v kvartérním výzkumu bylo využito pro zjištění chronologie nejstarších hominidů ve východní Africe na základě datování láv a k nim vztažených usazenin s nejstarším nálezem rodu *Homo* (2,4 mil. let). Dále byl datován vývoj spodno- a střednopleistocenní glaciální chronologie na západě USA datováním tefry proložené tillovými usazeninami. Nebo i datování střednopleistocenních eventů ve střední Evropě. A také byla poskytnuta srovnávací časová škála pro paleomagnetické stratigrafické sekvence.

Datování uranových řad

^{238}U , ^{235}U a ^{232}Th se rozkládají za vzniku stabilních izotopů Pb přes celou řadu přechodných nuklidů s velmi rozdílnými poločasy rozpadu. Plyn He, který vzniká emisí částic, může být zachycen uvnitř horniny, nebo může pomalu unikat difúzí, a to až do atmosféry. Teoreticky je možno stáří hornin zjistit na základě množství vyprodukovaného stabilního Pb nebo z množství uvolněného He, ale tato měření jsou omezena pouze na mnohem starší horniny.

Uvnitř kvartéru může být využito pouze přechodných prvků s relativně krátkým poločasem rozpadu. Avšak nuklidy s poločasem rozpadu několika let či méně jsou nepraktické a nuklidy

rozpadem několika set či prvních tisíců let se nevyužívají pro ty horniny, kde radioaktivní rozpad pokračoval v nenarušeném systému. To je proto, protože u většiny hornin byl dosažen rovnovážný stav ve kterém se nuklidy tvořené rozkladem rozkládají přibližně stejně rychle, jako je jejich produkce matečným nuklidem. Jestliže bude řetězový rozklad nepřerušovaný, matečné a dceřiné izotopy zůstanou v rovnováze. Jestliže dojde k přerušení řetězce, systém zůstane v nerovnováze až do obnovení rovnováhy díky následnému radioaktivnímu rozpadu. Nerovnováha mezi izotopy s dlouhým poločasem rozpadu se v přírodě vyskytuje z mnoha důvodů. Ty zahrnují ztrátu radonu plynovou difúzí přes porézní horninovou matrix a separaci různých chemických prvků během zvětrávání, transportu a ukládání v hydrosféře. Tam, kde je rozklad U přerušen, a některé produkty rozkladu jsou selektivně odstraněny, může být využito **nerovnovážné datování uranových řad**.

Nerovnovážné metody - založeny na následujících geochemických principech. Uran a zvětrávací produkty obsahující uran jsou silně rozpustitelné, zatímco jiné produkty U-řad, jak jsou ^{230}Th a ^{231}Pa jsou snadno absorbovatelné nebo se srážejí. Tak se Th a Pa společně srážejí s jinými solemi a akumulují se na dnech jezer a v mořských vrstvách, zatímco U zůstává v roztoku. Proto se objevuje selektivní separace neboli **frakcionace** těchto produktů rozpadu. Akumulující se usazeniny obsahují množství Th a Pa, ale existuje nedostatek U, zatímco organismy, které vylučují karbonáty přímo z mořské vody (jako jsou měkkýši a koráli), budou vytvářet schránky nebo kostry, které budou obsahovat U, ale nedostatek Th a Pa. Tentýž princip platí pro karbonátové vysráženiny, jako jsou speleotémy a travertiny, kde frakcionace vede k separaci U od ostatních produktů rozkladu a stáří vysrážení může být měřeno z obnovené akumulace radioaktivních produktů rozpadu v kalcitu tvořícího speleotémy. Stáří jezerních nebo hlubokomořských sedimentů může být zjišťováno měřením rychlosti rozpadu Th a Pa v rámci profilu, zatímco stáří karbonátových fosilií, speleotém, zubů a kostí může být odvozeno od měření akumulace produktů rozpadu U uvnitř karbonátové matrix.

Měření, problémy a časový rozsah

Konvenční měření stáří U-řad se provádí alfa spektrometrií, která následuje po chemické extrakci Th a U ze vzorku materiálu. Současně se k determinaci U-izotopových poměrů začala využívat tepelná ionizační hmotnostní spektrometrie (TIMS). Jako v ^{14}C -datování, tato metoda umožňuje počítání jednotlivých atomů v protikladu k monitorování α -částic vylučovaných v průběhu radioaktivního rozpadu. Je to proto mnohem rychlejší, neboť počítání poměrů nejsou omezeny na poločas rozpadu izotopu. Navíc metoda nabízí vyšší úroveň analytické přesnosti, což umožňuje např. získávat stáří pozdně glaciálních a holocenních sedimentů. Využíváno je také AMS, což umožňuje nejen datovat velmi malé vzorky, ale také získávání výsledků měření ^{14}C a U-řad z jednoho vzorku (např. fosilních korálů) a tím pádem i přímé srovnání těchto dvou časových škál.

V nerovnovážných metodách měření U-řad je třeba splnit řadu předpokladů. Jednak předpokládáme, že koeficienty rozpadu byly správně určeny a že aktivita poměru dceřiného k matečnému nuklidu bude změřena s vysokou přesností. Třetím předpokladem je **uzavřenost systému**, což většinou (např. u mořských organismů) není splněno. Datování takového materiálu potřebuje řadu **korekčních faktorů**, které vyžadují detailní znalosti geochemie prostředí, jež vede ke vzrůstu izotopové nerovnováhy. Otevřenost systému může vést k reverznímu určení stáří ve stratigrafické sekvenci nebo ve vzorku (např. rekrystalizace kalcitu a kostí). Čtvrtý předpoklad – vzorky nebyly kontaminovány v době tvorby detritového materiálu, který již obsahuje dceřiné nuklidy. Tudíž při měření poměru $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ v kalcitu speleotém se předpokládá, že obsah ^{230}Th byl v době krystalizace na nule, jakýkoliv

reziduální obsah ^{230}Th by vedl k výsledku ukazujícímu příliš velké stáří vzorku. Datovaný materiál často může obsahovat kolísající množství detritického Th. Přítomnost detritického ^{230}Th se může zjistit měřením množství ^{232}Th ve vzorku. Tento izotop s dlouhým poločasem rozpadu se objevuje ve vodě jako stopová nečistota a pokud se objeví, je indikací toho, že došlo ke kontaminaci (je to velký problém). Poměr $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ se pak může použít jako základ pro korekci detritické kontaminace. **Izochronová technika** – měření aktivity poměrů různých minerálů nebo celých úlomků hornin získaných ze vzorku k datování. Získáme-li graf v podobě přímky, pak to indikuje, že různé minerální fáze se vytvořily zároveň a nejlépe zjištělné stáří je u toho poměru, u kterého se izochronové linie protínají.

Rozsah časového využití nerovnovážných metod rozpadu U-řad závisí na tom, který nuklid sledujeme. Praktický datovací rozsah užitím konvenčních metod je pět poločasů rozpadu a poměr $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ se využívá pro datování vzorků s rozsahem od 5 ka až do 350 ka. U $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ a $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ jsou svrchní limity okolo 200 ka a 250 ka. Dnešní rozvoj spektrometrického počítání však redukoval spodní limity $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ na méně než 100 let.

Aplikace

Speleotémy

$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ - datování má využití pro datování kalcitových vysráženin – stalagmitů, stalaktitů, sintrů... , které mají značný paleoklimatický význam. ^{234}U se sráží z krasových vod během tvorby speleotémových karbonátů, a téměř veškerý ^{230}Th se pak tvoří následným rozkladem ^{234}U , který se částečně podílí na chemickém složení speleotém. datování speleotém – základ pro chronologii, např. klimatických změn, jeskynní archeologie, jaskynní paleontologie, jeskynní geomorfologie a změny hladiny moře. Aplikace $^{234}\text{U}/^{230}\text{U}$ umožňuje datování speleotémových karbonátů přesahujících 350 ka.

Koráli

Koráli – nabízejí jedno z nejvhodnějších médií pro datování U-řad. Po smrti kostry korálů fungují jako uzavřený systém až do doby, dokud není korál rozpuštěn nebo nedojde k přeměně kalcitu. Navíc obsahují dostatečné množství U (2-3 ppm) pro aplikaci obou metod: $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ a $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$. Jelikož se jedná o nezávislé rozpadové řady, nabízí se zde možnost kontroly vypočítaného stáří. U- datování rostoucích korálových útesů je komplexním základem pro chronologii fluktuací hladiny moře ve svrchní části kvartéru s vysokými hladinami moří a korálových útesů v recentu, někdy také jako důsledek tektonického zdvihu.

Karbonátové usazeniny

Jedná se různý materiál – travertiny, usazeniny křídý, jezerní vápenaté jíly, stromatolity, fosfáty, evapority. Všechny obsahují U vysrážený v době usazování, ale všechny mají tendenci obsahovat kolísající množství detritického Th, takže je třeba využít korekcí pomocí poměru $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$. U některých otevřených systémů dochází ke ztrátám U vlivem rekrystalizace a vyplavování. datování U-řad na tomto materiálu má význam především pro chronologii změn jezerních hladin, novější využití zahrnuje i datování subglaciálního kalcitu vyskytujícího se pod Laurentinskou ledovou pokrývkou nebo datování travertinů vzniklých během posledního studeného období v Izraeli.

Měkkýši

Až dosud neměli měkkýši přílišný význam vzhledem k relativně malému množství U ve vzorcích (např. 1/50 obsahu U v korálech) a navíc nefungují jako uzavřený systém vlivem diagenese schránek po odumření organismu a ztrátám U. V dnešní době se mohou měkkýši

využit pro datování těch sedimentů, ve kterých chybí útesoví koráli, např. hojné schránky měkkýšů z některých hlubokomořských vrtů, stáří je však orientační.

Kosti

Po smrti živočicha je U ze spodních vod zachycen v krystalové mřížce apatitu podílejícího se na stavbě kosti. Teoreticky se proto opětovný výskyt Th a Pa v apatitu kosti může zjistit užitím poměrů $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ nebo $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$. Výsledky srovnání mezi datováním pomocí poměrů $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ a $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ s datováním pomocí ^{14}C a U-řad však dává značné rozdíly způsobené vyplavováním. Tzn., že otevřenost tohoto systému je stále ještě nedořešený problém.

Rašeliny

Rašelinné kupy v sobě vážou U ze spodních vod. Jelikož rašelina má vysokou absorpční kapacitu, každá prosakující spodní voda mění obsah U až do svrchních vrstev rašeliny. Je třeba ještě dořešit problém přínosu detritického U do rašelin. Už ale existují zajímavé výsledky datování interglaciálních rašelin a jiných organických usazenin, které leží pod hranicí radiokarbonových technik.

Kalibrace ^{14}C časové škály

S rozvojem AMS-datování bylo možno získat jak data z U-řad, tak ^{14}C z jediného vzorku materiálu. To v prvé řadě umožňuje vzájemné srovnání obou metod měření. Jelikož existuje dobrý předpoklad, že produkce dceřiných nuklidů v rozpadu U-řad je konstantní, může být AMS datování U-řad použito pro kalibraci ^{14}C -datování, které bylo nevyhnutelně ovlivněno kolísáním produkce atmosférického ^{14}C .

Datovaná stáří pomocí ^{14}C a $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ byla získána ze vzorků korálů, stáří U-řad bylo zjištěno pomocí TIMS a AMS. Výsledky ukazují, že ^{14}C -datování je obvykle mladší než skutečné stáří v průběhu většiny rozsahu radiokarbonového datování, s výjimkou krátkého časového úseku 500 až 2500 kalendářních let BP. Největší rozdíly jsou okolo 16 ^{14}C ka BP (2500 let). Okolo 20 ka BP jsou rozdíly už 3,5 ka. Kalendářní trvání holocénu je 11,2 až 11,5 ka, přičemž tento výsledek dobře koreluje s pozorováním z grónského ledovce a německého dendrochronologického záznamu.

Datování metodou Fission track (stop štěpení)

Metoda datuje krystaly s obsahem U na základě spontánních stop štěpení ^{238}U . Tj. jádro (atomové číslo 92) se dělí a vytváří prvky středních atomových čísel od cca 30 do 65 (např. baryum-56). Důležitým důsledkem spontánního štěpení je fakt, že uvolněná energie vede k vysokorychlostním kolizím mezi štěpicími se fragmenty a sousedními atomy. V horninách obsahujících U způsobují fragmenty štěpení stopy poškození na krystalové mřížce. Vzniklé poškození je důsledkem ionizace atomů, které se dostaly do kontaktu s fragmenty štěpení. Pozitivní náboj přilehlých atomů vede ke vzájemnému odporu a tudíž i k porušení krystalové mřížky. Stopy jsou udržovány po miliony let a jejich počet je funkcí jak obsahu U, tak i času. Ačkoliv mnoho minerálů obsahuje U, takové faktory jako je množství U, schopnost zachovat stopy a hustota znamenají, že v kvartéru se dá využít především zirkon a sklo.

Stáří minerálu nebo skla může být určeno měřením U ve vzorku a počtu spontánních stop, které vzorek obsahuje. To se počítá pomocí vyleštěného mikroskopického vzorku, jehož povrch je naleptán pro zvýraznění stop. Vzorek je potom ozářen v atomovém reaktoru

neutrony, aby se začaly štěpit atomy méně hojného izotopu ^{235}U . Tento postup způsobí vznik nových stop, které se dají také naleptat a spočítat. Indukované stopy štěpení vedou ke zjištění množství ^{235}U , přičemž koncentraci ^{238}U ve vzorku může být zjištěna ze známého poměru $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ z vulkanických hornin.

Problémy této metody:

1. stopy štěpení mají často méně než $10\ \mu\text{m}$ a je třeba pečlivě počítat na submikroskopické úrovni
2. stopy mohou být smazány vlivem zahřátí nebo vlivem spontánní difúze iontů. Často je pak zjištěné stáří považováno za minimální
3. metodu nelze použít tam, kde je hustota stop štěpení příliš nízká (většina vzorků mladších než 100 ka) nebo příliš vysoká, neboť počítání se stává nemožným. Takže horniny s příliš vysokým obsahem uranu nejsou vhodné vzhledem k vysoké hustotě stop a v tomto případě se vybírají minerály s nižším množstvím U (např. titan), jež mohou být vhodnějším médiem k počítání.

Materiál, který byl touto metodou datován, má rozsah stáří od méně než 140 let až po některé z nejstarších hornin na Zemi. Nejvhodnější využití této metody je v tefrochronologii, zvláště pak okolo stáří 50 ka BP (svrchní limit radiokarbonového datování) až do 500 ka BP.

Zajímavá aplikace – datování mikrotektitů terestrického i hlubokomořského původu (získáno z vrtů). Zvláště druhý případ je vhodný tam, kde jiné metody selhávají. Fission tracks bylo využito i pro datování archeologických nálezů zahrnujících i pozici spodnopleistocenních hominidů ve vých. Africe, ale i mladších archeologických nálezů v Mexiku, nebo datování obsidiánových artefaktů v Jižní Americe. U obecně mladých objektů je však příliš velká chyba měření.

Luminiscenční datování

Každý materiál obsahující U, Th nebo K (všechny sedimenty a vulkanické horniny obsahují všechny tři) nebo ležící v těsné blízkosti materiálu obsahujícího tyto radioaktivní prvky, je objektem stálého bombardování α , β a γ -částic. To vede k ionizaci v dané hornině a uchycení metastabilních elektronů uvnitř minerálů. Tyto elektrony se mohou osvobodit zahřátím, a v podmínkách laboratorní kontroly se mohou pozorovat charakteristické emise světla, které je proporční k počtu elektronů, jež se zachytily uvnitř krystalové mřížky. Tato metoda se nazývá termoluminiscenční (TL). Pro termoluminiscenci platí, že pokud je již jednou uvolněná, může znovu objevit až při dalším vystavení radiaci. Termoluminiscenční vlastnosti se progresivně akumulují ve vzorku vystavenému kontinuální radiaci. Tudíž termoluminiscenční intenzita je produktem množství radiace získané za rok (radiační dávkový poměr) nebo určitou dobu a stáří vzorku je přímo úměrné k počátku uchycování elektronů v krystalové mřížce.

TL se v kvartéru používá pro datování pálených objektů, jako jsou keramika, nástroje...), zjišťovat se může i doba pohřbení sedimentů, které obsahují velké množství křemene a živce (např. spraši). Je to proto, protože jak žihání, tak dlouhodobé vystavení slunečnímu záření účinně vyprazdňuje uchycené elektrony z krystalové mřížky, a tak dochází k resetování TL hodin až na nulu.

TL-vlastnosti (TL-signál) jsou odrazem intenzity světelných emisí vydávaných vzorkem, jenž je z pokojové teploty zahřátý na více než $500\ ^\circ\text{C}$, přičemž je vše měřeno citlivými přístroji k měření slabých toků světla (tzv. fotonásobiči). Výsledkem je **křivka záření**, ve které se peaky nacházejí na teplotách charakterizujících ve vzorku energie zachycených elektronů.

Radiační dávka získaná vzorkem od nulového eventu, tedy měření, které je nazýváno jako **ekvivalentní dávka (ED)** nebo **paleodávka** se zjišťuje srovnáním TL-signálu vzorku na křivce záření s TL signálem indukovaným ve vzorku, který je vystaven kalibrovanému laboratornímu záření.

K tomu se ještě zjišťuje **roční dávka** – tj. dávka kalibrovaného radiačního záření, která vyprodukuje TL-signál odpovídající jednomu roku v rozpadu radioaktivních prvků. Pokud už byla zjištěna hodnota roční dávky, může být stáří vzorku (v letech) spočítáno z následující rovnice:

$$TL - \text{stáří(roky)} = \frac{\text{ekvivalentní dávka}}{\text{roční dávka}}$$

Zdroje chyb: 1 - kalibrace laboratorního ozařování; 2 – nerovnováha v rozpadovém U-řetězci; 3 – migrace radioaktivních prvků přes povrch usazenin; 4 – problémy spojené s neúplným vynulováním TL-signálu.

Spodní limit dosahu TL-datování určuje citlivost vzorku a účinnost nulovacího mechanismu, zatímco svrchní limit datování odráží saturace (tj. bod, ve kterém jsou všechny elektronové pastě zcela zaplněny). Horní limit pro křemen je asi 100 ka BP, někdy až 150 ka BP. Významně vyšší stáří může být zjištěno využitím živců, více než 500 ka BP, ačkoliv živce jsou teplotně nestabilní. U speleotém byla získána data až 100 ka BP, u pálených kamenných nástrojů byla zjištěna data až okolo 200 ka BP. Na opačném konci – keramika stará asi 100 let.

Electron spin resonance (ESR-datování)

Technika zahrnuje přímé měření radiací indukovaných paramagnetických elektronů, zachycených v defektech krystalické mřížky v hornině nebo jiném materiálu (někdy se nazývá v jako **elektronová paramagnetická resonance**). Tyto ‘volné’ elektrony vznikly působením α , β a γ -radiací z přirozených radioaktivních prvků (U, Th, K) a v průběhu času se akumulovaly v krystalové mřížce minerálů. Vystavení vysokofrekvenčnímu elektromagnetickému záření v silném magnetickém poli ‘excituje’ elektrony a jejich resonance může být detekována s tím, jak se mění magnetické pole. Je to proto, protože když jsou chycené elektrony v resonanci, elektromagnetická síla je absorbována v poměru k množství přítomných elektronů; čím větší je množství elektronů, tím větší je absorpce. Tudíž absorpce je odrazem stáří a, stejně jako u TL-datování, je známá jako **paleodávka** (nebo **akumulační dávka – AD**, **totální dávka-TD** a **ekvivalentní dávka-ED**). Abychom získali stáří vzorku, je potřeba získat **roční dávku (AD)** (podobným způsobem jako u TL), která odráží průměrný roční radiační tok nebo dávkový poměr v určitém místě vzorku. Další dávky gama-záření do vzorku v laboratoři a srovnání s kalibrovanými standardy umožňuje právě odhad získaný pro roční dávku. Stáří vzorku (v letech) se získá ze vztahu:

$$\text{stáří(roky)} = \frac{\text{paleodávka}}{\text{roční dávka}}$$

Hlavní problém ESR-datování – obtíže spojené s odhadem roční dávky, která má chybu nejlépe do $\pm 10\%$. Je třeba předpokládat, že ESR signál byl vynulován v sedimentech a že radiační tok ve vzorku zůstal konstantní v čase. Ani jeden z těchto předpokladů však nemusí vždy platit. Ačkoliv je metoda teoreticky aplikovatelná na celý rozsah kvartéru, v praxi mají některé materiály kratší časový dosah. Výhoda oproti TL-datování – větší množství materiálu může být datováno, např. zubní sklovina, schránky měkkýšů a korálů, které jsou nevhodné pro TL vzhledem k nutnosti jejich zahřátí (tedy jejich rozkladu).

Užití ESR-datování: kalcity speleotém, travertiny, koráli, solné sedimenty, křemenná zrna, vulkanické horniny, měkkýši, foraminifery hlubokomořských vrtů, zubní sklovina, kosti a pálené nástroje. Především ze speleotém byla získána poměrně konstantní data.

Jiné radioaktivní metody

Radioaktivní izotopy s dlouhou životností

Množství radioaktivních izotopů s dlouhou životností se používají i pro měření v kvartéru. Jsou to ^{36}Cl (poločas rozpadu 300 ka), ^{26}Al (poločas rozpadu 730 ka), ^{10}Be (poločas rozpadu 1,6 Ma) a ^{41}Ca (poločas rozpadu 100 ka).

Chlór-36. Reakce kosmického záření s určitými prvky v minerálech vede k progresivní akumulaci ^{36}Cl na povrchu hornin. ^{36}Cl se může tvořit v terestrických horninách aktivací ^{35}Cl (vznik z rozpadu U a Th-řad nuklidů) a štěpením ^{238}U , ale rychlost produkce ^{36}Cl je velmi nízká, asi o 2-3 řády nižší než úroveň tvorby ^{36}Cl účinkem kosmického záření. Pohřbené horniny mají velmi nízký podpovrchový neutronový tok a počátku tvorby ^{36}Cl (aktivace „hodin kosmického záření“) se objevuje až poté, co byly horniny vystaveny slunečnímu záření. Z toho vyplývá, že množství ^{36}Cl vznikajícího účinkem kosmického záření (měřeno relativně ke stabilnímu Cl metodou AMS) je proporční k délce času, který uplynul od vystavení horniny na povrchu. Možnou chybu zahrnuje přítomnost ^{36}Cl jako dědictví dřívější epizody vystavení horniny, ale i vyplavování ^{36}Cl vzhledem ke stabilnímu Cl a eroze povrchu horniny (rozmělnění, obroušení...). Metoda byla využita pro datování pleistocenních jezerních sedimentů, k určení stáří některých glacienních projevů a také pro stratigrafické datování svrchní části kvartéru. ^{36}Cl bylo využito i pro datování podzemních vod.

Berylium-10 a hliník-26. ^{26}Al a ^{10}Be vzniklých jako reakce na kosmické záření ve vzorcích křemene bylo užito pro zjištění erozních rychlostí a historie vystavení povrchových materiálů, ale největší zájem je o ^{10}Be -profily z ledovcových vrtů, které nabízejí podpůrná data pro sledování dlouhotrvající variability ^{14}C a její možné spojení se slunečními a geomagnetickými změnami. Navíc ^{10}Be peaky (např. 35 ka BP a 60 ka BP) v antarktických ledovcových vrtech mohou utvářet základ pro korelaci severních a jižních ledovcových vrtů. V dlouhodobém časovém hledisku byl získán záznam ze sprašových pedokomplexů Číny (až do 5,4 Ma BP).

Vápník-41. ^{41}Ca se vytváří ve svrchní vrstvě půdy díky činnosti kosmických neutronů na neradioaktivní ^{40}Ca . Ten (^{41}Ca) je postupně využíván rostlinnými tkáněmi a dostává se až do kostí živočichů. Rozklad začíná až po pohřbení, a tudíž je tu teoreticky prostředek pro odhad stáří pohřbení kostěného materiálu. Zatím je tato metoda experimentální.

Radioaktivní izotopy s krátkou životností

Radioizotopy s mnohem kratší životností byly užity pro datování svrchní části kvartéru a zahrnují ^{210}Pb (poločas rozpadu 22,26 let), ^{137}Cs (30 let) a ^{32}Si (asi 300 let).

Olovo-210. Radioaktivní rozpad radonu ^{222}Rn , který je součástí rozpadové řady uranu, produkuje řadu dceřiných nuklidů, jedním z nichž je ^{210}Pb . Tento nestabilní izotop je odstraňován z atmosféry a akumuluje se v jezerních a mořských usazeninách, ale i v půdách, rašelinách a ledovcovém ledu, kde se postupně rozkládá na stabilní ^{206}Pb v intervalu cca 150 let. Měřením poměru ^{210}Pb k ^{206}Pb v profilu usazenin ve vztahu k hloubce a za předpokladu, že atmosférický spad ^{210}Pb zůstal konstantní, může být zjištěno stáří, které uplynulo od doby, kdy bylo olovo uloženo. Touto cestou může být zjištěna i rychlost sedimentace. Hlavním problémem je přítomnost malého množství ^{210}Pb jako výsledek rozpadu U nebo jeho dceřiných nuklidů. ^{210}Pb – využití hlavně u limnologických studií.

Cesium-137. ^{137}Cs – je uměle vytvořený radioaktivní nuklid, který ve velkém množství vznikl jako důsledek testování termonukleárních zbraní. ^{137}Cs – využití pro datování jezerních usazenin a rašelin.

Křemík-32. ^{32}Si – produkován kosmickým zářením, potenciál pro datování mladého materiálu, včetně mořských usazenin, podzemních vod a ledovcového ledu. Může překlenout mezeru mezi datováním pomocí ^{210}Pb a ^{14}C , je třeba dořešit technické problémy.