

# $^{14}\text{C}$ 定年和示踪数据计算与报道形式的新进展

王 宁<sup>1</sup>, 沈承德<sup>1,2\*</sup>, 丁 平<sup>1</sup>, 易惟熙<sup>1</sup>,  
朱三元<sup>3</sup>, 刘克新<sup>2</sup>, 徐晓梅<sup>4</sup>

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 北京大学 核物理与核技术国家重点实验室, 北京 100871; 3. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 4. 美国 加利福尼亚大学 尔湾分校 地球系统科学系, 加利福尼亚 尔湾 92697)

**摘 要:** 近些年, 随着  $^{14}\text{C}$  分析技术的发展,  $^{14}\text{C}$  定年与示踪研究在考古学、海洋学、大气科学甚至生物医学等领域都有新的拓展, 随着我国多台加速器质谱的引进, 必将引起一股  $^{14}\text{C}$  研究的热潮。然而, 新的研究领域产生了一些新的  $^{14}\text{C}$  数据计算方法和报道形式, 尚未有系统的归纳和介绍, 使得新接触  $^{14}\text{C}$  的研究人员以及使用  $^{14}\text{C}$  数据的科研人员易产生困惑甚至导致最终结果的错误表达。本文针对近些年来  $^{14}\text{C}$  研究的新方向并结合传统的  $^{14}\text{C}$  计算原理, 总结了其中常见的和较为重要的  $^{14}\text{C}$  数据计算原理及报道形式, 尤其是对其中容易引起误用和混用的参数和定义进行了详尽的说明。期望本文能对我国新接触  $^{14}\text{C}$  的相关科研人员迅速而准确地了解  $^{14}\text{C}$  定年和示踪数据的计算原理和报道形式有所帮助。

**关键词:**  $^{14}\text{C}$ ; 定年; 示踪; 计算; 数据报道

中图分类号: P597.1 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2018)04-0442-10

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2018.04.010

## Recent progress in reporting and calculation of $^{14}\text{C}$ for dating and tracing

WANG Ning<sup>1</sup>, SHEN Cheng-de<sup>1,2\*</sup>, DING Ping<sup>1</sup>, YI Wei-xi<sup>1</sup>,  
ZHU San-yuan<sup>3</sup>, LIU Ke-xin<sup>2</sup> and XU Xiao-mei<sup>4</sup>

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. State Key Laboratory of Nuclear Physics and Technology, Peking University, Beijing 100871, China;

3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

4. Department of Earth System Science, University of California, Irvine, CA 92697, USA

**Abstract:** The technology for radiocarbon measurement has evolved over the last 70 years. Further, radiocarbon dating is being increasingly used in a varied range of research fields, including chronology, oceanography, environmental science, and biomedicine. The subtle differences between the newly developed reporting modes and calculation methods of  $^{14}\text{C}$  can lead to confusion and misinterpretation. In this paper, we reviewed the important reporting modes and calculation methods of  $^{14}\text{C}$  data reported in multiple dating and tracing studies related to its primary applications. The general  $^{14}\text{C}$  chronology studies include traditional dating of ancient terrestrial and oceanic samples and bomb dating of 60-year old modern samples with high precision. The related regulations and guidelines are elaborated in the first three sections of the paper. Moreover, the requirement for appropriate calibration of dating results and the methods to achieve this, such as isotopic fractionation calibration, tree ring calibration, and marine reservoir effect calibration, were reviewed. For tracing studies, we compared the differences between various modalities of reporting  $^{14}\text{C}$  data in ocean and atmosphere research (section 4), which includes  $d^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{14}\text{C}$ ,  $D^{14}\text{C}$ ,  $\Delta^{14}\text{C}$ , and  $\Delta$ . Further, we discuss the main trends in reporting and calculation of radiocarbon data in aerosol tracing studies, in section 5. Methods for reporting and calculation of radiocarbon data are considered slightly limited and therefore require further improvements. Since  $^{14}\text{C}$  measurement is a part of the

收稿日期(Received): 2017-12-13; 改回日期(Revised): 2018-01-09; 接受日期(Accepted): 2018-01-23

基金项目: 国家自然科学基金(41403011, 41403098); 中国科学院海洋研究所开放基金“科学”号高端用户项目(KEXUE2017G13)

作者简介: 王宁(1983-), 女, 助理研究员, 同位素地球化学专业。E-mail: nwang@gig.ac.cn

\* 通讯作者(Corresponding author): SHEN Cheng-de, E-mail: cdshen@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290062

routine examination of radioactive pollution in nuclear power plants, the conversion between radiocarbon ratio value and special activity is introduced in the final section to allow comparison of results from different disciplines. This review should be useful for new researchers in the field of radiocarbon studies to understand the different modalities. Further, it can contribute to enhanced application of radiocarbon in varied research fields in China.

**Key words:** radiocarbon; dating; tracer; calculation; reporting

## 0 引言

自然界中的  $^{14}\text{C}$  主要是高空大气层的氮被宇宙射线撞击而形成,之后迅速被氧化,以  $^{14}\text{CO}_2$  的形式到达地表,再通过碳循环进入地球各个圈层。1949年,Libby正式提出了  $^{14}\text{C}$  定年方法<sup>[1]</sup>。自此,关于  $^{14}\text{C}$  的研究不断涌现,不同定义的  $^{14}\text{C}$  报道形式也层出不穷。1977年,Stuiver *et al.*<sup>[2]</sup>针对  $^{14}\text{C}$  数据报道形式的多样性,为了避免混淆和难以理解,总结并规范了基本的  $^{14}\text{C}$  数据计算和报道形式,列举了不同形式之间的换算关系,便于之后报道的  $^{14}\text{C}$  数据相互比较。国内学者早在20世纪70年代就开始陆续报道了我国的  $^{14}\text{C}$  地质年代和考古年代学中的一系列工作,其中包括  $^{14}\text{C}$  数据在考古学中的计算和报道形式的介绍<sup>[3-6]</sup>。最早测量  $^{14}\text{C}$  的方法是气体正比计数法,后来普遍使用液体闪烁计数法,这两种方法都是测量样品放射性比活度,所需样品量大且测试时间长。随着加速器质谱(Accelerator Mass Spectrum, AMS)技术的发展,现在 AMS- $^{14}\text{C}$  方法已成为主流,测量对象也从放射性比活度变为同位素比值( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  或  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  比值),所需样品量也从1g碳降到1mg碳,甚至到几个  $\mu\text{g}$  碳,拓展了  $^{14}\text{C}$  的应用领域<sup>[7-9]</sup>。此外,  $^{14}\text{C}$  应用也从考古定年,拓展到了大气污染物来源示踪、生物医学示踪、陆地和海洋碳循环等方面,因而产生了一些新的  $^{14}\text{C}$  报道形式<sup>[10-12]</sup>。新旧  $^{14}\text{C}$  报道形式的细微差别,不同应用领域的校正规则,往往让刚从事  $^{14}\text{C}$  研究以及不同学科的研究人员感到困惑。

我国目前已经拥有和即将购置的用于测量  $^{14}\text{C}$  的加速器质谱超过了10台,  $^{14}\text{C}$  的研究和应用将随之大幅增长。鉴于此,本文拟归纳和总结目前  $^{14}\text{C}$  定年和示踪数据的常见计算和报道形式,让国内不同学科想从事  $^{14}\text{C}$  研究的科研人员能迅速准确地了解  $^{14}\text{C}$  数据的意义和  $^{14}\text{C}$  数据报道形式之间的转换方法,并能最终正确规范地报道与使用  $^{14}\text{C}$  数据。

## 1 传统 $^{14}\text{C}$ 定年的计算与报道形式

Libby *et al.*<sup>[13]</sup>在20世纪40年代提出了  $^{14}\text{C}$  定年的概念模型。该模型主要基于以下假设:宇宙射线成因的  $^{14}\text{C}$  产率近似恒定并在世界范围内迅速均匀混合;  $^{14}\text{C}$  在各个碳库的含量恒定不变;除了有机体死亡后的放射性衰变外,  $^{14}\text{C}$  比值不随其他过程发生改变;获得准确的  $^{14}\text{C}$  半衰期。

### 1.1 $^{14}\text{C}$ 年龄

因  $^{14}\text{C}$  年代学在公元1950年第一次提出,所以约定以公元1950年作为  $^{14}\text{C}$  年龄的零点,用距今(Before Physics/Present, BP)表示。例如750 a BP,表示距公元1950年的750年前,即公元1200年。

活着的有机体与大气  $^{14}\text{C}$  保持交换平衡(开放体系),死后这种交换不再进行(封闭体系),  $^{14}\text{C}$  含量便随放射性衰变  $^{14}_6\text{C} \rightarrow ^{14}_7\text{N} + \beta^- + \gamma$  (energy)呈指数减少。所以,样品的  $^{14}\text{C}$  数量  $N$  与形成封闭体系的时间  $t$  之间有如下关系:

$$N_t = N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.1)$$

式中:  $t$  为封闭体系的年龄;  $N_0$  为封闭体系形成时的初始  $^{14}\text{C}$  数量;  $N_t$  为  $t$  年后的  $^{14}\text{C}$  数量;  $\lambda$  为  $^{14}\text{C}$  衰变常数。通过对已知年龄样品进行  $^{14}\text{C}$  含量测定, Libby在1952年测量得到  $^{14}\text{C}$  的半衰期为(5568±30) a, 对应的 Libby 衰变常数  $\lambda_L = 1/8033 \text{ a}^{-1}$ <sup>[14]</sup>。跟据公式(1.1)和 Libby 衰变常数,  $^{14}\text{C}$  年龄( $t$ )的定义如下:

$$t = -\frac{1}{\lambda_L} \ln \left( \frac{N_t}{N_0} \right) \quad (1.2)$$

后来研究发现 Libby 的  $^{14}\text{C}$  半衰期测量不够准确,目前国际上公认的  $^{14}\text{C}$  半衰期为(5730±40) a, 对应的衰变常数称为剑桥衰变常数  $\lambda_C = 1/8267 \text{ a}^{-1}$ 。然而计算  $^{14}\text{C}$  年龄时,为保持  $^{14}\text{C}$  数据的延续性和可比性,仍使用 Libby 衰变常数。

早期  $^{14}\text{C}$  测量方法并不直接测量样品的原子数  $N$ , 而是测量相对于碳质量的放射性比活度  $A$  (specific activity, 单位 Bq/kg)。同样表述形式为  $A$  的还有样

品的放射性活度  $A$  (activity, 单位 Bq),  $A = dN/dt = \lambda N$ 。在核污染及放射性测量的报道中常用这两个概念, 因形式相同极易混淆, 需仔细区别。实际测量中, 为了去除测量效率等不利因素影响, 通常同时测量样品与标样, 利用两者比值去除仪器特异性的影响。现在的 AMS 可以直接测量  $^{14}\text{C}$  原子数  $N$ , 再用同位素比值  $R = (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})$  或  $R = (^{14}\text{C}/^{13}\text{C})$  来去除样品质量大小的影响,  $N$ 、 $R$  和  $A$  三者关系近似如下:

$$N \propto R \propto A \quad (1.3)$$

Libby 假定无论何时何地, 大气的  $^{14}\text{C}$  含量是恒定的, 这个恒定值被称为绝对  $^{14}\text{C}$  标准 ( $A_{\text{abs}}$ ): 假设没有化石燃料的老碳影响 (即 Suess 效应)<sup>[15]</sup>, 公元 1950 年大气  $^{14}\text{C}$  的放射性比活度定义为  $A_{\text{abs}}$ 。为了去除 Suess 效应影响, 最早选择公元 1890 年生长的木头样品, 测量它的  $^{14}\text{C}$  放射性比活度, 并按 Libby 衰变常数  $\lambda_L$  计算出木头形成时的  $^{14}\text{C}$  放射性比活度, 得到  $A_{\text{abs}} = 226 \text{ Bq/kg}$  或  $13.56 \text{ dpm/g}$ , 对应的  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比值为  $1.176 \times 10^{-12}$ <sup>[16]</sup>。所以公式(1.2)又可以表达为:

$$t = -\frac{1}{\lambda_L} \ln \left( \frac{N_t}{N_0} \right) = -8033 \ln \left( \frac{A_{\text{S}[1950, -25]}}{A_{\text{abs}}} \right) \quad (1.4)$$

式中:  $A_{\text{S}[1950, -25]}$  代表样品经过碳稳定同位素校正到  $-25\%$ , 测量年代校正到公元 1950 年时得到的放射性比活度值。根据公式(1.4)计算的  $^{14}\text{C}$  年龄 (conventional radiocarbon age), 也是通常  $^{14}\text{C}$  实验室数据报告中的  $^{14}\text{C}$  年龄。

## 1.2 同位素校正及标准化

由于同位素质量不同, 同一元素在两种或两种以上物质 (物相) 之间分配的同位素比值存在差异, 这一现象称为同位素分馏。同位素分馏广泛存在于样品形成、前处理及 AMS 测试过程中,  $^{14}\text{C}$  测量值受分馏影响对定年结果会产生偏差, 需要对  $^{14}\text{C}$  数据进行同位素分馏校正。借助样品的  $\delta^{13}\text{C}$  值可以对  $^{14}\text{C}$  的分馏现象进行校正, 两者的分馏比例 (fractionation ratio) 为  $2$ <sup>[17]</sup>, 校正关系如下:

$$f_{14/12} \approx f_{14/13} \cdot f_{13/12} \approx (f_{13/12})^2 \quad (1.5)$$

所以同位素校正的样品放射性比活度  $A_{\text{SN}}$  计算如下:

$$A_{\text{SN}} = A_{\text{S}} \cdot f_{14/12} \approx A_{\text{S}} \cdot (f_{13/12})^2 = A_{\text{S}} \cdot \left( \frac{1 + \frac{-25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{S}}}{1000}} \right)^2 \approx A_{\text{S}} \cdot \left( 1 - \frac{2(25 + \delta^{13}\text{C}_{\text{S}})}{1000} \right) \quad (1.6)$$

式中:  $A_{\text{S}}$  是样品  $^{14}\text{C}$  放射性比活度或 ( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) 比值的测量值, 公式(1.6)最后一步的近似在样品  $\delta^{13}\text{C}$  为  $-35\%$  到  $3\%$  范围内会产生最大  $1\%$  的误差<sup>[18]</sup>。另外, 最新的研究表明分馏比例应当在 1.9 左右, 这个比例的差异可能带来  $2\%$  的误差, 在高精度定年时会有影响<sup>[19]</sup>。以前使用计数法测量  $^{14}\text{C}$ , 需要另外测量样品的  $\delta^{13}\text{C}$  值来进行同位素校正, 而 AMS- $^{14}\text{C}$  方法可以同时在线测量样品的  $\delta^{13}\text{C}$  值, 这个  $\delta^{13}\text{C}$  值对 AMS 测量产生的同位素分馏的校正效果更好, 但不能用来作为稳定同位素结果, 仅能作为一个参考。

对于现代碳标样, 除同位素分馏校正略有不同外, 还需对标样受到的核爆  $^{14}\text{C}$  影响进行校正, 总称为现代碳标样的标准化。1890 年的木头标准已无法获得, 所以之后才有了 NIST 草酸标准一 (OxI), 又名 NBS 或者 SRM4990B。OxI 标样是用 1955 年生长的甜菜制成的,  $\delta^{13}\text{C}$  值接近  $-19\%$ , 所以 OxI 的标准化需要将同位素分馏校正到  $-19\%$  (这是唯一需要校正到  $-19\%$ , 其他都是校正到  $-25\%$ )<sup>[2]</sup>。另外, 1955 年的大气  $^{14}\text{C}$  含量因为核爆试验而增高, 需要乘以 0.95 校正到 1950 年的  $A_{\text{abs}}$  值。目前 OxI 只有少数的  $^{14}\text{C}$  实验室还有少量留存, 大多数  $^{14}\text{C}$  实验室使用的现代碳标样为 1977 年生长的甜菜制成的草酸标准二 (OxII), 又名 NOX 或 NBS SRM 4990 C。对比测试表明, OxI 与 OxII 的  $^{14}\text{C}$  放射性比活度与  $A_{\text{abs}}$  有如下比例关系<sup>[20]</sup>:

$$A_{\text{abs}} = 0.95 A_{\text{OxI}[1950, -19]} = 0.7459 A_{\text{OxII}[1950, -25]} \quad (1.7)$$

所以草酸标准一 (OxI) 的标准化计算如下:

$$A_{\text{ON}} = 0.95 A_{\text{OxI}} \cdot f_{14/12} \approx 0.95 A_{\text{OxI}} \cdot \left( \frac{1 + \frac{-19}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{OxI}}}{1000}} \right)^2 \approx 0.95 A_{\text{OxI}} \cdot \left( 1 - \frac{2(19 + \delta^{13}\text{C}_{\text{OxI}})}{1000} \right) \quad (1.8)$$

类似地, 标准化的草酸标准二 (OxII) 放射性比活度  $A_{\text{ON}}$ :

$$A_{\text{ON}} = 0.7459 A_{\text{OxII}} \cdot f_{14/12} \approx 0.7459 A_{\text{OxII}} \cdot \left( \frac{1 + \frac{-25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{OxII}}}{1000}} \right)^2 \quad (1.9)$$

因为  $^{14}\text{C}$  的自身衰变, 标准化的  $A_{\text{ON}}$  会随着测量年代 ( $y$ ) 而变化, 它与  $A_{\text{abs}}$  存在如下关系:

$$A_{\text{abs}} = A_{\text{ON}} \cdot e^{\lambda_c (y - 1950)} \quad (1.10)$$

这里衰变常数使用的是  $\lambda_C = 1/8267 \text{ a}^{-1}$ , 请注意, 在测量年代和样品形成年代的校正中都使用的是剑桥衰变常数  $\lambda_C$ 。

由于存在是否标准化和是否校正了测量年代的差异, 在  $^{14}\text{C}$  数据报道中, 可见  $pM$ 、 $pMC$  和  $F_m$  等不同的报道形式。1949年, Morduchow *et al.*<sup>[21]</sup> 首先提出了绝对现代碳百分比  $pM$  概念:

$$pM = (A_{SN}/A_{abs}) \cdot 100\% \quad (1.11)$$

$A_{abs}$  校正到了 1950 年, 而  $A_{SN}$  只进行了标准化校正, 并未进行测量年代校正, 所以  $pM$  值会随着测量年代不同而改变, 因此逐渐被现代碳百分比  $pMC$  代替:

$$pMC = (A_{SN}/A_{ON}) \cdot 100\% \quad (1.12)$$

因为样品在测量年份相对于 1950 年的衰变比例与标样的可以相抵, 所以  $pMC$  值是不随测量时间变化的定值, 等于  $\left(\frac{A_{S[1950,-25]}}{A_{abs}}\right)$ , 所以公式(1.4)可转化为:

$$t = -8033 \ln\left(\frac{A_{S[1950,-25]}}{A_{abs}}\right) = -8033 \ln\left(\frac{A_{SN}}{A_{ON}}\right) = -8033 \ln\left(\frac{pMC}{100}\right) \quad (1.13)$$

目前  $pM$  与  $pMC$  的差异还不显著, 但随着时间的推移, 混用会带来严重问题。

另一个常用的报道形式是现代碳比值  $F_m$  (Fraction Modern)<sup>[22]</sup>:

$$F_m = \frac{A_{SN}}{A_{ON}} = \frac{A_{SN} \cdot e^{\lambda_C(y-1950)}}{A_{abs}} = \frac{pMC}{100} \quad (1.14)$$

该定义有多种形式, 如  $F$ 、 $F^{14}\text{C}$ 、 $F_M$  和  $f_M$  等, 但其计算是一致的, 建议使用  $F_m$  或 Fraction Modern 作为现代碳比值的报道形式。

测量得到的  $F_m$  值, 一般需要进行方法的空白校正, 当样品量比较小的时候 ( $< 100 \mu\text{g}$ ), 这种校正显得尤为重要, 2007年, Santos *et al.*<sup>[8]</sup> 总结了样品的本底空白和现代碳空白的校正计算方法, 可以作为参考。

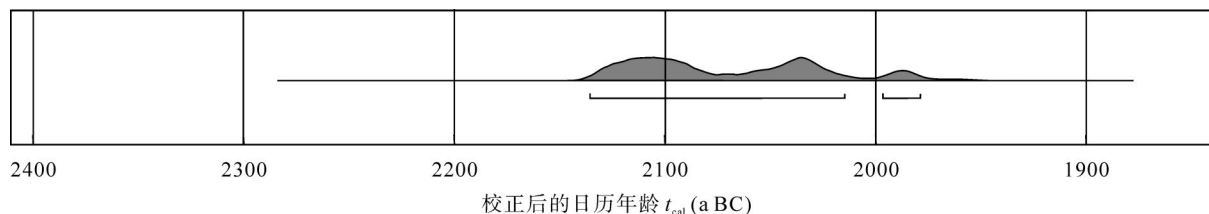


图2 OxCal online 的数据结果输出形式(与 CaLIB 使用同一  $^{14}\text{C}$  年龄)

Fig.2 Online reporting of calendar age in OxCal program – the same radiocarbon age is used in CaLIB

### 1.3 树轮曲线校正

根据树轮、泥碳、洞穴沉积物、珊瑚和海洋沉积物等的  $^{14}\text{C}$  记录, 人们发现大气  $^{14}\text{C}$  含量在历史上并非是恒定值<sup>[23-26]</sup>。所以, 根据衰变得到的  $^{14}\text{C}$  年龄还需进行树轮曲线校正以获得更准确的样品日历年龄。依据全球已知的  $^{14}\text{C}$  数据库(目前最新版本为 IntCal 13)<sup>[25]</sup>, 使用  $^{14}\text{C}$  在线校正软件 CaLIB (<http://calib.org/calib/>) 和 Oxcal (<https://c14.arch.ox.ac.uk/oxcal.html>), 可以把  $^{14}\text{C}$  年龄校正为日历年龄 ( $t_{cal}$  a BP), 主要原理如图 1 所示。

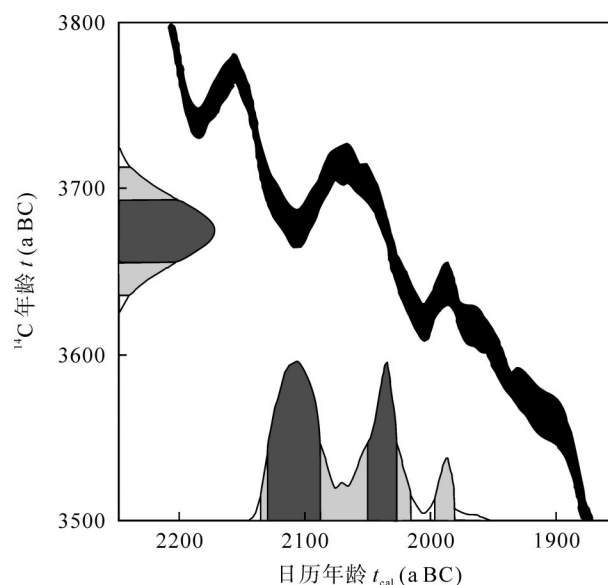


图1 CaLIB online 的校正原理图

Fig.1 Schematic diagram of CaLIB online correction

图 1 中 Y 轴表示了样品  $^{14}\text{C}$  年龄范围 ( $\pm$  误差), 而 X 轴表示对应的日历年龄范围, 深灰色区域指示  $1\sigma$  范围 (67% 概率), 而浅灰色指示  $2\sigma$  范围 (95% 概率)。日历年龄结果的取舍与报道形式需要根据具体情况来抉择, 考古样品习惯用  $2\sigma$  结果, 格式是年龄区间, 如公元前 2135~公元前 1980, 并通常以图 2 的形式进行报道。

由于南北半球大气环流的差异,同一年南、北半球树轮中的 $^{14}\text{C}$ 含量并不相同,所以在对南半球的陆地生态样品的 $^{14}\text{C}$ 数据进行树轮曲线校正时,需选用SHcal13数据库的校正曲线<sup>[27]</sup>。树轮校正曲线通常每隔四五年更新一次,所以校正数据时,应注明数据库版本与选用的校正曲线名称,尽量使用最新的数据库。

## 2 海洋碳库效应的计算

$^{14}\text{C}$ 主要形成于大气层顶部,需要通过海气交换及生物作用进入海洋,进入海洋的 $^{14}\text{C}$ 一方面由于放射性衰变而减少,另一方面由于巨大的海洋碳库而稀释,导致海洋样品(比如海洋沉积物、贝壳、珊瑚、鱼类及其他海洋生物)的 $^{14}\text{C}$ 年龄比同时期的陆地样品老几百年甚至上千年,这一现象称为碳库效应(reservoir effect)<sup>[28-29]</sup>。同一时期的海洋样品与陆地样品的 $^{14}\text{C}$ 年龄之间的差异,被称为海洋碳库年龄( $R$ ):

$$R(t) = t_{\text{实测海洋样品}} - t_{\text{陆地样品}} \quad (2.1)$$

依据树轮曲线和碳库年龄,结合已知的海洋样品的 $^{14}\text{C}$ 年龄,科研人员建立了海洋样品的校正曲线(MARINE13),与1.3中提到的树轮曲线校正方法类似,根据海洋样品的 $^{14}\text{C}$ 年龄使用CaLIB和Oxcal可以得到海洋样品的 $^{14}\text{C}$ 日历年龄。

然而,越来越多的研究表明,海洋碳库年龄( $R$ )除了因海水循环的区域差异性在地点上有差别,还会随时间变化<sup>[30]</sup>。所以,某时某地的碳库差异 $\Delta R$ ,定义为实测样品的 $^{14}\text{C}$ 年龄与模拟的海洋校正曲线上对应的 $^{14}\text{C}$ 年龄之差异:

$$\Delta R(t) = t_{\text{实测海洋样品}} - t_{\text{模拟海洋曲线}} \quad (2.2)$$

碳库年龄数据库 <http://intcal.qub.ac.uk/marine> 收集了目前已经报道的各个地点和时期的碳库年龄,作为海洋样品定年的参考。碳库年龄( $R$ )和碳库年龄差异( $\Delta R$ )也常被用来指示海水循环和运移的情况,及其背后驱动的气候因子<sup>[30-31]</sup>。此外,海洋沉积物中的底栖有孔虫(Benthic foraminifera)和浮游有孔虫(Planktonic foraminifera)的 $^{14}\text{C}$ 年龄差异 $t_{\text{B-P}}$ 与海水循环运移有关,也是海洋研究中 $^{14}\text{C}$ 示踪的重要指标<sup>[32]</sup>。

除海洋外,一些内陆湖泊和地下水样品也具有显著的碳库效应,这些样品的 $^{14}\text{C}$ 定年需要考虑扣除碳库效应的影响。我国西北内陆许多湖泊的碳库效应强烈,在建立年代学模型时需要合理扣除碳库年龄,相关的碳库年龄数据并不完备,仍有大量工

作可以开展<sup>[33-34]</sup>。

## 3 现代核爆 $^{14}\text{C}$ 定年

20世纪50年代前后,大气圈核爆炸试验的进行,使大气中的 $^{14}\text{C}$ 浓度急剧增加。直到1963年《部分禁止核试验条约》的签署,大气中的 $^{14}\text{C}$ 浓度已增加了近一倍<sup>[35]</sup>,高浓度的大气 $^{14}\text{C}$ 通过生物地球化学循环作用渗透到了整个生物圈,这一现象被称为核爆效应。自大规模核试验停止后,由于大气的散逸、海洋的吸收、食物链的生物吸收以及各碳库的老碳稀释作用,使得大气 $^{14}\text{CO}_2$ 浓度迅速减少,其速度远超 $^{14}\text{C}$ 自身的衰变速率<sup>[36-37]</sup>。核爆 $^{14}\text{C}$ 的异常信号拓展了 $^{14}\text{C}$ 在碳循环研究中的示踪作用,有助于测量各交换碳库中的碳储量,以及大气平流层和对流层、南半球和北半球、大气和海洋、深海和浅海等各个碳库之间的交换循环速率和滞留时间等。

此外,核爆 $^{14}\text{C}$ 也提供了近60年的现代碳样品高精度定年的可能。2005年,Spalding *et al.*<sup>[38]</sup>利用现代人类牙釉质中的 $^{14}\text{C}$ 浓度确定人的出生年代,误差在1.6 a内,与传统法医学鉴定年龄的误差(约4 a)相比明显缩小,提高了法医身份鉴定工作的速度和精度<sup>[38-39]</sup>。现代 $^{14}\text{C}$ 年代学除了在法医学上面的应用外,还有很多其他方面的应用价值,比如高级红酒的年代鉴定,珍稀保护动物制品的年代判定等<sup>[40-41]</sup>。

现代核试验 $^{14}\text{C}$ 含量的报道通常使用 $F^{14}\text{C}$ :

$$F^{14}\text{C} = \frac{A_{\text{SN}}}{A_{\text{ON}}} \quad (3.1)$$

该定义与 $F_{\text{m}}$ 相同,利用CALIBomb在线软件可依据 $F^{14}\text{C}$ 值得到核爆峰值前和后的两个日历年龄区间,可以根据样品的具体情况选择峰值前或后的结果报道。现代树轮 $^{14}\text{C}$ 记录显示,在不同的大气环流区,核爆 $^{14}\text{C}$ 的峰值大小和达到峰值的时间是不同的,主要分为NH Zone1、NH Zone2、NH Zone3、SH Zone1-2和SH Zone3,在进行核爆 $^{14}\text{C}$ 定年时要选择样品所在区域的校正曲线以获得精确的定年结果<sup>[42]</sup>。

## 4 $^{14}\text{C}$ 在海洋和大气示踪研究中的报道形式

$^{14}\text{C}$ 通常被认为是理想的定年手段,但由于海水循环周期不同,不同区域及深度的海水具有不同 $^{14}\text{C}$ 年龄,从而使 $^{14}\text{C}$ 成为了一种很好的示踪元素,

并应用于海水上升流区域的检验、大洋水团的运移以及风驱动沿岸流的变化等研究中<sup>[43-44]</sup>。另外由于化石燃料燃烧产生的  $\text{CO}_2$  中  $^{14}\text{C}$  含量极低, 所以大气  $\text{CO}_2$  的  $^{14}\text{C}$  也可以示踪碳排放中生物源及化石源的比例<sup>[45]</sup>。在  $^{14}\text{C}$  的示踪研究中, 报道  $^{14}\text{C}$  数据通常使用同位素比值的方式, 常见的  $^{14}\text{C}$  同位素比值报道形式有  $d^{14}\text{C}$ 、 $\delta^{14}\text{C}$ 、 $D^{14}\text{C}$ 、 $\Delta^{14}\text{C}$  和  $\Delta$ 。

$d^{14}\text{C}$  表示不进行同位素分馏校正的样品  $A_S$  与标准化标样  $A_{\text{ON}}$  的  $^{14}\text{C}$  相对富集或亏损情况:

$$d^{14}\text{C} = \left( \frac{A_S}{A_{\text{ON}}} - 1 \right) \cdot 1000\% \quad (4.1)$$

$\delta^{14}\text{C}$  存在有年龄校正和没有年龄校正两种情况。在没有年龄校正情况下, 不进行同位素分馏校正的样品  $A_S$  与绝对碳十四标准  $A_{\text{abs}}$  的  $^{14}\text{C}$  相对富集或亏损情况:

$$\delta^{14}\text{C} = \left( \frac{A_S}{A_{\text{abs}}} - 1 \right) \cdot 1000\% \quad (4.2)$$

以及有年龄校正情况下, 不进行同位素分馏校正的样品  $A_S$  与绝对碳十四标准  $A_{\text{abs}}$  的  $^{14}\text{C}$  相对富集或亏损情况:

$$\delta^{14}\text{C} = \left( \frac{A_S \cdot e^{\lambda_C(y-x)}}{A_{\text{abs}}} - 1 \right) \cdot 1000\% = \left( \frac{A_S \cdot e^{\lambda_C(1950-x)}}{A_{\text{ON}}} - 1 \right) \cdot 1000\% \quad (4.3)$$

式中:  $y$  是测量年代(公元), 而  $x$  是样品形成年代(公元)。

在  $^{14}\text{C}$  的石墨合成以及 AMS 测量过程中存在同位素分馏作用, 所以同位素分馏校正的样品  $A_{\text{SN}}$  代替样品  $A_S$ , 可以将公式(4.1)  $d^{14}\text{C}$  改写为  $D^{14}\text{C}$ :

$$D^{14}\text{C} = \left( \frac{A_{\text{SN}}}{A_{\text{ON}}} - 1 \right) \cdot 1000\% \quad (4.4)$$

$D^{14}\text{C}$  表示标准化样品与标准化标样的  $^{14}\text{C}$  相对富集或亏损情况。该值因为  $A_{\text{SN}}$  和  $A_{\text{ON}}$  同时受到测量年代带来的  $^{14}\text{C}$  衰变影响, 两厢抵消, 所以  $D^{14}\text{C}$  在不同测量年代的值不变。

与  $\delta^{14}\text{C}$  值对应应有同位素分馏校正的  $\Delta^{14}\text{C}$  值也存在年龄校正和没有年龄校正两种情况。没有年龄校正的, 标准化样品与绝对碳十四标准的  $^{14}\text{C}$  相对富集或亏损  $\Delta^{14}\text{C}$  值:

$$\Delta^{14}\text{C} = \left( \frac{A_{\text{SN}}}{A_{\text{abs}}} - 1 \right) \cdot 1000\% = \left( \frac{A_{\text{SN}}}{A_{\text{ON}} \cdot e^{\lambda_C(y-1950)}} - 1 \right) \cdot 1000\% \quad (4.5)$$

式中:  $y$  是测量年代(公元)。由于  $A_{\text{abs}}$  是个恒定值, 而  $A_{\text{SN}}$  随测量年代而变化, 所以没有年龄校正的  $\Delta^{14}\text{C}$  也随测量年代而改变, 报道时要给出测量年代, 以便相关研究的比较。没有年龄校正的  $\Delta^{14}\text{C}$  常用于报道核爆之后的  $^{14}\text{C}$  数据, 尤其是在同位素示踪研究中使用同位素质量平衡计算时。比如现代大气  $\text{CO}_2$  化石与生物来源的相关计算中经常使用这种报道形式。

经过年龄校正的  $\Delta^{14}\text{C}$  (Age corrected  $\Delta^{14}\text{C}$ ), 又写作  $\Delta$ , 是校正到形成年代的标准化样品与绝对  $^{14}\text{C}$  标准的  $^{14}\text{C}$  相对富集或亏损情况:

$$\Delta = \left( \frac{A_{\text{SN}} \cdot e^{\lambda_C(y-x)}}{A_{\text{abs}}} - 1 \right) \cdot 1000\% = \left( \frac{A_{\text{SN}} \cdot e^{\lambda_C(1950-x)}}{A_{\text{ON}}} - 1 \right) \cdot 1000\% \quad (4.6)$$

式中:  $x$  是样品形成年代(公元)。 $\Delta$ (经过年龄校正的  $\Delta^{14}\text{C}$ )是个恒定值, 不随测量年代而变化。公元 1950 年以前的样品一般使用  $\Delta$  (经过年龄校正的  $\Delta^{14}\text{C}$ ) 的报道形式, 比如重建历史时期大气和海洋的  $^{14}\text{C}$  变化记录。当  $y = x$ , 即样品形成与测量是同一年份的特殊情况下, 没有年龄校正的  $\Delta^{14}\text{C} =$  经过年龄校正的  $\Delta^{14}\text{C} = \Delta$ 。

## 5 气溶胶中 $^{14}\text{C}$ 报道形式

大气气溶胶中碳的生物源及化石源的  $^{14}\text{C}$  示踪, 是近年来十分热门的研究方向。碳质气溶胶按化学组成主要包括有机碳(Organic Carbon, OC)和元素碳(Elemental Carbon, EC, 或称黑碳, Black Carbon, BC)。元素碳与有机碳具有各自鲜明的物理化学特性及环境影响效果, 比如元素碳是重要的吸光物质, 是仅次于  $\text{CO}_2$  的增温组分, 易吸附多种有机污染物和重金属, 而有机碳本身包含多种致癌致突变的有机污染物。现在, 我国实现了小样品量的  $^{14}\text{C}$  分析, 如中国科学院广州地球化学研究所、北京大学等单位, 能实现  $20 \mu\text{g}$  左右的样品分析, 对元素碳和有机碳的源解析取得了一系列的研究进展。如发现华南大气本底站的气溶胶 EC 中有 38% 来自化石燃料, 而广州地区的气溶胶 EC 中有 71% 来自化石燃料等<sup>[19,46,47]</sup>, 这些工作对于我国污染物减排政策及法规的制定提供了科学依据。

1989 年, Currie *et al.*<sup>[48]</sup> 提出当代碳比率  $f_c$  (Fraction of contemporary carbon) 来指示样品当年生物源所占比例, 其含义为样品的现代碳比值( $F_m$ )与采样同期大气碳的现代碳比值的比例。因为生物质来源的碳(比如纸张和木头)可能是几年甚至几十年累积的  $^{14}\text{C}$  含量, 其平

均值要高于采样时期的大气  $^{14}\text{C}$  值, 导致当代碳比率  $f_c$  容易被高估。所以为了更准确地估算生物来源比例, 研究人员又提出了使用  $f_M$  (fraction of modern carbon) 的计算方法,  $f_M$  与现代碳比值  $F_m$  的定义相同:

$$f_M = \frac{A_{\text{SN}}}{A_{\text{ON}}} = \left( \frac{A_{\text{SN}} \cdot e^{\lambda_c(y-1950)}}{A_{\text{abs}}} - 1 \right) = \frac{pMC}{100} = F_m \quad (5.1)$$

所以气溶胶的非化石源可以用样品的  $f_M$  ( $f_{M,S}$ ) 与采样时的纯生物质垃圾燃烧产物的  $f_M$  ( $f_{M,\text{bio}}$ ) 的比值来计算:

$$C_{\text{Bio}} (\%) = 100\% - C_{\text{Fos}} (\%) = (f_{M,S}/f_{M,\text{bio}}) \times 100\% \quad (5.2)$$

这种方法必须要参考  $f_{M,\text{bio}}$  值, 即采集气溶胶样品同时代的生物源现代碳比率<sup>[49]</sup>,  $f_{M,\text{bio}}$  值的计算方法如下:

$$f_{M,\text{bio}} = \sum \alpha_{\text{waster fraction}} \times f_{M,\text{waste fraction}} \quad (5.3)$$

式中:  $\alpha$  表示不同垃圾组分的百分比。对上式各垃圾组分的百分含量及其现代碳比值在它们的不确定度范围内进行蒙特卡洛模拟法, 则可获得  $f_{M,\text{bio}}$  值。常见的三类垃圾组分的百分比为:  $\alpha_{\text{纸}} = 43.2\%$ ,  $\alpha_{\text{新鲜生物质}} = 21.6\%$  和  $\alpha_{\text{木头}} = 35.2\%$ 。而各个组分的现代碳比值随采集时间不同而变化, 导致  $f_{M,\text{bio}}$  值随年份不同而变化, 比如 2010 年的  $f_{M,\text{bio}}$  值为  $1.113 \pm 0.038$ , 而 2015 年的值为  $1.092 \pm 0.038$ 。2008 年, Mohn *et al.*<sup>[50]</sup> 详细讨论了采样时如何确定各垃圾组分的  $^{14}\text{C}$  比值。

## 6 $^{14}\text{C}$ 在放射性污染物及生物医药应用中的报道形式

核能由于清洁高效被广泛使用, 但随之带来潜在的放射性污染物排放问题也不容忽视。我国近年来对放射性污染物的检测逐渐增强, 2011 年开始将气体和液体排放物中的  $^{14}\text{C}$  测量加入核动力厂环境辐射防护规定的日常检测中(GB6249—2011)。另外, 生物医学研究中常用高剂量的  $^{14}\text{C}$  标记化合物来示踪其代谢的过程和原理。这些情况下需要使用放射性比活度  $A$  (Bq/kg) 来报道样品的  $^{14}\text{C}$  数据。使用气体正比计数法和液体闪烁计数法可以直接获得样品的放射性比活度, 而 AMS 方法获得的同位素比值需要进行转化, 近似方法为<sup>[2]</sup>:

$$1 pMC = 2.27 \text{ Bq/kg} \quad (6.1)$$

在有样品的稳定同位素比值以及测量年代的情况下, 可以按照以下公式计算更准确的样品放射性比活度值  $A$ <sup>[18,51]</sup>:

$$A = \frac{A_S}{A_{\text{abs}}} \cdot 226 \text{ Bq/kg} \quad (6.2)$$

$$A_{\text{SN}} = A_S \left( \frac{0.975}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}}{1000}} \right)^2 \quad (6.3)$$

结合公式(1.14)得到:

$$A = F_m \cdot \left( \frac{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}}{1000}}{0.975} \right)^2 \cdot e^{\lambda_c(1950-y)} \cdot 226 \text{ Bq/kg} \quad (6.4)$$

式中:  $y$  是样品测量年代(公元)。

## 7 小结与展望

目前, 宇宙成因核素  $^{14}\text{C}$  不再仅仅是考古学中定年的手段, 它在海洋、大气、生物、医学以及环境科学等领域中定年和示踪的应用也越来越广泛, 也在不同应用领域中产生了不同的数据的计算和报道形式。在  $^{14}\text{C}$  定年应用中分为传统陆源样品定年方法、海洋样品定年方法以及现代核爆  $^{14}\text{C}$  定年方法, 这些定年涉及到同位素分馏校正、树轮校正曲线、海洋碳库效应校正以及核爆  $^{14}\text{C}$  校正曲线等校正方法。文中对以上概念都给出了详细的说明, 研究人员可以针对不同的研究目的和样品, 选取相应的计算和报道方法。在同位素示踪方面, 本文综述了  $^{14}\text{C}$  同位素比值的五种常见报道形式:  $d^{14}\text{C}$ 、 $\delta^{14}\text{C}$ 、 $D^{14}\text{C}$ 、 $\Delta^{14}\text{C}$  和  $\Delta$ 。其中,  $d^{14}\text{C}$ 、没有年龄校正的  $\delta^{14}\text{C}$  和没有年龄校正的  $\Delta^{14}\text{C}$  的值随  $^{14}\text{C}$  测量年代不同而变化, 而  $D^{14}\text{C}$ 、经过年龄校正的  $\delta^{14}\text{C}$  和经过年龄校正的  $\Delta^{14}\text{C}$  (又表示为  $\Delta$ ) 不随测量年代变化。另外, 重建古代大气或海洋的  $^{14}\text{C}$  水平时常用经过年龄校正的  $\Delta^{14}\text{C}$  (又表示为  $\Delta$ ), 而在现代样品的同位素示踪研究中应当使用  $\Delta^{14}\text{C}$  的报道形式。现代的  $^{14}\text{C}$  记录广泛用于大气气溶胶的化石源和生物源示踪及核设施的放射性污染排放的研究中, 文中也对这些应用相关的数据转换和计算给出了说明。随着  $^{14}\text{C}$  应用领域的扩展, 未来还有可能出现新的  $^{14}\text{C}$  计算和报道形式。本文对现有的  $^{14}\text{C}$  数据计算和报道形式进行了综述, 有助于各学科有志于从事  $^{14}\text{C}$  相关研究的科研人员熟悉不同报道形式的含义及计算方法, 从而在具体应用中选择合适的计算方法和报道形式。随着我国  $^{14}\text{C}$  应用领域的拓展, 将来还可能出现新的报道方法, 通过对现有的  $^{14}\text{C}$  定年和示踪数据的计算和报道形式的学习和理解, 科研人员能更合理的定义新的  $^{14}\text{C}$  报道形式。

# 附 录

表 1 常用 <sup>14</sup>C 报道形式计算方法简表

Table 1 Summary of commonly used calibrations in <sup>14</sup>C results

名称	计算公式
<sup>14</sup> C 年龄	$t = -8033 \ln \left( \frac{A_{S[1950-25]}}{A_{abs}} \right) = -8033 \ln \left( \frac{A_{SN}}{A_{ON}} \right) = -8033 \ln \left( \frac{pMC}{100} \right)$
现代碳比值	$F_m = \frac{A_{SN}}{A_{ON}} = \frac{A_{SN} \cdot e^{\lambda_C(y-1950)}}{A_{abs}} = \frac{pMC}{100}$
现代碳百分比	$pMC = \frac{A_{SN}}{A_{ON}} \cdot 100\%$
海洋碳库年龄	$R(t) = t_{\text{实测海洋样品}} - t_{\text{陆地样品}}$
核试验 <sup>14</sup> C 含量	$F^{14}C = \frac{A_{SN}}{A_{ON}}$
D <sup>14</sup> C	$D^{14}C = \left( \frac{A_{SN}}{A_{ON}} - 1 \right) \cdot 1000\%$
Δ <sup>14</sup> C	$\Delta^{14}C = \left( \frac{A_{SN}}{A_{abs}} - 1 \right) \cdot 1000\% = \left( \frac{A_{SN}}{A_{ON} \cdot e^{\lambda_C(y-1950)}} - 1 \right) \cdot 1000\%$
Δ 或年龄校正的 Δ <sup>14</sup> C	$\Delta = \left( \frac{A_{SN} \cdot e^{\lambda_C(y-x)}}{A_{abs}} - 1 \right) \cdot 1000\% = \left( \frac{A_{SN} \cdot e^{\lambda_C(1950-x)}}{A_{ON}} - 1 \right) \cdot 1000\%$
生物源现代碳比率	$C_{Bio} (\%) = 100\% - C_{Fos} (\%) = (f_{M, s}/f_{M, bio}) \times 100\%$
放射性比活度	$A = F_m \cdot \left( \frac{1 + \frac{\delta^{13}C}{1000}}{0.975} \right)^2 \cdot e^{\lambda_C(1950-y)} \cdot 226 \text{ Bq/kg}$

表 2 部分 AMS-<sup>14</sup>C 测试标样的 <sup>14</sup>C 及 δ<sup>13</sup>C 参照值

Table 2 Consensus values from AMS-14C reference materials

标样名称	材料	<sup>14</sup> C-pMC(%)	Age (yr BP)	δ <sup>13</sup> C (‰)	标样名称	材料	<sup>14</sup> C-pMC (%)	Age (yr BP)	δ <sup>13</sup> C (‰)
OXI	草酸	103.98	现代	-19	IAEA C5	木头	23.05	11790	-25.5
OXII	草酸	134.07	现代	-17.8	ACT III	鲸骨	35.36	8350	
ANU	蔗糖	150.8	现代	-10.5	FIRI I	纤维素		4483	-23.8
IAEA C2	白垩	41.14	7130	-8.3	FIRI E	腐殖酸		11805	-28.7

## 参考文献(References):

- [1] Arnold J R, Libby W F. Age determinations by radiocarbon content — checks with samples of known age [J]. Science, 1949, 110(2869): 678–680.
- [2] Stuiver M, Polach H A. Reporting of C-14 data — discussion [J]. Radiocarbon, 1977, 19(3): 355–363.
- [3] 仇士华. <sup>14</sup>C 测年与中国考古年代学研究[M]. 北京: 中国社会科学出版社, 2015.  
Qiu Shi-hua. <sup>14</sup>C dating and archaeological chronology in China [M]. Beijing: China Social Sciences Publishing House, 2015 (in Chinese).
- [4] 仇士华, 蔡莲珍, 陈铁梅, 原思训. 碳-14 测定年代用“中国糖碳标准”的建立[J]. 科学通报, 1983, 16(3): 170–174.  
Qiu Shihua, Cai Lianzhen, Chen Tiemei, Yuan Sixun. The development of Chinese Sugar Standard for radiocarbon dating [J]. Chinese Sci Bull, 1983, 16(3): 170–174 (in Chinese).
- [5] 中国科学院贵阳地球化学研究所第四纪孢粉组, C-14 组. 辽宁省南部一万年来自然环境的演变[J]. 中国科学, 1977, 7(6): 603–614.  
Quaternary Spore and Pollen Group and C-14 Group of Instituted of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. The evolution of the natural environment in South Liaoning for the past 10000 yrs [J]. Sci China, 1977, 7(6): 603–614 (in Chinese).
- [6] 中国科学院贵阳地球化学研究所. C-14 年龄测定方法及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1977.  
Instituted of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. C-14 Dating Method and Application [M]. Beijing: Science Press, 1977 (in Chinese).
- [7] Xu X M, Gao P, Salamanca E G. Ultra small-mass graphitization by sealed tube zinc reduction method for AMS C-14 measurements [J]. Radiocarbon, 2013, 55(2/3): 608–616.
- [8] Santos G M, Southon J R, Griffin S, Beupre S R, Druffel E R M. Ultra small-mass AMS C-14 sample preparation and



- analyses at KCCAMS/UCI facility [J]. Nucl Instru Method Phys Res B, 2007, 259(1): 293–302.
- [9] Ding P, Shen C D, Yi W X, Wang N, Ding X F. Small-mass graphite preparation for AMS C-14 measurements performed at GIGCAS, China [J]. Radiocarbon, 2017, 59(3): 705–711.
- [10] Ziolkowski L A, Druffel E R M. Aged black carbon identified in marine dissolved organic carbon [J]. Geophys Res Lett, 2010, 37(16): L16601.
- [11] Szidat S, Jenk T M, Synal H A, Kalberer M, Wacker L, Hajdas I, Kasper-Giebl A, Baltensperger U. Contributions of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by C-14 [J]. J Geophys Res Atmos, 2006, 111(D7): D07206.
- [12] Spalding K L, Arner E, Westermark P O, Bernard S, Buchholz B A, Bergmann O, Blomqvist L, Hoffstedt J, Naslund E, Britton T, Concha H, Hassan M, Ryden M, Frisen J, Arner P. Dynamics of fat cell turnover in humans [J]. Nature, 2008, 453(7196): 783–787.
- [13] Libby W F, Anderson E C, Arnold J R. Age determination by radiocarbon content: World-wide assay of natural radiocarbon [J]. Science, 1949, 109(2827): 227–228.
- [14] Libby W F. Radiocarbon Dating [M]. Chicago: University of Chicago Press, 1952.
- [15] Tans P P, Dejong A F M, Mook W G. Natural atmospheric C-14 variation and the Suess effect [J]. Nature, 1979, 280(5725): 826–827.
- [16] Mook W G, Plicht J. Reporting C-14 activities and concentrations [J]. Radiocarbon, 1999, 41 (3): 227–239.
- [17] Craig H. Carbon-13 in plants and the relationships between carbon-13 and carbon-14 variations in nature [J]. J Geol, 1954, 62(2): 115–149.
- [18] Stenström K E, Skog G, Georgiadou E, Genberg J, Johansson A. A guide to radiocarbon units and calculations [R]. Lund: Lund University, Department of Physics, 2011: 1–17.
- [19] Fahrni S M, Southon J R, Santos G M, Palstra S W L, Meijer H A J, Xu X M. Reassessment of the C-13/C-12 and C-14/C-12 isotopic fractionation ratio and its impact on high-precision radiocarbon dating [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2017, 213: 330–345.
- [20] Donahue D J, Linick T W, Jull A J T. Isotope-ratio and background corrections for accelerator mass-spectrometry radiocarbon measurements [J]. Radiocarbon, 1990, 32(2): 135–142.
- [21] Morduchow M, Libby P A. On a complete solution of the one-dimensional flow equations of a viscous, heat-conducting, compressible gas [J]. J Aero Sci, 1949, 16(11): 674.
- [22] Tubis M, Doan C, Libby R L. Remote pipetting apparatus for dispensing solutions of radioisotopes [J]. Science, 1949, 110(2860): 431–432.
- [23] 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. Intcal04 terrestrial radiocarbon age calibration, 0–26 cal kyr BP [J]. Radiocarbon, 2004, 46(3): 1029–1058.
- [24] Reimer P J, Baillie M G L, Bard E, Bayliss A, Beck J W, Blackwell P G, Ramsey C B, Buck C E, Burr G S, Edwards R L, Friedrich M, Grootes P M, Guilderson T P, Hajdas I, Heaton T J, Hogg A G, Hughen K A, Kaiser K F, Kromer B, McCormac F G, Manning S W, Reimer R W, Richards D A, Southon J R, Talamo S, Turney C S M, van der Plicht J, Weyhenmeyer C E. Intcal09 and marine09 radiocarbon age calibration curves, 0–50,000 years cal BP [J]. Radiocarbon, 2009, 51(4): 1111–1150.
- [25] Reimer P J, Bard E, Bayliss A, Beck J W, Blackwell P G, Ramsey C B, Buck C E, Cheng H, Edwards R L, Friedrich M, Grootes P M, Guilderson T P, Hafflidason H, Hajdas I, Hatte C, Heaton T J, Hoffmann D L, Hogg A G, Hughen K A, Kaiser K F, Kromer B, Manning S W, Niu M, Reimer R W, Richards D A, Scott E M, Southon J R, Staff R A, Turney C S M, van der Plicht J. Intcal13 and marine13 radiocarbon age calibration curves 0–50,000 years cal BP [J]. Radiocarbon, 2013, 55(4): 1869–1887.
- [26] 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. Intcal98 radiocarbon age calibration, 24,000–0 cal BP [J]. Radiocarbon, 1998, 40(3): 1041–1083.
- [27] Hogg A G, Hua Q, Blackwell P G, Niu M, Buck C E, Guilderson T P, Heaton T J, Palmer J G, Reimer P J, Reimer R W, Turney C S M, Zimmerman S R H. Shcal13 southern hemisphere calibration, 0–50,000 years cal BP [J]. Radiocarbon, 2013, 55(4): 1889–1903.
- [28] Stuiver M, Braziunas T F. Modeling atmospheric C-14 influences and C-14 ages of marine samples to 10,000 BC [J]. Radiocarbon, 1993, 35(1): 137–189.
- [29] Bard E. Correction of accelerator mass spectrometry C-14 ages measured in planktonic foraminifera: Paleocceanographic implications [J]. Paleocceanography, 1988, 3(6): 635–645.
- [30] Hua Q, Webb G E, Zhao J X, Nothdurft L D, Lybolt M, Price G J, Opdyke B N. Large variations in the holocene marine radiocarbon reservoir effect reflect ocean circulation and climatic changes [J]. Earth Planet Sci Lett, 2015, 422: 33–44.
- [31] Yu K F, Hua Q A, Zhao J X, Hodge E, Fink D, Barbetti M. Holocene marine C-14 reservoir age variability: Evidence from Th-230-dated corals in the South China Sea [J]. Paleocceanography, 2010, 25(3): PA3205.
- [32] Cook M S, Keigwin L D. Radiocarbon profiles of the NW Pacific from the LGM and deglaciation: Evaluating ventilation metrics and the effect of uncertain surface reservoir ages [J]. Paleocceanography, 2015, 30(3): 174–195.
- [33] Zhang J W, Ma X Y, Qiang M R, Huang X Z, Li S, Guo X Y, Henderson A C G, Holmes J A, Chen F H. Developing inorganic carbon-based radiocarbon chronologies for holocene lake sediments in arid NW China [J]. Quatern Sci Rev, 2016, 144: 66–82.
- [34] Wang J B, Zhu L P, Wang Y, Peng P, Ma Q F, Habertzettl T,

- Kasper T, Matsunaka T, Nakamura T. Variability of the C-14 reservoir effects in lake Tangra Yumco, central Tibet (China), determined from recent sedimentation rates and dating of plant fossils [J]. *Quatern Int*, 2017, 430(B): 3–11.
- [35] Nydal R, Lovseth K. Distribution of radiocarbon from nuclear tests [J]. *Nature*, 1965, 206(4988): 1029.
- [36] Burchuladze A A, Chudy M, Eristavi I V, Pagava S V, Povinec P, Sivo A, Togonidze G I. Anthropogenic C-14 variations in atmospheric  $\text{CO}_2$  and wines [J]. *Radiocarbon*, 1989, 31(3): 771–776.
- [37] Levin I, Kromer B, Schoch-Fischer H, Bruns M, Munnich M, Berdau D, Vogel J C, Munnich K O. 25 years of tropospheric C-14 observations [J]. *Radiocarbon*, 1985, 27(1): 1–19.
- [38] Spalding K L, Buchholz B A, Bergman L E, Druid H, Frisen J. Age written in teeth by nuclear tests [J]. *Nature*, 2005, 437(7057): 333–334.
- [39] 王宁, 沈承德, 丁平, 易惟熙, 孙卫东, 刘克新, 丁杏芳, 付东坡, 袁洁. 核试验  $^{14}\text{C}$  在法医学上的应用: 确定不明死者的出生时间[J]. *地球化学*, 2009, 38(4): 387–392.  
Wang Ning, Shen Cheng-de, Ding Ping, Yi Wei-xi, Sun Wei-dong, Liu Ke-xin, Ding Xing-fang, Fu Dong-po, Yuan Jie. The application of bomb  $^{14}\text{C}$  in forensic science: Determination of date of birth for unknown victims [J]. *Geochimica*, 2009, 38(4): 387–392 (in Chinese with English abstract).
- [40] Uno K T, Quade J, Fisher D C, Wittemyer G, Douglas-Hamilton I, Andanje S, Omondi P, Litoroh M, Cerling T E. Bomb-curve radiocarbon measurement of recent biologic tissues and applications to wildlife forensics and stable isotope (paleo)ecology [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110(29): 11736–11741.
- [41] Cheng P, Zhou W J, Burr G S, Fu Y C, Fan Y K, Wu S G. Authentication of Chinese vintage liquors using bomb-pulse  $^{14}\text{C}$  [J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 38381. DOI: 10.1038/srep38381.
- [42] Hua Q, Barbetti M. Review of tropospheric bomb  $^{14}\text{C}$  data for carbon cycle modeling and age calibration purposes [J]. *Radiocarbon*, 2004, 46(3): 1273–1298.
- [43] Broecker W S, Peng T H. Gas-exchange rates between air and sea [J]. *Tellus*, 1974, 26(1/2): 21–35.
- [44] Graven H D, Gruber N, Key R, Khaliwala S, Giraud X. Changing controls on oceanic radiocarbon: New insights on shallow-to-deep ocean exchange and anthropogenic  $\text{CO}_2$  uptake [J]. *J Geophys Res Ocean*, 2012, 117: C10005.
- [45] 丁平, 沈承德, 易惟熙, 王宁, 丁杏芳, 付东坡, 刘克新. 大气  $^{14}\text{CO}_2$  观测: 2010~2011 年广州城市大气中化石源  $\text{CO}_2$  浓度变化特征[J]. *地球化学*, 2013, 42(4): 297–306.  
Ding Ping, Shen Cheng-de, Yi Wei-xi, Wang Ning, Ding Xing-fang, Fu Dong-po, Liu Ke-xin. The observation of atmospheric  $^{14}\text{CO}_2$ : The concentration variation of  $\text{CO}_2$  by fossil fuel in Guangzhou during 2010~2011 [J]. *Geochimica*, 2013, 42(4): 297–306 (in Chinese with English abstract).
- [46] Liu J W, Li J, Zhang Y L, Liu D, Ding P, Shen C D, Shen K J, He Q F, Ding X, Wang X M, Chen D H, Szidat S, Zhang G. Source apportionment using radiocarbon and organic tracers for  $\text{PM}_{2.5}$  carbonaceous aerosols in Guangzhou, South China: Contrasting local- and regional-scale haze events [J]. *Environ Sci Tech*, 2014, 48(20): 12002–12011.
- [47] Zhang Y L, Li J, Zhang G, Zotter P, Huang R J, Tang J H, Wacker L, Prevot A S H, Szidat S. Radiocarbon-based source apportionment of carbonaceous aerosols at a regional background site on Hainan Island, South China [J]. *Environ Sci Tech*, 2014, 48(5): 2651–2659.
- [48] Currie L A, Stafford T W, Sheffield A E, Klouda G A, Wise S A, Fletcher R A, Donahue D J, Jull A J T, Linick T W. Microchemical and molecular dating [J]. *Radiocarbon*, 1989, 31(3): 448–463.
- [49] Lewis C W, Klouda G A, Ellenson W D. Radiocarbon measurement of the biogenic contribution to summertime  $\text{PM}_{2.5}$  ambient aerosol in Nashville, TN [J]. *Atmos Environ*, 2004, 38(35): 6053–6061.
- [50] Mohn J, Szidat S, Fellner J, Rechberger H, Quartier R, Buchmann B, Emmenegger L. Determination of biogenic and fossil  $\text{CO}_2$  emitted by waste incineration based on  $\text{CO}_2$ - $^{14}\text{C}$  and mass balances [J]. *Bioresour Tech*, 2008, 99(14): 6471–6479.
- [51] Buzinny M. Radioactive graphite dispersion in the environment in the vicinity of the chernobyl nuclear power plant [J]. *Radiocarbon*, 2006, 48(3): 451–458.