

Đồng vị ^{14}C và biến động của khí hậu ở Việt Nam : \b

Luận văn ThS. Vật lý: 60 44 05 / \c Nguyễn Thị

Hường ; Nghd. : PGS.TS. Nguyễn Quang Miên

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU

1.1 Cơ sở khoa học của phương pháp

1.1.1 Sự hình thành của đồng vị ^{14}C trong tự nhiên

Nêu sự hình thành đồng vị ^{14}C trong tự nhiên:

Trong tự nhiên, carbon có ba đồng vị cơ bản là carbon-12 (^{12}C), carbon-13 (^{13}C), carbon-14 (^{14}C). Trong đó ^{12}C , ^{13}C là các đồng vị bền và chiếm phần chủ yếu trong tự nhiên (^{12}C chiếm khoảng 99,63%; ^{13}C chiếm khoảng 0,37%) còn ^{14}C chiếm phần tỷ lệ rất nhỏ chỉ khoảng $1,3 \cdot 10^{-10}\%$ là đồng vị không bền vững, có khả năng phân rã phóng xạ β^- để trở thành nguyên tố khác.

1.1.2 Biến thiên hàm lượng ^{14}C theo thời gian

Xây dựng hàm biến thiên hàm lượng C^{14} theo thời gian.

Trong tự nhiên luôn có 2 quá trình ngược nhau xảy ra đối với hai đồng vị ^{14}C và ^{14}N : một quá trình tạo ra đồng vị ^{14}C từ ^{14}N do tác động của tia vũ trụ như phương trình (1.1); một quá trình tự phân rã của ^{14}C thành ^{14}N như phương trình (1.2). Sau khi được tạo thành đồng vị ^{14}C sẽ nhanh chóng bị ôxi hóa thành khí điôxít carbon và tham gia vào chu trình chuyển hóa trong sinh quyển như một chất khí CO_2 thông thường. Quá trình này diễn ra liên tục nên trong môi trường tự nhiên sẽ dẫn đến hình thành một trạng thái "dừng", nghĩa là trạng thái duy trì sự không đổi về tỷ số $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ cả trong khí quyển và trong sinh vật. Trong khí quyển, tỷ số này có giá trị:

1.1.3 Cơ sở của phương pháp

Nêu cơ sở của phương pháp xây dựng hàm lượng biến thiên theo thời gian

1.2 Các phương pháp đo đồng vị phóng xạ

Nêu các phương pháp đo đồng vị phóng xạ.

1.2.1 Kỹ thuật đo hàm lượng ^{14}C bằng phương pháp ống đếm chứa khí (GPC)

Kỹ thuật này đã được nghiên cứu sử dụng ngay từ những năm 50 của thế kỷ 20, nó đã được phát triển để trở thành một trong những kỹ thuật đo hàm lượng ^{14}C phổ biến ở nhiều nước trong những năm 1960-1980. Theo phương pháp này, mẫu sau khi làm sạch sẽ được xử lý để chuyển hóa toàn bộ các nguyên tử carbon trong nó thành hợp chất hữu cơ dạng khí metan (CH_4). Sau đó, khí này sẽ được nạp vào ống đếm có trường điện thế cao (khoảng vài kV) để xác định hoạt độ phóng xạ beta từ đồng vị ^{14}C phát ra theo nguyên tắc của ống đếm tỷ lệ. Ưu điểm của phương pháp là có khả năng xác định trực tiếp hoạt độ phóng xạ ^{14}C và dễ sử dụng. Nhược điểm là hiệu suất ghi thấp, nhiều phép đo lớn, rất cồng kềnh và độ ổn định không cao, để chống nhiễu cho thiết bị người ta phải tạo ra những khối chì nặng hàng chục tấn. Ngày nay, kỹ thuật này ít được khuyến khích phát triển và đang dần được thay thế bằng những thiết bị khác hiệu quả hơn.

1.2.2 Kỹ thuật đo đồng vị ^{14}C bằng phổ kế gia tốc khối lượng (AMS)

Kỹ thuật này có thể coi là hiện đại nhất hiện nay, có độ nhạy rất cao, lượng mẫu cần phân tích ít. Mẫu sau khi được làm sạch sẽ được xử lý để chuyển toàn bộ carbon trong mẫu sang dạng khí CO_2 , sau đó khí này sẽ được xử lý để toàn bộ lượng carbon trong nó trở thành nguyên chất dưới dạng bia graphit

1.2.3 Kỹ thuật đo hoạt độ ^{14}C bằng detector nhấp nháy lỏng

các detector nhấp nháy được ứng dụng khá phổ biến trong nhiều loại thiết bị đo ghi bức xạ khác nhau dùng trong vật lý hạt nhân và vật lý hạt. Với sự trợ giúp của kỹ thuật vi xử lý, đã có những bước đột phá về công nghệ ghi đo bức xạ hạt nhân bằng detector nhấp nháy, cho phép nâng cao độ nhạy của phương pháp và có thể tiến hành các phép đo xác định hàm lượng ^{14}C đạt độ chính xác cao. Ngoài ra kỹ thuật này còn có ưu điểm đáng kể là dễ áp dụng, giá thành phân tích thấp, chưa bằng một nửa phương pháp đo đồng vị ^{14}C bằng khối phổ gia tốc (AMS), không đòi hỏi đầu tư ban đầu lớn.

1.3 Đo đồng vị ^{14}C bằng detector nhấp nháy

1.3.1 Giới thiệu về detector nhấp nháy

Hoạt động của nó dựa trên nguyên tắc khi vật liệu bị hạt hoặc bức xạ kích thích do va chạm, nó sẽ phát ánh sáng nhấp nháy. Vật liệu được xác định có tính nhấp nháy sớm nhất được Crookes phát hiện ra vào 1903 và sử dụng để xác định các hạt. Sự phát minh ra các ống đếm chứa khí sau đó làm cho các thiết bị nhấp nháy ít được sử dụng và bị rơi vào quên lãng cho đến năm 1944 Curran và Baker sử dụng ống nhân quang điện để thay sự quan sát bằng mắt thì các thiết bị nhấp nháy đã trở nên có hiệu quả và tin cậy giống như các ống đếm chứa khí.

1.3.2 Detector nhấp nháy lỏng

Nêu Sơ đồ khối nguyên lý hệ đo carbon phóng xạ bằng detector nhấp nháy lỏng

1.3.2.1. Chất dung môi

Dung dịch mẫu gồm các đồng vị phóng xạ cần đo và dung dịch nhấp nháy. Dung dịch nhấp nháy gồm một lượng nhỏ chất hoà tan và một lượng lớn dung môi. Đôi khi dung dịch nhấp nháy chứa một số phụ gia khác như chất hoạt động bề mặt, điều này giúp cho dung dịch nước tan trong dung dịch hữu cơ. Dung dịch mẫu cần phải đồng nhất và trong suốt.

1.3.2.2. Chất phát quang

Chúng ta dựa vào vai trò các chất hoà tan (chất nhấp nháy hay còn gọi là chất phát quang) trong mẫu để phân loại. Có hai loại chất phát quang là sơ cấp và thứ cấp.

1.3.2.3. Quá trình tạo xung sáng trong detector nhấp nháy lỏng

Các hạt beta có khả năng ion hoá tốt, quãng chạy của hạt beta trong môi trường vật chất phụ thuộc năng lượng mang của hạt và loại vật liệu. Khảo sát sự phụ thuộc quãng chạy của hạt beta vào năng lượng trong những môi trường khác nhau cho thấy: khi năng lượng mang của hạt càng cao thì quãng chạy càng lớn, ngược lại nếu vật liệu có mật độ khối lượng càng cao thì quãng chạy càng nhỏ. Quãng chạy của hạt beta phát ra từ đồng vị ^{14}C trong dung dịch đo cũng rất nhỏ, do

đó cần có những giải pháp khắc phục khả năng lan truyền rất ngắn của hạt beta trong môi trường tạo detector nhấp nháy lỏng

1.3.2.4. Biến đổi photon thành xung điện

Trong sự tương tác giữa bức xạ hạt nhân với các chất phát sáng, các photon sẽ được hình thành. Năng lượng photon chủ yếu nằm trong vùng tử ngoại, trong dải phổ điện từ cũng có nhưng rất thấp. Sau đó, để xác định lượng photon phát ra một cách hiệu quả, chúng ta cần sử dụng ống nhân quang điện để chuyển các xung sáng thành tín hiệu điện và khuếch đại chúng lên.

1.4 Những vấn đề quan tâm nghiên cứu của luận văn

Những vấn đề quan tâm nghiên cứu của luận văn sẽ bao gồm:

- Tìm hiểu những cơ sở khoa học của phương pháp.
- Nghiên cứu thực nghiệm đo hoạt độ phóng xạ của ^{14}C trong mẫu địa chất, gồm:
 - + Lựa chọn mẫu, gia công xử lý tẩy tạp nhiễm mẫu đo.
 - + Chế tạo detector nhấp nháy lỏng và xây dựng cấu hình phép đo hoạt độ carbon phóng xạ trên hệ đo Tri-carb 2770TR/SL.
 - + Xử lý số liệu đo, đánh giá kết quả đo.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

1.5 Quy trình phân tích hàm lượng trong mẫu môi trường sử dụng hệ đo Tri-carb 2770TR/SL

Đưa Sơ đồ quy trình đo hàm lượng ^{14}C mẫu địa chất sử dụng hệ đo nhấp nháy lỏng Tri-carb 2770TR/SL

1.5.1 Thu thập mẫu

mẫu dùng cho phân tích thường có nhiều dạng vật liệu khác nhau như: than hóa, gỗ, vỏ sò ốc, xương răng động vật... ở các thời kì khác nhau.

1.5.2 Phân loại và làm sạch mẫu

Mẫu vật thu thập ngoài hiện trường thường lẫn nhiều tạp chất khác nhau gây ảnh hưởng đến quá trình đo, thậm chí nếu không loại bỏ hết các tạp nhiễm có thể

dẫn tới sai lệch kết quả đo, vì vậy cần phải tiến hành xử lý mẫu để loại bỏ hết các tạp nhiễm đó.

2.1.2.1. Các loại tạp nhiễm có thể có trong mẫu nghiên cứu

Đối với mẫu than hóa: Than hóa là sản phẩm của quá trình đốt cháy gỗ không hoàn toàn. Tạp nhiễm đối với mẫu này chia ra làm hai loại:

- Tạp nhiễm đã xâm nhập vào gỗ trước khi bị đốt cháy.
- Tạp nhiễm xâm nhập vào mẫu do sự hấp thụ các sản phẩm hữu cơ dễ hòa tan hay các loại bùn đất từ môi trường vào mẫu.

2.1.2.2. Các tạp nhiễm trong quá trình bảo quản mẫu nghiên cứu

Các tạp nhiễm do dùng các vật liệu bao gói không đúng cách: Yêu cầu kỹ thuật về vật liệu dùng để bao gói mẫu vật cần đo là phải đảm bảo hạn chế sự xâm nhập của các nguyên tử carbon có trong các bao gói sang mẫu phẩm.

2.1.2.3. Tẩy tạp nhiễm trong mẫu

Tẩy tạp nhiễm trong mẫu gỗ và than hóa: tạp nhiễm trong mẫu gỗ thường được loại bỏ theo năm bước cơ bản sau:

- + Đầu tiên rửa sạch rồi tẩy mẫu bằng nước trung tính (nước cất).
- + Tẩy mẫu bằng dung dịch axit (thường là HCl 1%) để ở nhiệt độ 80⁰C trong vòng 24 giờ để loại bỏ những thành phần có tính kiềm, sau đó tiếp tục rửa sạch axit bám trên mẫu bằng nước trung tính.
- + Tẩy mẫu bằng dung dịch kiềm (thường là NaOH 1%), rửa sạch kiềm bằng nước trung tính.
- + Tiếp tục tẩy lại bằng dung dịch axit HCl 1%.
- + Làm sạch mẫu bằng nước trung tính.

Người ta gọi tắt phương pháp xử lý này là A.A.A (Axit – Akali – Axit), thời gian xử lý (ngâm hóa chất) là 24 giờ mỗi lần, nhiệt độ xử lý là 80⁰C, lượng dung dịch thu được gấp 10 lần mẫu.

1.5.3 Làm giàu mẫu bằng kỹ thuật benzen hóa

Mẫu sẽ được làm giàu dưới dạng hợp chất benzen (C_6H_6), theo đó ^{14}C được đưa về dưới dạng benzen là do:

- + Benzen được tổng hợp tương đối dễ, có khả năng hòa tan mạnh các chất hữu cơ thành thể thống nhất.
- + Benzen có tỉ lệ carbon cao nhất trong các hợp chất hữu cơ, hàm lượng carbon chiếm hơn 92,31%.
- + Benzen là chất không màu có độ tinh khiết cao.
- + Benzen là hợp chất phù hợp với phương pháp đo nhấp nháy lỏng

2.1.3.1. Tạo khí CO_2

Thông thường có hai phương pháp cơ bản để tạo khí CO_2 :

*Phương pháp đốt

Thông thường có hai phương pháp cơ bản để tạo khí CO_2 :

*Phương pháp đốt

*Phương pháp axit hóa

2.1.3.2. Quá trình carbide hóa tạo thành Li_2C_2

Từ lượng khí CO_2 thu thập được trong quá trình tạo khí, theo đồ thị xác định lượng kim loại lithium (Li) cần thiết để sử dụng trong phản ứng, sao cho phản ứng xảy ra vừa đủ (Hình 2.10). Các miếng lithium kim loại dạng thanh sẽ được cắt ra và cho vào trong bình phản ứng bằng thép trong hệ thống tổng hợp.

2.1.3.3. Tạo axetylen

Phản ứng tạo ra liticacbit (Li_2C_2) xảy ra hoàn toàn sau khi đã ủ trong 2 giờ. Lượng liticacbit được tạo ra có dạng chất rắn nằm ở đáy bình phản ứng. Đặt nhiệt độ lò ủ ở nhiệt độ phòng, hút khí tạo chân không trong bình phản ứng, sau đó cho phun dần nước vào bình phản ứng, nước nguyên chất được phun vào trong bình dưới dạng tia từ trên xuống.

2.1.3.4. Tạo benzen

Trên hệ thống này, benzen sẽ được tạo thành theo cách trime hóa axetylen (C_2H_2) trong điều kiện nhiệt độ và chất xúc tác phù hợp (chất xúc tác sorbead),

2.2 Gia công chế tạo detector nhập nháy lỏng cho hệ Tri-carb 2770TR/SL

Gia công chế tạo detector nhập nháy lỏng cho hệ Tri-carb 2770TR/SL bằng cách đem cân chính xác lượng mẫu benzen thu được và đảm bảo rằng sai số của phép đo này đạt $\pm 0,0001\text{g}$, mục đích là không để cho sai số đo khối lượng ảnh hưởng kết quả đo đồng vị carbon phóng xạ.

2.3 Đo hoạt độ phóng xạ beta trên máy đo Tri-carb 2770TR/SL

Lấy 3ml benzen mẫu đo trộn cùng với 0,5ml cocktail và đưa vào trong hộp đựng mẫu giống như mẫu chuẩn, sau đó đưa mẫu vào khay đo của hệ đo nhập nháy lỏng phòng thấp Tri-carb 2770TR/SL. Trong trường hợp lượng benzen thu được chưa đủ hơn 3ml thì cần phải bổ sung thêm Dead benzen vào mẫu đo (Dead benzen là dung dịch sạch không có carbon phóng xạ nên không ảnh hưởng đến kết quả đo sau này). Tất cả lượng dung dịch trên được đựng trong bình Vial chuyên dụng làm bằng vật liệu có hoạt độ phóng xạ thấp.

2.4 Thực nghiệm xác định hàm lượng đồng vị ^{14}C trong một số mẫu vật

Dựa vào các quy trình nghiên cứu trên, tác giả luận văn đã tiến hành thực nghiệm phân tích một số mẫu địa chất bằng phương pháp đo đồng vị ^{14}C trên hệ đo nhập nháy lỏng Tri-carb 2770TR/SL tại phòng thí nghiệm xác định niên đại Viện khảo cổ - Viện Khoa học Xã hội Việt Nam.

2.4.1 Thu thập mẫu

Dưới đây là hình ảnh của một số mẫu được thu thập để xác định hàm lượng phóng xạ của ^{14}C

2.4.2 Làm sạch mẫu bằng xử lý hóa học

Mẫu sau khi được lấy ngoài thực địa về được đem rửa để loại bỏ bùn, đất đá, rác lẫn theo bằng nước sạch.

2.4.3 Làm giàu mẫu bằng tổng hợp benzen

2.4.3.1. Tạo khí CO_2

Như đã trình bày ở trên, có hai phương pháp chính để thu được khí CO_2 từ các mẫu địa chất, đó là:

- Phương pháp đốt mẫu trong buồng đốt với khí ôxy tinh khiết.
- Phương pháp axit hóa mẫu bằng axit H_3PO_4 .

Chi tiết các bước tiến hành thu khí CO_2 từ mẫu địa chất theo phương pháp axit hóa được trình bày dưới đây.

- Lấy khoảng 30g mẫu vỏ sò ốc đã sấy khô và giã thành bột mịn, cỡ 0,1mm là thích hợp.

2.4.3.2. Carbide lithium

Sau khi thu được khí CO_2 , trên cơ sở áp lực khí trong hai bình chứa, theo đồ thị về sự phụ thuộc giữa Li và áp suất khí CO_2 lấy một lượng lithium kim loại dạng thanh thích hợp và cắt thành đoạn 1,5cm đến 2cm cho vào bình phản ứng bằng thép. Các thao tác được tiến hành nhanh để tránh sự ôxi hóa của Li khi tiếp xúc với không khí.

2.4.3.3. Thủy phân carbide thu axetylen

Quá trình carbide lithium đã hoàn thành và chất xúc tác đã được ủ qua đêm. Sáng hôm sau hạ nhiệt độ lò 4 xuống $100^{\circ}C$ (vẫn giữ chất xúc tác trong lò) trước khi thủy phân, tiến hành một số công việc sau

2.4.3.4. Tổng hợp benzen

2.4.3.5. Lấy benzen

2.4.4 Tạo mẫu đo

2.4.5 Đo mẫu trên hệ đo nhấp nháy lỏng Tri-carb 2770TR/SL

2.4.5.1. Giới thiệu máy Tri-carb 2770TR/SL

Thiết bị đo sử dụng cho việc phân tích nhấp nháy lỏng là máy Tri-carb 2770TR/SL,

2.4.5.2. Đo mẫu trên hệ đo nhấp nháy lỏng Tri-carb 2770TR/SL

Khi tiến hành đo mẫu ta sắp xếp các mẫu xen kẽ với nhau cùng với mẫu chuẩn nhằm kiểm soát được sự thăng giáng khi tiến hành đo.

Chương 3 - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Sai số trong phép đo phóng xạ hoạt độ nhỏ

3.1.1 Số đếm trung bình và sai số của phép đo

3.1.1.1. Số đếm trung bình

Số đếm trung bình của phép đo được tính theo công thức sau:

$$\bar{N} = \frac{\sum_{i=1}^k N_i}{k}$$

3.1.1.2. Sai số của phép đo

Trong phép đo phóng xạ hoạt độ nhỏ, khi xác định tốc độ đếm do nguồn gây ra có 2 yếu tố chủ yếu gây ra sai số của phép đo cần quan tâm

3.1.2 Sai số đo hiệu dụng tốc độ đếm

3.1.3 Đánh giá độ nhạy phép đo

3.1.3.1 Quy tắc $3\sqrt{N_\phi}$

Để xác định hoạt độ phóng xạ của một nguồn trong thực nghiệm cần phải xác định tốc độ đếm do nguồn gây ra. Tốc độ đếm do nguồn gây nên được xác định qua hai phép đo: phép đo phòng và phép đo nguồn

3.1.3.2. Độ nhạy của phép đo

Theo quy tắc, độ nhạy trên thiết bị đo trên mẫu chuẩn OX_1 hoạt độ 19,36dpm/g và mẫu phòng

3.2 Xác định hoạt độ carbon phóng xạ trong mẫu

Từ những số liệu thu được ta tiến hành tính toán xác định hoạt độ phóng xạ của các mẫu dựa trên mẫu chuẩn với điều kiện mẫu chuẩn và mẫu cần xác định phải đo trong cùng điều kiện như nhau.

3.3 Biến thiên của hàm lượng đồng vị ^{14}C theo thời gian

3.4. So sánh với một số nghiên cứu khác

Trong khoảng vài chục năm gần đây, biến đổi khí hậu đã ảnh hưởng nghiêm trọng đến mọi quốc gia trên toàn cầu, gây ra những hậu quả nặng nề, chính vì vậy

mà đề tài nghiên cứu về biến đổi khí hậu thu hút được rất nhiều sự quan tâm và nghiên cứu của các nhà khoa học của các quốc gia trên thế giới.

KẾT LUẬN

Luận văn đã đạt được những mục tiêu đề ra đó là đo hàm lượng carbon phóng xạ trong các mẫu sinh vật bằng detector nhấp nháy lỏng. Trong quá trình thực hiện, tác giả luận văn đã tiến hành nghiên cứu tìm hiểu về lý thuyết của phương pháp cũng như đã trực tiếp thực hiện các thí nghiệm đo tại Phòng Thí nghiệm xác định niên đại của Viện Khảo cổ học – Viện Khoa học Xã hội Việt Nam. Luận văn đã đạt được những thành công nhất định với những kết quả chính là:

1. Tiến hành nghiên cứu tìm hiểu các vấn đề lý thuyết về sự hình thành của đồng vị ^{14}C trong tự nhiên, biến thiên hàm lượng đồng vị ^{14}C theo thời gian và phương pháp đo hàm lượng đồng vị ^{14}C bằng detector nhấp nháy lỏng.

2. Tiến hành làm quen và tìm hiểu quy trình: xử lý mẫu, chế tạo detector, đo hàm lượng ^{14}C trên hệ đo nhấp nháy lỏng Tri-carb 2770TR/SL tại phòng thí nghiệm Viện Khảo cổ học – Viện Khoa học Xã hội Việt Nam.

3. Thực hiện đo hàm lượng ^{14}C cho 3 mẫu gồm: mẫu gỗ M173; mẫu gỗ M176-1; mẫu vỏ nhuyễn thể M177. Tiến hành xử lý số liệu và kết hợp với sưu tầm các kết quả nghiên cứu khác để biểu diễn được sự thăng giáng đồng vị ^{14}C trong sinh quyển ở Việt Nam từ khoảng đầu công nguyên trở trở lại đây. Từ đó, đã có thể phần nào xác định được biến động của cổ khí hậu ở Việt Nam trong quãng thời gian đó..

Phương pháp xác định hàm lượng ^{14}C để dự đoán biến động của khí hậu ở Việt Nam chỉ góp một phần nhỏ bổ trợ kết quả cùng các phương pháp khác vẽ lên bản đồ hoàn chỉnh hơn về biến đổi khí hậu ở Việt Nam. Tuy nhiên, trong thời gian có hạn nên tác giả luận văn vẫn chưa nghiên cứu được sâu sắc, đề tài này vẫn cần được nghiên cứu tiếp.