



**TURUN  
YLIOPISTO**

Matemaattis-luonnontieteellinen  
tiedekunta

# **Katsaus fossiilien kovien osien iänmäärittämismenetelmiin**

Heta Varis

Geologia  
LuK-tutkielma  
Laajuus: 7 op

28.4.2024

Turku

Turun yliopiston laatu järjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu  
Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

LuK-tutkielma

**Pääaine:** Geologia

**Tekijä(t):** Heta Varis

**Otsikko:** Katsaus fossiilien kovien osien iänmäärittämismenetelmiin

**Ohjaaja(t):** Teemu Vehkamäki

**Sivumäärä:** 30 sivua

**Päivämäärä:** 28.4.2024

---

Fossiilien iän määrittäminen on tärkeä tutkimusmetodi tutkittaessa maapallon historiaa, kuten laattatektoniikan aiheuttamia litosfäärilaattojen liikkeitä sekä ilmaston ja eliökunnan kehittymistä. Tämä tutkimus esittelee fossiilien koviin osiin soveltuvia iänmäärittämismenetelmiä ja sitä, kuinka ne soveltuvat eri ikäisten fossiilien ajoitukseen. Iän määrittäminen jaetaan absoluuttiseen ja suhteelliseen iän määrittämiseen, ja tässä tutkimuksessa käsitellään absoluuttisia iänmäärittämismenetelmiä.

Tämä tutkimus käsittelee fossiileille soveltuvia radiometrisiä ajoitusmenetelmiä, jotka ovat radiohiili-, uraani-lyijy- ja kalium-argon-menetelmät sekä näiden lisäksi kaksi muuta ajoitusmenetelmää, luminesenssijaoitusmenetelmät sekä AAR-menetelmä.

Radiometriset ajoitusmenetelmät perustuvat näytteen radioaktiivisuuden ja hajoamisen tutkimiseen. Erilaiset radiometriset menetelmät sopivat eri ikäisille fossiileille riippuen näytteen koostumuksesta ja tutkittavan alkuaineen puoliintumisajasta.

Radiohiilimenetelmä perustuu hiilen isotoopin C-14 radioaktiiviseen hajoamiseen. Kyseinen isotooppi päätyy fotosynteesin ja ravintoketjujen kautta organismeihin. Organismien kuollessa radiohiilen kerääntyminen pysähtyy. Radiohiilen puoliintumisaika on noin 4700 vuotta. Radiohiilijaoitus soveltuu suhteellisen nuoriin näytteisiin, maksimissaan 55 000 vuoden ikäisiin fossiileihin.

Uraani-lyijy-ajointus eli U-Pb-ajointus on yksi tunnetuimpia radiometrisiä iänmäärittämismenetelmiä geologiassa. U-Pb-ajointusmenetelmä soveltuu miljoonasta 4,5 miljardin vuoden ikäisiin näytteisiin. Menetelmässä käytetään tavallisimmin zirkonia, monatsiittiä tai titaania, joista mitataan uraanin ja radiogeenisen lyijyn pitoisuudet.

Kalium-argon-ajointus eli K-Ar-ajointus on menetelmä, jossa tutkitaan kaliumin ja argonin pitoisuuksia. Menetelmää käytetään mm. savikiviin, kiilteisiin, evaporiitteihin ja vulkaanisesta purkauksesta syntyneisiin kiviin, jotka sisältävät kaliumia. Tämä iänmäärittämismenetelmä soveltuu yli 100 000 vuotta vanhoihin näytteisiin.

Helium-ajointusmenetelmä perustuu alfahajoamisen seurauksena syntyvän heliumin määrän mittaamiseen. Hajoamissarjojen, kuten uraani-238, uraani-235 ja torium-232, lähtöaineet ovat kaikki alfahajoavia ja tuottavat heliumia. Jalokaasu helium sulkeutuu kallioperään mineraalien ja fossiilien sisään.

Luminesenssijaoitusmenetelmät ovat menetelmiä, joiden perusteella voidaan selvittää, kuinka kauan aikaa sitten näyte altistui auringon valolle tai lämmölle. Menetelmä soveltuu muutamasta vuodesta miljoonaan vuoteen ja sitä käytetään usein kvartseille ja maasälville.

Aminohappojaoitusmenetelmässä (engl. Amino Acid Racemization, AAR) tutkitaan aminohappomolekyylien muutoksia niiden muodostumisesta suhteessa kuluneeseen aikaan organismien kuoleman jälkeen. AAR-menetelmä soveltuu enimmillään noin 200 000 vuotta vanhoihin näytteisiin.

EPR-spektroskopiaa käytetään sedimenttikerrosten ja fossiilien iän määrittämiseen yhdessä uraanisarjojen kanssa. Menetelmä toimii tuhannesta vuodesta kolmen miljoonan vuoden ikäisiin näytteisiin, erityisesti uraania sisältäviin materiaaleihin. EPR-ajointus perustuu luonnollisen säteilyn aiheuttamiin paramagneettisten häiriöiden tutkimiseen.

---

**Avainsanat:** fossiili, iänmäärittämismenetelmät, paleontologia

# Sisällys

<b>1</b>	<b>Johdanto</b> .....	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Atomin rakenne ja radiometriset ajoitusmenetelmät</b> .....	<b>5</b>
2.1	Radiometristen ajoitusmenetelmien esittely .....	8
2.2	Radiohiiliajoitusmenetelmä .....	9
2.3	Uraani-lyijy-ajoitusmenetelmä.....	11
2.4	Kalium-argon-ajoitusmenetelmä .....	13
2.5	Helium-ajoitusmenetelmä .....	13
<b>3</b>	<b>Muut soveltuvat ajoitusmenetelmät</b> .....	<b>16</b>
3.1	<b>Luminesenssiajoitusmenetelmät</b> .....	<b>16</b>
3.1.1	Termoluminesenssi .....	18
3.1.2	Optisesti stimuloitu luminesenssi.....	19
3.1.3	Infrapuna-stimuloitu luminesenssi .....	20
3.2	<b>Aminohappoajoitusmenetelmä</b> .....	<b>20</b>
3.3	<b>EPR-spektroskopia</b> .....	<b>23</b>
	<b>Kiitokset</b> .....	<b>26</b>
	<b>Lähteet</b> .....	<b>27</b>
	<b>Nettilähteet</b> .....	<b>30</b>

# 1 Johdanto

Tässä tutkimuksessa käsitellään erilaisia fossiilien iänmäärittämenetelmiä ja niiden soveltamista fossiilien koviin osiin, kuten luihin, kuoriin ja hampaisiin. Fossiili määritellään vähintään 10 000 vuotta vanhaksi eliön kivettyneeksi jäänteeksi (Vermeij et al. 2004). Fossiili voi olla siis joko kivettynyt eliö tai eliön jättämä painauma. Fossiilitallentuma (engl. fossil record) kertyy yleensä eliöiden kovista osista. Yleisimmin fossiilitallentumassa parhaiten säilyvät mm. simpukoiden kuoret, jotka ovat esimerkiksi mineralisoituneet kalsiitiksi tai aragoniitiksi (Falini et al. 1996). Pehmeät eliöt, kuten sienet, eivät kestä fossilisoitumista (Schopf 1975). Fossiilien iän määrittäminen on tärkeä osa geologista tutkimusta, koska se antaa tietoa maapallon historiasta, kuten litosfäärilaattojen liikkeistä sekä ilmaston ja eliökunnan kehittymisestä. Fossiilin iän määrittäminen auttaa siis geologisen aikaskaalan rakentamisessa (Matsubara et al. 2014).

Fossiilin ikää voidaan määrittää suhteellisesti tai absoluuttisesti (Press 2004). Fossiilin suhteellinen ikä voidaan arvioida esimerkiksi sen mukaan, missä kohtaa sedimenttikerroksia kyseinen fossiili sijaitsee tai arvioimalla fossiilin sijaintia suhteessa muihin ympärillä oleviin fossiileihin. Fossiilin suhteellinen ikä saadaan siis havainnoimalla kyseistä fossiilia suhteessa muuhun ympäröivään materiaaliin (Press 2004). Joitain erityisen merkittäviä fossiileja kutsutaan indeksifossiileiksi. Ne ovat eliöitä, jotka ovat eläneet suhteellisen lyhyenä ajanjaksona, mutta olleet maantieteellisesti laajalle levinneitä (O'Brien et al. 1999). Tällaiset fossiilit ovat merkittävässä roolissa suhteellisessa iänmäärittäyksessä sekä fossiileja sisältävän kerrostuman maantieteellisen sijainnin määrittämisessä (O'Brien et al. 1999). Tyypillisiä indeksifossiileja ovat mm. kuvassa 1 näkyvät ammoniitit, sekä trilobiitit (O'Brien et al. 1999).



Kuva 1. Holzmadenista, Saksasta, löydetty jurakautinen ammoniittifossiili. Kuva: Heta Varis.

Fossiilien absoluuttinen ikä voidaan määrittää käyttämällä useita eri iänmäärittämenetelmiä, jotka perustuvat tyypillisesti eri alkuaineiden radioaktiiviseen hajoamiseen. Erilaiset menetelmät sopivat eri-ikäisille fossiileille, ja menetelmän valintaan vaikuttaa mm. radioaktiivisen alkuaineen puoliintumisaika. Jos fossiili on iältään alle 50 000 vuotta vanha, sen ikä voidaan ajoittaa hiilen isotooppien puoliintumiseen perustuvalla radiohiilimenetelmällä. Miljoonia vuosia vanhojen fossiilien kohdalla absoluuttinen ajoittaminen täytyy suorittaa toisilla radiometrisillä ajoitusmenetelmillä. Vanhojen fossiilien iänmäärittäksessä käytettyjä radioaktiivisia iänmäärittämenetelmiä ovat muun muassa kalium-argon-menetelmä ja uraani-lyijy-menetelmä. Näiden menetelmien avulla on mahdollista määrittää hyvinkin vanhojen fossiilien ikä esimerkiksi miljardeja vuosia vanhoja stromatoliitteja. (kuva 2).

Käytettävästä ikämäärittämenetelmästä riippumatta, alkaa työ fossiilin ajoittamiseksi aina näytteenotolla (Preusser et al. 2008). Luotettavien tutkimustulosten kannalta on välttämätöntä kerätä yksityiskohtaista tietoa paitsi näytteen sisältävästä kerroksesta, myös näytettä ympäröivistä kivistä ja kerrostumista (Preusser et al. 2008). Fossiilinäytettä kerätessä huomioon otetaan muun muassa sedimenttikerrostumien ympäristö ja kerrosten päällekkäisyydet, näytteen syvyys, sedimentoitumisprosessin häiriöt sekä hydrologiset olosuhteet (Preusser et al. 2008).



Kuva 2. Tällä hetkellä vanhimmat tunnetut eliöfossiilit ovat Luoteis-Grönlannista löydetyt 3,7 miljardia vuotta vanhat jäännökset muinaisesta stromatoliittibakteerista Stromatoliitit ovat muodostumia, joka syntyy sedimentin tai kalkin kerääntyessä syanobakteeriyhdyskuntiin. Stromatoliittifossiileja löydetään tavallisesti prekambrikautisista kivikerrostumista. Kuva: Nutman et al. 2019.

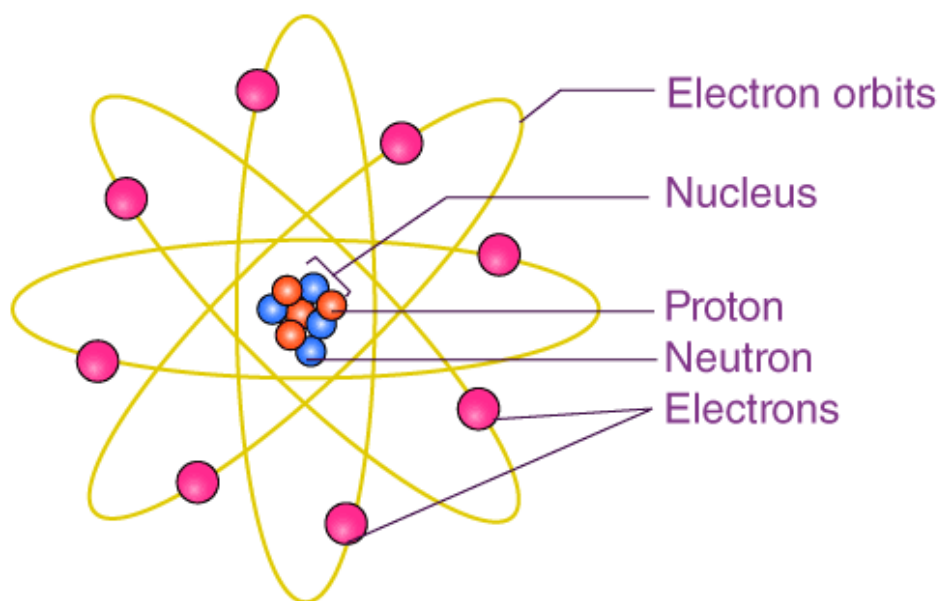
## 2 Atomin rakenne ja radiometriset ajoitusmenetelmät

Kaikki aine koostuu atomeista. Atomi on pieni hiukkanen, jota ei voi nähdä optisella mikroskoopilla. Atomia pienemmät rakennneosat ovat protonit, neutronit ja elektronit, joista atomi koostuu (kuva 4). Atomi voi koostua yhdestä tai useammasta protonista ja yhdestä tai useammasta neutronista, jotka muodostavat atomin ytimen (Pullman 2001). Elektronit taas kiertävät atomin ydintä eri energiatasoilla elektronipilvessä, joita kutsutaan orbitaaleiksi (Pullman 2001). Protoneilla on positiivinen sähkövaraus ja elektroneilla negatiivinen sähkövaraus. Neutroneilla ei ole sähkövarausta (Pullman 2001).

Atomi on sähköisesti neutraali, mikä tarkoittaa sitä, että sen positiivinen varaus eli protonien määrä on yhtä suuri kuin sen negatiivinen varaus eli elektronien määrä (Pullman 2001). Atomeja on erilaisia ja niiden ominaisuudet määräytyvät niiden atomirakenteen ja elektronien järjestyksen perusteella (Pullman 2001). Atomit voivat muodostaa molekyylejä liittymällä yhteen (Pullman 2001). Esimerkiksi kun kaksi atomia liittyy yhteen, syntyy kaksiatominen molekyyli (Pullman 2001).

Alkuaineen isotoopit ovat atomityyppejä, joilla on edelleen alkuaineen oma määrä protoneja atomin ytimessä, mutta neutronien määrä vaihtelee (Kamal 2014). Saman alkuaineen eri isotooppien kemialliset ominaisuudet ovat samat, mutta ne voivat erota massaltaan, radioaktiivisuudeltaan ja stabiilisuudeltaan (Kamal 2014).

Esimerkiksi hiilellä on kolme isotooppia: hiili-12, hiili-13 ja hiili-14 (Dickin 2018). Hiili-12 isotoopin ydin koostuu kuudesta protonista ja kuudesta neutronista, hiili-13 isotooppi taas koostuu kuudesta protonista ja seitsemästä neutronista (Dickin 2018). Hiili-14 puolestaan sisältää kuusi protonia ja kahdeksan neutronia, ja se on radioaktiivinen hiilen isotooppi (Dickin 2018).



### The Structure of Atom

Kuva 4. Atomin rakenne koostuu ytimestä, johon kuuluvat protonit ja neutronit sekä orbitaalilla kiertävistä elektroneista. Kuva: Byjus.

Radiometriset iänmääritysmenetelmät perustuvat alkuaineiden radioaktiivisen ominaisuuksien mittaamiseen. Radioaktiivisuus tarkoittaa atomin ytimen kykyä hajota spontaanisti (L'Annunziata 2012). Radioaktiivinen hajoaminen tapahtuu, kun atomin ydin on epästabiilissa tilassa, joka voi johtua liiallisesta atomin energiasta tai epätasapainoisesta neutronin ja protonien määrästä ytimessä (L'Annunziata 2012). Kun ydin hajoaa, se vapauttaa energiaa säteilynä (L'Annunziata 2012). Taulukossa 1 esitetään fossiilien ikämäärityksissä käytettävien yleisimpien nuklidien radioaktiivisen hajoamisen hajoamistapoja sekä puoliintumisaikoja.

Taulukko 1. Eräiden nuklidien hajoamistavat sekä puoliintumisaajat (Seppänen et al. 2016).

Nuklidi	Hajoamistapa	Puoliintumisaika
C 14	$\beta$	5730 a
K 40	$\beta$	1,25 mrd
U 235	$\alpha$	703,8 mrd
U 238	$\alpha$	4,468 mrd
Th 232	$\alpha$	14,05 mrd



Radioaktiiviset isotoopit hajoavat eri tavoilla ja eri nopeuksilla (L'Annunziata 2012). Radioaktiivinen puoliintumisaika tarkoittaa sitä aikaa, jossa puolet alkuperäisestä radioaktiivisesta aineesta on hajonnut ja muuttunut toiseksi alkuaineeksi (L'Annunziata 2012, kuva 3). Kun alkuaineen radioaktiivinen puoliintumisaika tunnetaan, voidaan arvioida sitä, kuinka nopeasti tietty radioaktiivinen aine hajoaa tai kuinka stabiili se on (L'Annunziata 2012, kaava 1). Puoliintumisaika vaihtelee suuresti riippuen radioaktiivisesta aineesta. Radioaktiivisia isotooppeja ovat esimerkiksi hiili-14, uraani-238 ja kalium-40.

Radiometrisen ajoituksen perustana oleva radioaktiivinen hajoaminen voidaan esittää yhtälöllä (1), (Seppänen et al. 2016):

$$N(t) = N(0) \times e^{-\lambda t} \quad (1)$$

missä:

$N(t)$  on jäljellä olevien ydinten lukumäärä ajan hetkellä  $t$

$N(0)$  on ytimien alkuperäinen lukumäärä ajanhetkellä  $t=0$

$\lambda$  on hajoamisvakio, joka vaihtelee eri nuklideilla.

esimerkkilasku käyttäen radiohiiltä kun:

$N(0)$  on 100

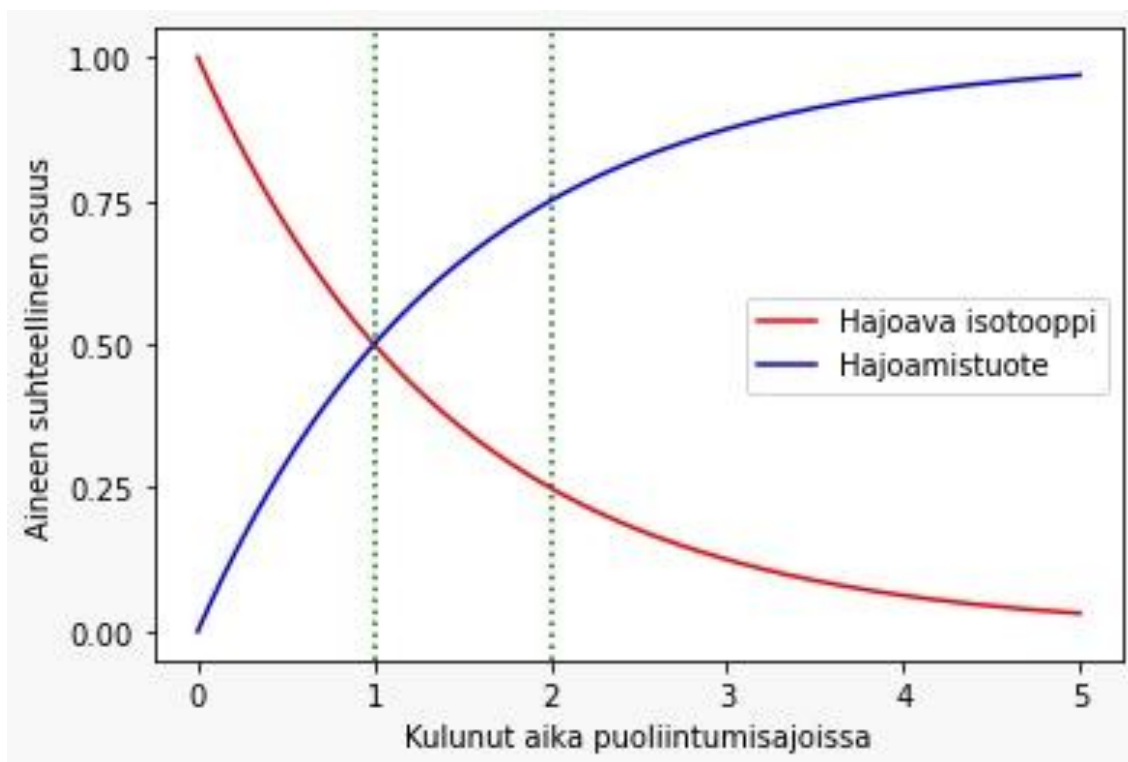
$\lambda$  on 0,000121

$t$  on 5730 vuotta

$$N(t) = 100 \times e^{-0,000121 \times 5730}$$

$$N(t) = 49,9909 \dots$$

$$N(t) \approx 50,0$$



Kuva 3. Hajoavan isotoopin ja hajoamistuotteiden määrien muutokset puoliintumisaikojen edetessä. Esimerkiksi hiili-14 isotoopin puoliintumisaika on noin 5730 vuotta. Tämä tarkoittaa, että 5730 vuoden kuluttua hiili-14 isotoopin alkuperäisestä määrästä on jäljellä vain puolet, ja toinen puoli on hajonnut typen-14 isotoopiksi. Kuvassa hajoava isotooppi (engl. parent isotope) on C-14 ja hajoamistuote (engl. daughter isotope) on N-14. Kuva: Dickin 2018.

## 2.1 Radiometrinen ajoitusmenetelmien esittely

Radiometriset ajoitusmenetelmät soveltuvat monen ikäisiin näytteisiin ja kattavat aikaskaalan sadoista vuosista miljardeihin vuosiin (Olsson 1986). Oikean radiometrisen ajoitusmenetelmän valitsemiseen vaikuttavat kohteen sisältävä radioaktiivinen aine ja sen puoliintumisaika (Olsson 1986). Radioaktiiviset epäpuhtaudet ovat päässeet fossiilinäytteisiin niiden mineralisoituessa (Olsson 1986). Tunnetuimpia radiometrisiä ajoitusmenetelmiä ovat radiohiiliajoitus, K-Ar-ajoitus ja U-Pb-ajoitus, joita voidaan soveltaa fossiileihin (Rasmussen 2005).

Iältään vanhojen fossiilien ajoittamiseen käytetään usein uraani-lyijy- ja kalium-argonmenetelmiä (Bowman 1990). Esimerkiksi uraani-235:n puoliintumisaika on 700 miljoonaa vuotta ja kalium-40:n puoliintumisaika 1,3 miljardia vuotta (Bowman 1990). Arvioidessa vanhojen fossiilien ikää tutkijat yleensä ajoittavat sen magmakiven iän, johon fossiilit ovat hautautuneet, tai joka leikkaa fossiilin sisältävän kivikerroksen (Bowman 1990). Toisin sanoen fossiilin absoluuttinen ikä voidaan määrittää joko fossiilin tai fossiilia ympäröivän kiven mukaan (Bowman 1990). Jos fossiili on sulkeutunut magmakiveen, on se helpompi ajoittaa

kuin esimerkiksi metamorfiseen kiveen sulkeutunut fossiili, koska metamorfoosi ja diageneettiset mineraalit vaikeuttavat iänmäärittystä (Rasmussen 2005).

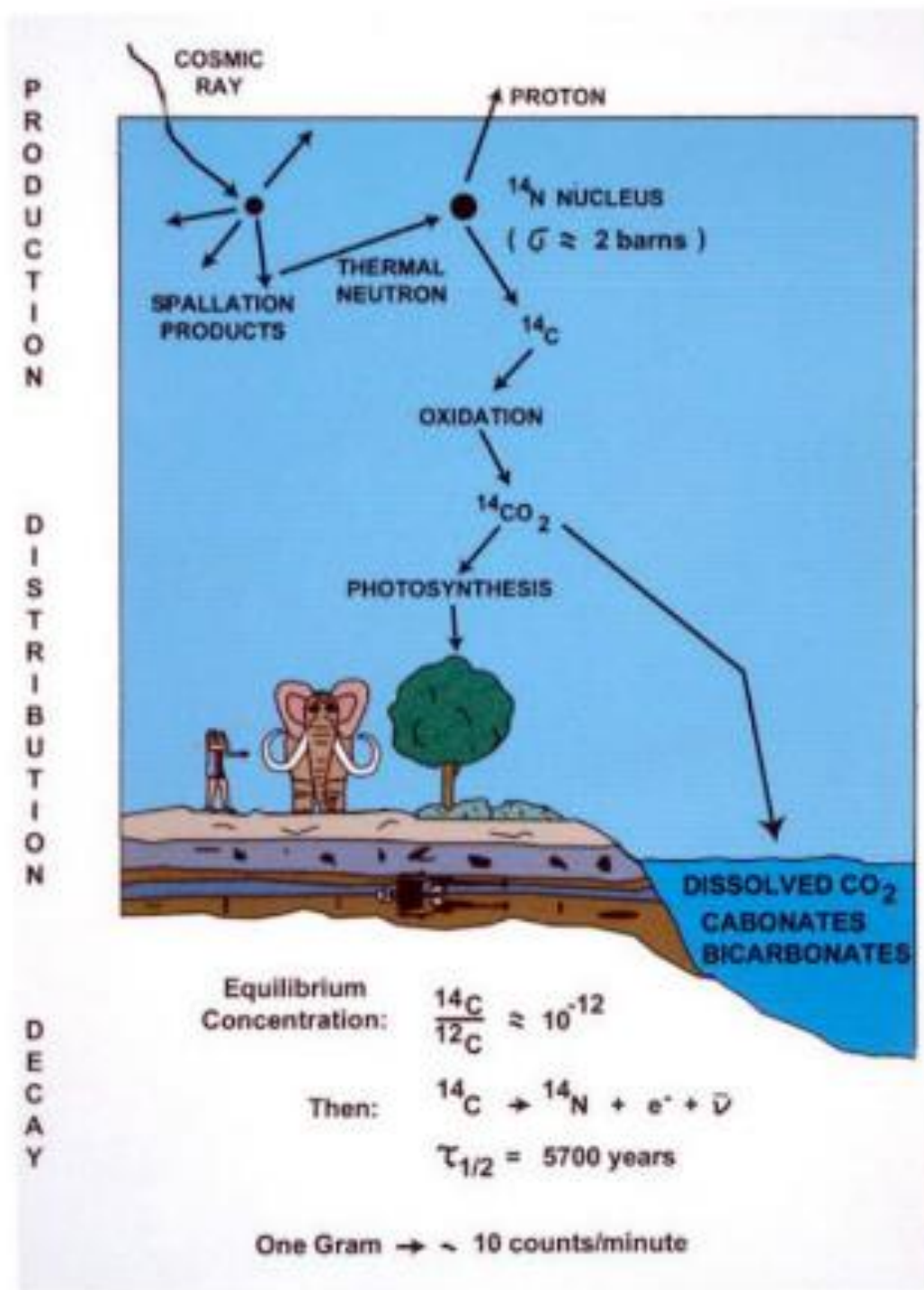
## 2.2 Radiohiiliajoitusmenetelmä

Yksi käytetyimmistä radiometrisistä ajoitusmenetelmistä on radiohiiliajoitus, joka sopii erityisesti orgaanista alkuperää oleville näytteille, kuten fossiileille (Olsson 1986). Radiohiiliajoitusmenetelmä perustuu näytteen sisältämän hiilen isotooppisuhteen mittaamiseen (Olsson 1986). Radiohiili on hiilen radioaktiivinen isotooppi, joka tunnetaan myös nimillä C-14 tai hiili-14 (Dickin 2018). Radiohiili on yksi hiilen kolmesta luonnossa esiintyvistä isotoopista: kaksi muuta ovat hiili-12 ja hiili-13, jotka ovat stabiileja eivätkä hajoa radioaktiivisesti (Dickin 2018). Radiohiilen puoliintumisaika on noin 5700 vuotta (Olsson 1986). Radiohiilen suhteellisen lyhyt puoliintumisaika rajoittaa iänmäärittämiselle katon 50 000 vuoteen, sillä sitä vanhemmilla fossiileilla jäljellä oleva hiili-14 määrä on niin vähäinen, että sen havaitseminen ja mittaaminen on vaikeaa eikä tulos ole enää tarkka ja luotettava (Olsson 1986). Myös pidemmällä aikavälillä on suurempi riski, että näyte voi vääristyä altistuessaan ympäristön vaikutuksille (Olsson 1986). Eliön kuolemasta kulunut aika voidaan määrittää fossiilin radiohiilipitoisuutta mittaamalla, jolloin hyödynnetään radiohiilen isotoopin tunnettua puoliintumisaikaa (Heijdas 2008).

Radiohiilen luonnollinen muodostuminen tapahtuu ilmakehässä kosmisen säteilyn vaikuttaessa ilmakehän hiukkasiin (Kuva 5). Sitä muodostuu ilmakehän yläosissa, noin 9–15 kilometrin korkeudessa, kun kosmisen säteilyn hiukkaset törmäävät ilmakehän tyypin isotooppiin N-14 ja muuntavat sen hiilen isotoopiksi C-14 eli radiohiileksi (Rink ja Thompson 2015). Tämä tapahtuu siten, että typpiydin saa yhden neutronin ja muuttuu hiilin isotoopiksi (Rink ja Thompson 2015).

Radiohiili päätyy orgaaniseen materiaaliin ja eliöihin fotosynteesin avulla (Rink ja Thompson 2015). Ilmakehässä syntynyt radiohiili reagoi ilmassa olevan hapen kanssa tuottaen mm. hiilidioksidia (Bowman 1990). Kasvit käyttävät tätä hiilidioksidia yhteyttämiseen, ja näin radiohiili kulkeutuu kasveihin (Bowman 1990). Tämän seurauksena myös ravintoketjun kautta kulkeutuu radiohiiltä eri eliöihin, kuten ihmiseen (Bowman 1990). Hiilidioksidi sitoutuu myös veteen, mistä sitä kulkeutuu vedessä oleviin eri kasveihin ja eliöihin (Bowman 1990). Kaikki hiilidioksidi ei kuitenkaan ole radiohiiltä (Olsson 1986). Radiohiiltä syntyy myös ihmisen

toiminnan vaikutuksesta: esimerkiksi aikoinaan ilmakehässä tehdyt ydinasekokeet tuottivat merkittävän määrän radiohiiltä, ja edelleen sitä muodostuu ydinvoimaloissa (Olsson 1986).



Kuva 5. Kosmisen säteilyn seurauksena ilmakehässä oleva typpi-14 muuttuu isotoopiksi hiili-14. Ilmakehästä radiohiiltä kulkeutuu eliöihin fotosynteesin avulla. Kuva: Rink ja Thompson 2015.

Radiohiilen suhteellinen osuus verrattuna hiili-12 ja hiili-13 isotooppeihin on erittäin pieni, joten vain aivan pieni osa eliöiden sisältämästä hiilestä on hiili-14-isotooppia (Olsson 1986). Isotooppia Hiili-12 esiintyy maapallon ilmakehässä noin 98,9 prosenttia hiilen kokonaismäärästä, kun taas isotooppia hiili-13 on noin 1,1 prosenttia (Dickin 2018). Eliön kuollessa sen hiilen kerääntyminen pysähtyy, ja kyseisen eliön sisältämä radiohiili alkaa hajota typeksi ja radiohiilen pitoisuus eliössä alkaa vähentyä (Olsson 1986). Tätä prosessia kutsutaan radiohiilen puoliintumiseksi. Radiohiilimenetelmä soveltuu yleensä alle 50 000 vuotta vanhoille fossiileille, mutta ikä voidaan määrittää jopa 55 000 vuoteen asti (Olsson 1986). Radiohiiliajoitusmenetelmässä käytettävät isotooppisuhteet mitataan tavallisesti kiihdytinmassaspektrometrillä (Bowman 1990).

### 2.3 Uraani-lyijy-ajoitusmenetelmä

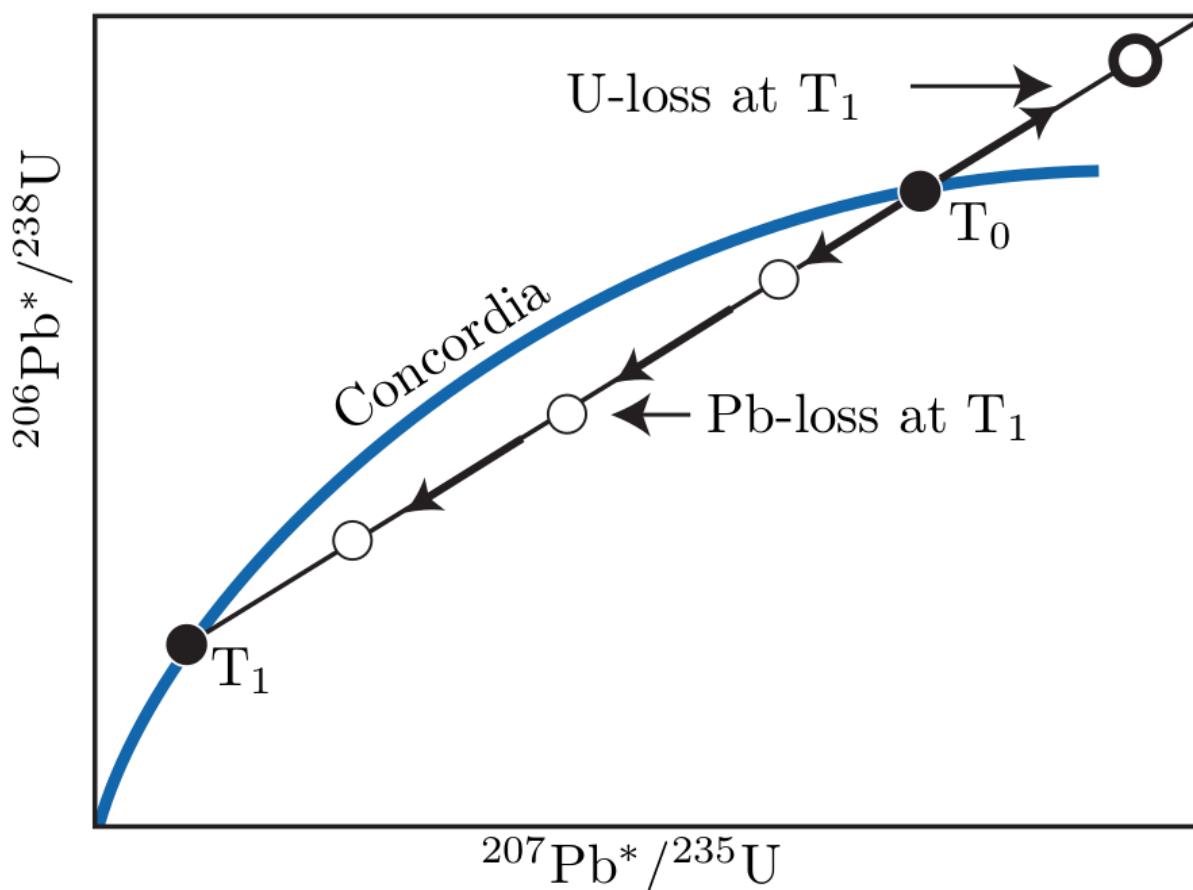
Uraani-lyijy-menetelmä on vanhimpia radiometrisiä iänmäärittämissä menetelmiä. Fossiilien lisäksi sitä käytetään yleisesti myös magma- ja metamorfisten kivilajien ajoittamiseen (Winter 2001). Uraanin hajoaminen lyijyksi tapahtuu kahdessa hajoamissarjassa eli uraanin isotooppien U-238 ja U-235 kautta (Olsson 1986). Nämä hajoamissarjat päättyvät stabiileihin lyijyn isotooppeihin Pb-206 ja Pb-207. U-238:n puoliintumisaika on näistä kahdesta huomattavasti pidempi eli  $4,47 \times 10^9$  vuotta ja U-235:n puoliintumisaika vastaavasti  $7,04 \times 10^8$  vuotta (Rasmussen 2005). Lisäksi näissä hajoamissarjoissa muodostuu myös muita melko pitkän puoliintumisajan isotooppeja (Rasmussen 2005).

Yleensä näyttemateriaalina menetelmässä käytetään zirkonia ( $ZrSiO_4$ ), mutta myös muut mineraalit kuten titaniitti ( $TiO_2$ ), monaziitti ( $(Ce,La,Nd,Th)PO_4$ ), kalsiitti ( $CaCO_3$ ) ja aragoniitti ( $CaCO_3$ ) ovat mahdollisia (Chang et al. 2006). Esimerkiksi zirkoni sulkee kiteytyessään kidehilaansa mielellään uraania, kun taas lyijy ajautuu helposti pois zirkonin kidehilasta (Chang et al. 2006). Voidaan siis yleensä olettaa, ettei zirkonikiteessä alun perin ollut lainkaan lyijyä, vaan kaikki lyijy on peräisin U 238 :n ja U 235 :n hajoamisesta (Rasmussen 2005).

Uraani-lyijy-ajoitus voi soveltua nuorimmillaan jopa 300 000 vuotta vanhoihin fossiileihin, mutta yleensä se katsotaan toimivan parhaiten miljoonasta vuodesta ainakin maapallon ikään asti pitkien puoliintumisaikojen ansiosta (Rasmussen 2005). Koska hajoaminen tapahtuu kahden toisistaan riippumattoman isotoopin, U-238 ja U-235 kautta, voidaan näytteen ikä

määrittää mittaamalla isotooppien Pb-206, Pb-207, U-238 ja U-235 suhteet toisiinsa (Rasmussen 2005). Näiden suhteet ilmaistaan toistensa funktioina, josta ikä voidaan laskea (Rasmussen 2005).

Uraani-lyijy-ikä määrityksiin tarvittavat isotooppisuhteiden mittaukset suoritetaan massaspektrometrillä. Tutkimuksissa käytetään U-238 ja U-235 tunnettuja puoliintumisaikoja ja hajoamisvakioita (Rasmussen 2005). Näiden suhteiden avulla voidaan luoda kuvassa 6 esitetty konkordia-diagrammi, joka kuvaa hajoamisvakioita toistensa funktiona (Rasmussen 2005). Koska lyijyä pääsee usein vuotamaan näytteestä, sijoittuvat todelliset mittauspisteet konkordia-diagrammin alapuolelle (Rasmussen 2005). Joukosta mittauspisteitä voidaan piirtää suora, jonka leikkaa konkordia-diagrammia kahdesta kohtaa (Rasmussen 2005). Ylempänä oleva leikkauskohta, eli yläleikkauspiste, kertoo näytteen todellisen iän ja alempi leikkauskohta eli alaleikkauspiste taas lyijyin vuodon alkamisen ajankohdan (Rasmussen 2005).



Kuva 6. Konkordia diagrammi kuvaa niitä Pb/U -suhteita, jotka ovat saman ikäisiä. Datapisteet kuvaavat lyijyn vuotoa. Ajanhetki  $T_1$  kertoo lyijyn vuodon, kuten metamorfoosin, alkamisajan ja  $T_0$  kertoo näytteen iän eli kiteytymisen ajankohdan arvion. Kuva: Allègre 2008.

## 2.4 Kalium-argon-ajoitusmenetelmä

Kaliumilla on kolme luonnollista isotooppia: kalium-39, kalium-40 ja kalium-41, joista kalium-40 on ainoa radioaktiivinen isotooppi. Kalium-argon-ajoitus, eli K-Ar-ajoitus, perustuu kaliumin isotoopin K-40 hajoamiseen joko argonin isotoopiksi Ar-40 tai kalsiumin isotoopiksi Ca-40 (Kelley 2002). K-40:n puoliintumisaika on noin  $1,28 \times 10^9$  vuotta (Kelley 2002). Kaliumia esiintyy mm. maasälvissä, kiilteissä, savimineraaleissa, tefroissa ja evaporiiteissa, joten tällä menetelmällä voidaan ajoittaa esimerkiksi savikiviä, kiilteitä ja evaporiitteja (Rasmussen 2005).

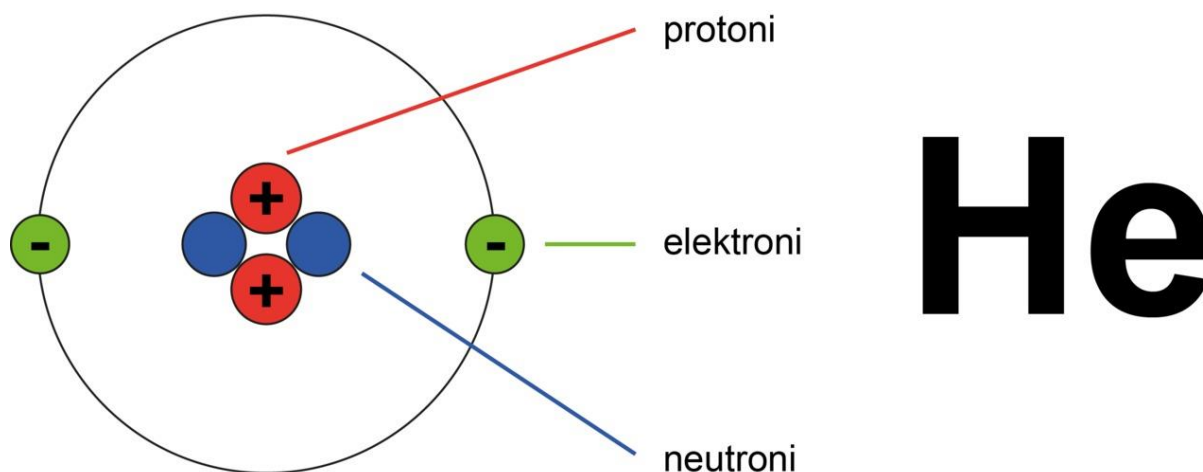
Tutkittavassa näytteessä esiintyvän argonin määrä riippuu pääasiassa näytteen puhtaudesta ja alkuperäisen materiaalin koostumuksesta. Kun kiviaines syntyy, se on aluksi kuumaa. Kiviaineksen ollessa tarpeeksi kuumaa argon pääsee diffundoitumaan pois kiviaineksestä (Rasmussen 2005). Kiviaineksen jäähtyttyä kullekin aineelle ominaisen sulkeutumislämpötilan alapuolelle hajoamistuotteena syntynyt argon jää kiviaineksen sisään (Rasmussen 2005). Näytteen ikä määritetään laskemalla kertynyt argonin määrä sekä jäljellä oleva kaliumin määrä. Kiviaineksen sisällä olevan argonin määrä mitataan massaspektrometrillä, joka tutkii atomien massa-varaus-suhdetta (Rasmussen 2005).

Kalium-argon-ajoitusta käytetään vanhojen fossiilien ja kivikerrostumien ajoittamiseen, erityisesti vanhojen kaliumpitoisten tulivuoren purkauksissa syntyneiden kivien iän määrittämiseen (Kelley 2002). Tässä ajoitusmenetelmässä näytteen tulee olla vähintään 100 000 vuotta vanhaa, koska K-40:n puoliintumisaika on sen verran pitkä, ettei lyhyemmällä ajanjaksolla kalium ehdi hajoamaan tarpeeksi tarkkojen mittausten suorittamiseksi (Kelley 2002). Ajoittaminen tapahtuu usein fossiilia ympäröivästä kivistä.

## 2.5 Helium-ajoitusmenetelmä

Helium-ajoitusmenetelmä perustuu siihen, että osa menetelmässä käytettyjen alkuaineiden hajoamisesta tapahtuu alfahajoamisen kautta (Farley 2002). Hajoamissarjojen lähtöaineet, kuten U-238, U-235 ja Th-232, ovat kaikki alfahajoavia (Farley 2002). Kuvassa 7 nähdään, että alfahiukkanen on rakenteeltaan heliumioni eli heliumatomin ydin, jolla on kaksi protonia ja kaksi neutronia (Mamyrin ja Tolstikhin 2013). Alfahiukkanen ottaa itselleen helposti kaksi elektronia, jolloin ionista tulee varaukseton heliumatomi (Mamyrin ja Tolstikhin 2013).

Alfasäteilyn seurauksena muodostuu siis heliumkaasua (Mamyrin ja Tolstikhin 2013). Helium kuuluu jalokaasuihin (kuva 8), jotka eivät juurikaan reagoi muiden alkuaineiden kanssa (Mamyrin ja Tolstikhin 2013).



Kuva 7. Helium atomilla on ytimessä kaksi elektronia ja kaksi neutronia sekä kehällä kaksi elektronia. Kuva: Mamyrin ja Tolstikhin 2013.

1 IA																												18 VIIIA																	
1 H Hydrogen 1.008																												2 He Helium 4.002602																	
3 Li Lithium 6.941		4 Be Beryllium 9.0122												5 B Boron 10.81		6 C Carbon 12.011		7 N Nitrogen 14.007		8 O Oxygen 15.999		9 F Fluorine 18.998463253		10 Ne Neon 20.1797																					
11 Na Sodium 22.98976928		12 Mg Magnesium 24.304												13 Al Aluminium 26.9815386		14 Si Silicon 28.0855		15 P Phosphorus 30.973762		16 S Sulphur 32.06		17 Cl Chlorine 35.45		18 Ar Argon 39.948																					
19 K Potassium 39.0983		20 Ca Calcium 40.078		21 Sc Scandium 44.955912		22 Ti Titanium 47.88		23 V Vanadium 50.9415		24 Cr Chromium 51.9961		25 Mn Manganese 54.938044		26 Fe Iron 55.845		27 Co Cobalt 58.933194		28 Ni Nickel 58.6934		29 Cu Copper 63.546		30 Zn Zinc 65.38		31 Ga Gallium 69.723		32 Ge Germanium 72.630		33 As Arsenic 74.921595		34 Se Selenium 78.9718		35 Br Bromine 79.904		36 Kr Krypton 83.798											
37 Rb Rubidium 85.4678		38 Sr Strontium 87.62		39 Y Yttrium 88.90584		40 Zr Zirconium 91.224		41 Nb Niobium 92.90637		42 Mo Molybdenum 95.94		43 Tc Technetium (98)		44 Ru Ruthenium 101.07		45 Rh Rhodium 106.42		46 Pd Palladium 106.42		47 Ag Silver 107.8682		48 Cd Cadmium 112.414		49 In Indium 114.818		50 Sn Tin 118.710		51 Sb Antimony 121.757		52 Te Tellurium 127.60		53 I Iodine 126.90447		54 Xe Xenon 131.293											
55 Cs Caesium 132.90545196		56 Ba Barium 137.327		57-71 Lanthanoids		72 Hf Hafnium 178.49		73 Ta Tantalum 180.94788		74 W Tungsten 183.84		75 Re Rhenium 186.207		76 Os Osmium 190.23		77 Ir Iridium 192.222		78 Pt Platinum 195.084		79 Au Gold 196.966569		80 Hg Mercury 200.592		81 Tl Thallium 204.38		82 Pb Lead 207.2		83 Bi Bismuth 208.9804		84 Po Polonium (209)		85 At Astatine (210)		86 Rn Radon (222)											
87 Fr Francium (223)		88 Ra Radium (226)		89-103 Actinoids		104 Rf Rutherfordium (261)		105 Db Dubnium (268)		106 Sg Seaborgium (266)		107 Bh Bohrium (264)		108 Hs Hassium (277)		109 Mt Meitnerium (268)		110 Ds Darmstadtium (285)		111 Rg Roentgenium (282)		112 Cn Copernicium (285)		113 Nh Nihonium (284)		114 Fl Flerovium (289)		115 Mc Moscovium (288)		116 Lv Livermorium (293)		117 Ts Tennessine (294)		118 Og Oganesson (294)											
57 La Lanthanum 138.9047		58 Ce Cerium 140.12		59 Pr Praseodymium 140.90768		60 Nd Neodymium 144.242		61 Pm Promethium (145)		62 Sm Samarium 150.36		63 Eu Europium 151.964		64 Gd Gadolinium 157.25		65 Tb Terbium 158.92535		66 Dy Dysprosium 162.500		67 Ho Holmium 164.93033		68 Er Erbium 167.258		69 Tm Thulium 168.93422		70 Yb Ytterbium 173.054		71 Lu Lutetium 174.967																	
89 Ac Actinium (227)		90 Th Thorium 232.0377		91 Pa Protactinium 231.03688		92 U Uranium 238.02891		93 Np Neptunium (237)		94 Pu Plutonium (244)		95 Am Americium (243)		96 Cm Curium (247)		97 Bk Berkelium (247)		98 Cf Californium (251)		99 Es Einsteinium (252)		100 Fm Fermium (257)		101 Md Mendelevium (258)		102 No Nihonium (259)		103 Lr Lawrencium (260)																	

Kuva 8. Jaksollinen järjestelmä on taulukko, jossa alkuaineet ovat järjestyksessä niiden atomimassan ja kemiallisten ominaisuuksien mukaan. Jalokaasut ovat jaksollisessa järjestelmässä ryhmä 18 eli viimeinen ryhmä. Jalokaasut eivät reagoi helposti muiden alkuaineiden kanssa. Jalokaasuihin kuuluvat helium (He), neon (Ne), argon (Ar), krypton (Kr), ksenon (Xe) ja radon (Rn). Kuva: Levi 2000.



Kallioperä sisältää paljon uraania ja toriumia, joiden hajoamissarjoista muodostuva helium jää mineraalien ja fossiilien sisälle (Farley 2002). Heliumpitoisuus kasvaa ajan mittaan kalliassa, koska radioaktiivista hajoamista tapahtuu kaiken aikaa (Farley 2002). Virhettä ajoitusmenetelmässä voi aiheuttaa se, että osa heliumista pääsee karkaamaan pois, joten menetelmällä määritetty ikä voi olla todellista pienempi (Farley 2002). Heliumin karkaamista voidaan seurata mittaamalla muiden jalokaasujen, kuten argonin, pitoisuuksien suhteita sekä analysoimalla heliumin pitoisuuksia ja vertaamalla niitä uraanin ja toriumin hajoamiseen (Farley 2002). Myös näytteen analysoiminen mahdollisimman pian keräämisen jälkeen sekä säilyttäminen tiiviisti pakattuna ehkäisevät heliumin karkaamista (Farley 2002).

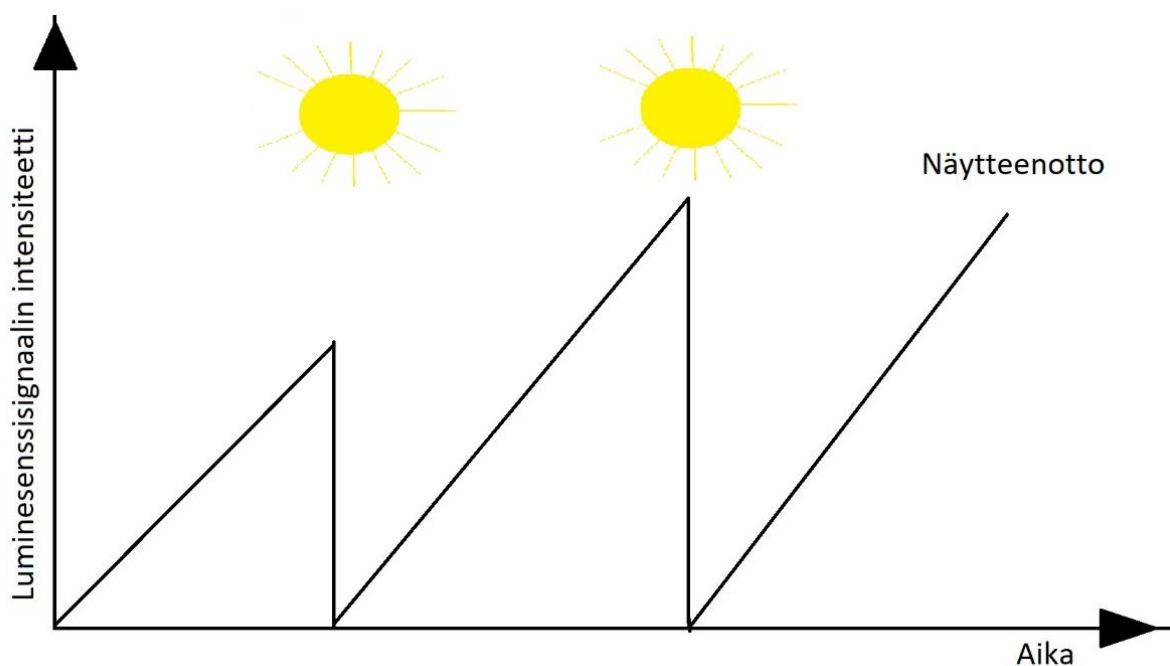
Menetelmää käyttäessä tarkastelu kohdistuu heliumin lisäksi ennen kaikkea isotooppeihin U-238, U-235 ja Th-232, joilla puoliintumisajat ovat huomattavasti pidempiä kuin muilla kyseisten hajoamissarjojen isotoopeilla (Farley 2002). Ajoitusmenetelmä perustuu siis tarkalleen ottaen heliumin sekä U-238:n, U-235:n tai Th-232:n pitoisuuksien suhteiden mittaamiseen. Menetelmää voidaan tällöin kutsua uraani-torium-helium-ajoitukseksi (Farley 2002). Jos taas mitataan vain alfahiukkasten emissiota ja heliumin pitoisuutta, on menetelmä nimeltään alfa-helium-ajoitus (Farley 2002).

### 3 Muut soveltuvat ajoitusmenetelmät

#### 3.1 Luminesenssiajoitusmenetelmät

Luminesenssiajoitusmenetelmät ovat menetelmiä, joilla voidaan arvioida kulunutta aikaa siitä, kun mineraalirakeet kiteytyivät, altistettiin viimeksi päivänvalolle tai kuumennettiin muutama satoihin Celsius-asteisiin (Preusser et al. 2008). Luminesenssiajoitus soveltuu muutamasta vuodesta miljoona vuotta vanhaan näytteeseen. Menetelmää käytetään ajoittaessa sedimenttikerrostumia, joten määritetty ikä edustaa fossiilin sisältämän kerrostuman ikää. On tärkeää, että näytteen kerääminen ja valmistelu tapahtuvat ympäristössä, jossa ne eivät pääse altistumaan valolle tai lämmitykselle (Preusser et al. 2008).

Altistettaessa fossiilinäyte valolle tai lämmölle rakeiden sisäinen luminesenssisignaali pyyhitään pois, kunnes se nollaantuu kokonaan (Kuva 9). Kun rakeet ovat tiiviisti suljettuina päivänvalolta ja pysyvät normaaleissa ympäristölämpötiloissa, luminesenssisignaali kertyy uudelleen luonnollisen radioaktiivisuuden seurauksena (Preusser et al. 2008).



Kuva 9. Luminesenssiajoituksen peruseriaate on se, että luminesenssisignaali nollautuu, kun näyte altistuu valolle tai lämmölle. Muokattu Preusser et al. (2008) mukaan.

Luminesenssi menetelmissä mitataan mineraalirakeisiin jäänyttä elektronien määrää, joka kertyy ajan myötä altistuessaan luonnolliselle säteilylle kuten valolle ja lämmölle. Näytteen ikä saadaan menetelmässä selville vertaamalla absorboituneen säteilyn kokonaisannosta säteilyn annosnopeuteen (Kaava 2).

Näytteen ikä:

$$\text{ikä} = (\text{absorboituneen säteilyn kokonaisannos}) / (\text{lämpö- tai valosäteilyn annosnopeus}) \quad (2)$$

Vaikka monenlaiset mineraalit osoittavat luminesenssi-ilmiötä, on menetelmän soveltaminen iän määrittämiseen tähän mennessä rajoittunut pääasiassa kvartsiin ja maasälpäin. Tämä johtuu niiden yleisyydestä sedimenttikivessä sekä mineralogisista ominaisuuksista (Preusser et al. 2008). Ne kestävät myös riittävästi kulutusta verrattuna esimerkiksi karbonaatteihin, joiden myös tiedetään kantavan luminesenssisignaalia (Preusser et al. 2008).

Kvartsilla ja maasälvillä luminesenssiajoituksen mahdollistaa niiden kyky loistaa lämpöstimulaation vaikutuksesta, ja tätä ominaisuutta käytetään luminesenssin ajoittamiseen. Esimerkiksi kvartsirakeessa aurinkosäteilyn ja lämmityksen aiheuttama jatkuva stimulaatio nostaa sen elektroneja korkeammalle energiatasolle. Hautautumisen tapahtuessa elektronit palaavat hitaasti matalamman energian elektronikehille. Mitä enemmän energiaa on käytettävä kvartsirakeen uudelleen hehkumiseksi, sitä kauemmin se oli peitetty pimeydessä.

Eri luminesenssiajoitusmenetelmiä on kolme: termoluminesenssiajoitus (TL), optisesti stimuloiva ajoitus (OSL) ja infrapuna stimuloiva ajoitus (IRSL). Luminesenssiajoitus esiteltiin ensimmäisen kerran 1950-luvulla (Wintle 2008). Ennen vuotta 1980 termoluminesenssia oli käytetty menetelmänä kuumennettujen materiaalien, kuten posliinin, ajoittamiseen, ja lisäksi tiedettiin, että kvartsirakeet ja maasälvät olivat pääasiassa vastuussa havaituista termoluminesenssisignaaleista (Wintle 2008). Esimerkiksi posliinia ajoittaessa, lämmitys nollaa mahdollisen termoluminesenssisignaalin, kun taas sedimenttirakeiden tapauksessa altistuminen auringonvalolle kerrostumisen aikana nollaa TL-signaalin. Sedimenttejä ajoittaessa käytetään useammin optisesti stimuloitua luminesenssia tai infrapunastimuloitua luminesenssia ja huomattavasti vähemmän termoluminesenssia (Wintle 2008).

Luminesenssimittaukset suoritetaan mineraalirakeilla, jotka ovat keränneet elektroneja ionisoivalle säteilylle altistumisen seurauksena (Wintle 2008). Tällaisia materiaaleja kutsutaan dosimetreiksi (engl. dosimetre). Elektronit jäävät ansaan kiteen rakenteeseen, ja kun ne vapautuvat, ne yhdistyvät uudelleen kiteessä, mikä johtaa energian vapautumiseen (Wintle

2008). Luminesenssikeskuksissa tämä energia vapautuu valona (Wintle 2008). Jotta mineraaleja voidaan käyttää ajoittamiseen, niiden tulisi olla sellaisia, että ansoina toimineet elektronipaikat (engl. electron traps) tyhjäntyvät helposti altistumalla auringonvalolle ja että ne ovat riittävän stabiileja lämmölle säilyttääkseen kaikki altistumisaikanaan kerätyt elektronit (Wintle 2008). Optimaalisinta on, että näyte otetaan vähintään 50cm paksuisesta homogeenisestä sedimenttikerroksesta (Preusser et al. 2008).

Sedimenttien sisältämien rakeiden kokema ionisoiva säteily on peräisin luonnollisesti esiintyvien radioaktiivisten isotooppien, kuten kaliumin ja rubidiumin, hajoamisesta sekä uraanin ja toriumin hajoamisketjujen isotoopeista (Wintle 2008). Tämä johtaa siihen, että rakeet saavat annoksia erityyppistä säteilyä, eli alfa-, beeta- ja gammasäteilyä (Wintle 2008). Mineraalirakeisiin tallentunut säteilyannos (engl. radiation dose) voidaan määrittää vertaamalla rakeiden luminesenssignaalia luonnollisessa tilassa ja laboratoriossa (Wintle 2008). Tätä annosta kutsutaan ekvivalenttiannokseksi, lyhennettynä yleisesti De, ja tämä arvo määritetään luminesenssignaalin mittauksella (Wintle 2008). Erillisiä mittauksia radioaktiivisista lähteistä tehdään rakeiden välittömässä ympäristössä ja itse rakeiden sisällä (Wintle 2008).

### 3.1.1 Termoluminesenssi

Termi termoluminesenssi (TL) kuvaa mineraalin emittoimaa valoa, joka ei johdu kuumuudesta aiheutuvasta hehkusta tai eliön omasta lämpösäteilystä (Preusser et al. 2008). Valo syntyy vapautuneista elektroneista lämpöstimulaation ja sitä seuraavan uudelleenjärjestäytymisen seurauksena (Preusser et al. 2008). Näin ollen sitä kutsutaan myös termisesti stimuloituksi luminesenssiksi (TSL), vaikka tätä termiä ei usein käytetä (Preusser et al. 2008). Lämpöherkkyyden lisäksi, ovat useat elektronit herkkiä optiselle aktivoinnille eli valolle, mitä on myös hyödynnetty sedimenttien ajoituksessa termoluminesenssin avulla (Preusser et al. 2008).

Käytännössä näyte yleensä lämmitetään huoneenlämpötilasta 450°C:een samalla kun emittoituneet fotonit mitataan ja sen jälkeen lasketaan (Preusser et al. 2008). Ensimmäinen TL-mittaus tyhjentää elektroniansat, jonka jälkeen tehdään toinen lämmitysmittaus epätoivotun valosignaalin tallentamiseksi, joka johtuu mustan kappaleen säteilystä tai hehkumisesta (Preusser et al. 2008). Tämä signaali alkaa kasvaa noin 400°C lämpötilassa käytettäessä siniviolettiä suodatinta, ja tämä summa vähennetään ensimmäisestä signaalista (Preusser et al. 2008).

Termoluminesenssiajoitusta käytetään nykyään pääasiassa keramiikan ikämäärittämiseen (Preusser et al. 2008). Sen sijaan sedimenttien ajoitus termoluminesenssin avulla hylättiin suurelta osin 1990-luvun puolivälissä, koska se on merkittävästi epäluotettavampi verrattuna optiseen ajoitukseen (Preusser et al. 2008). Tämä johtuu siitä, että osa tämän menetelmän luminesenssisignaalista ei ole herkkä luonnolliselle päivänvalolle, jota sedimentit tarvitsevat nollaamiseen ja näin ollen luotettavaan ajoitusprosessiin (Preusser et al. 2008).

Termisen stimulaation seurauksena vapautuu varauksia (Preusser et al. 2008). Tämän takia menetelmän soveltaminen sedimentteihin voi johtaa potentiaalisesti merkittäviin iän yliarvioihin (Preusser et al. 2008). Optimaalisissa kokeellisissa olosuhteissa kestää useita tunteja, että TL-signaali pienenee tarpeeksi pieneksi jäännössignaalksi, toisin kuin optinen signaali nollautuu muutamassa minuutissa (Preusser et al. 2008). Optimaalisissa kokeellisissa olosuhteissa, eli mineraalirakeiden suorassa altistumisessa auringonvalolle, kestää useita tunteja, että TL-signaali pienenee pieneksi jäännössignaalksi, kun taas optinen signaali nollautuu melkein kokonaan muutamassa minuutissa (Preusser et al. 2008).

Muunnelma klassisesta TL-ajoitusmenetelmästä on isoterminen termoluminesenssi menetelmä (ITL), jossa TL-signaali tallennetaan, kun näyte pidetään vakiossa isotermisessä lämpötilassa (Preusser et al. 2008).

### 3.1.2 Optisesti stimuloitu luminesenssi

Toinen luminesenssimenetelmä on optisesti stimuloitu luminesenssiajoitus eli OSL-ajoitus. Termi optisesti stimuloitu luminesenssi viittaa tässä vain näkyvän valon stimulaatioon, vaikka joissakin kirjallisuudessa OSL-termiä käytetäänkin yleisterminä kaikelle valon stimulaatiolle (Preusser et al. 2008). Näkyvän valon stimulaatio suoritetaan altistamalla näyte laservalolle, suodatetun halogeenilampun valolle tai korkeatehoisille valoa emittoiville diodeille (LED-valoille) (Preusser et al. 2008). LED-valo on uusin ja monipuolisin kehitysaskel ja siksi käytössä valtaosassa nykyisin valmistetuissa mittalaitteissa (Preusser et al. 2008).

Eri stimulaatiolähteissä aallonpituus leveys vaihtelee, mutta kaikki sijaitsevat näkyvän valon spektrissä vihreän ja sinisen osan alueella eli 420-550 nm:n välillä (Preusser et al. 2008). Sekä kvartsi että maasälvät reagoivat tähän aaltomuotoon, vaikka OSL-ajoitusmenetelmässä sitä käytetään pääasiassa vain kvartsikiteisiin (Preusser et al. 2008). Menetelmässä pidemmän aallonpituuden valo muuttuu tehottomammaksi stimuloimaan OSL:iä kvartsissa, kun taas

lähellä infrapuna-aluetta aallonpituudet herättävät luminesenssisignaalin maasälvissä (Preusser et al. 2008). Kvartsista peräisin oleva valoemissio havaitaan ultravioletialueella (Preusser et al. 2008).

### 3.1.3 Infrapuna-stimuloitu luminesenssi

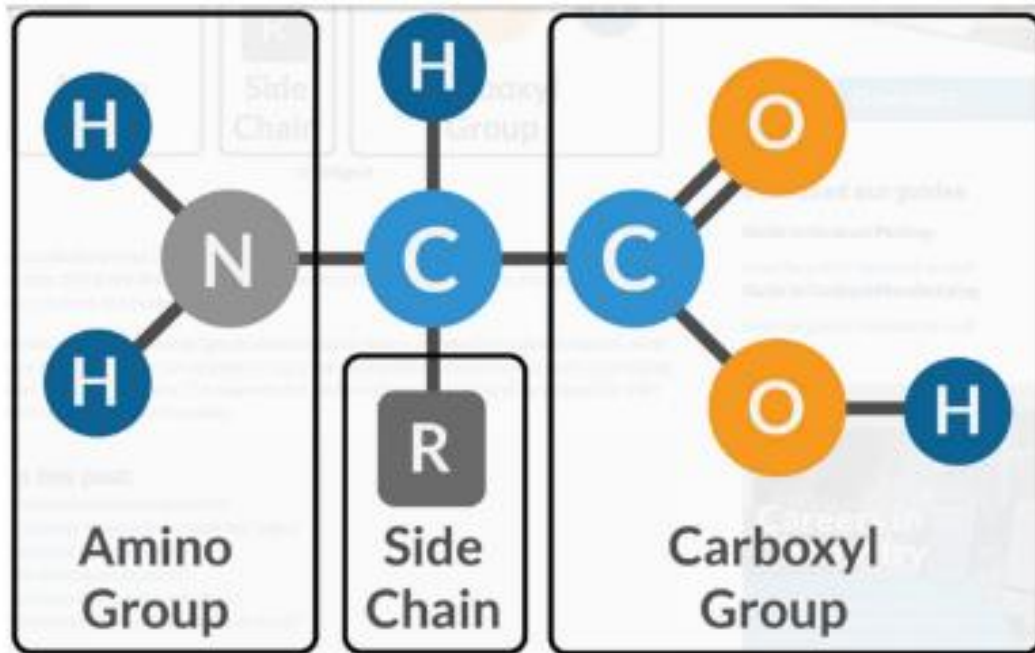
Kolmas luminesenssiajoitusmenetelmä on infrapuna-stimuloitu luminesenssi (IRSL). Toisin kuin näkyvä valo, infrapuna-alueen matalaenergiset fotonit herättävät luminesenssisignaalin maasälvissä, mutta eivät kvartsissa (Preusser et al. 2008). Yleisin termi tälle ilmiölle on infrapuna-stimuloitu luminesenssi, vaikka jotkut tutkijat viittaavat siihen infrapuna-optisena stimuloituna luminesenssina (IR-OSL) tai infrapuna-fotonin stimuloituna luminesenssina (IR-PSL) (Preusser et al. 2008).

Stimulaatio tapahtuu joko IR-laserilla tai IR-dioodeilla, joista jälkimmäiset ovat nykyisin yleisimmin käytettyjä (Preusser et al. 2008).

## 3.2 Aminohappoajoitusmenetelmä

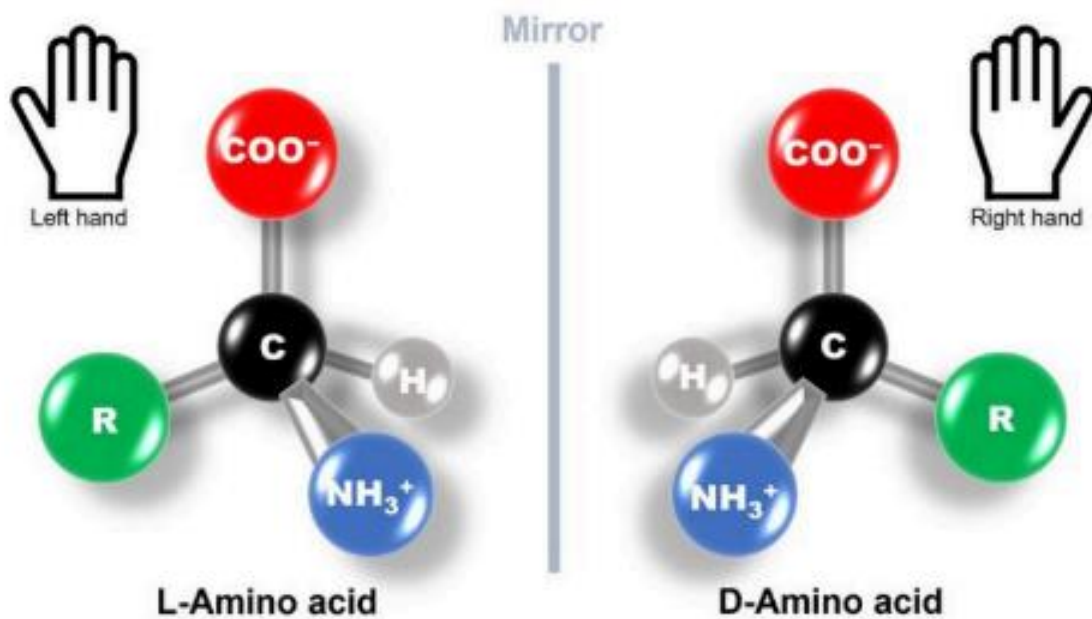
Aminohappoajoitus (AAR, Amino Acid Racemization) on ajoitusmenetelmä, jossa tutkitaan aminohappomolekyylien muutoksia niiden muodostumisesta suhteessa kuluneeseen aikaan (Li et al. 2007). Tämä ajoitusmenetelmä toimii usein tukena radiometrisille ajoitusmenetelmille ja soveltuu fossiilien kovien osien, kuten kuorten ja luiden, ajoittamiseen (Grün 2006). Aminohappoajoitus soveltuu 20 vuotta vanhoista näytteistä 3 miljoonan vuoden ikäisiin näytteisiin (Penkman 2020).

Aminohapot ovat orgaanisia yhdisteitä, joista proteiinit koostuvat (Li et al. 2007). Aminohapoissa samaan hiiliatomiin ovat kiinnittyneet karboksyyli- ja aminoryhmä (kuva 10) (Li et al. 2007). Tätä hiiliatomia kutsutaan  $\alpha$ -hiileksi (Li et al. 2007).  $\alpha$ -hiileen on lisäksi kiinnittyneenä sivuketju, joka vaihtelee aminohapon mukaan. Aminohapot ovat elollisten olioiden rakennuspalikoita ja täten välttämättömiä eliöille, sillä niitä tarvitaan mm. solujen rakentamiseen ja korjaamiseen sekä hormonien tuotantoon (Li et al. 2007).



Kuva 10. Aminohapot koostuvat amino- ja karboksyyli ryhmästä, vetyatomista ja sivuketjusta (R). Aminohappojen yleinen rakenne on samanlainen, mutta niiden sivuketjut vaihtelevat, mikä antaa jokaiselle aminohapolle ominaisuutensa. Kuva: Bell-Young 2021.

Aminohapot jaetaan niin kutsutun kätisyyden perusteella L-tyypin ja D-tyypin aminohappoihin (Ando ja Tamura 2023). Ryhmät eroavat toisistaan sivuketjun sijainnilla: L-tyypin aminohapoissa sivuketju on molekyylin vasemmalla puolella, D-tyypissä oikealla (kuva 11). Kätisyydellä on merkitystä proteiinien rakenteen ja toiminnan vuoksi (Li et al. 2007). Kaikki orgaanisesti muodostuneet aminohapot ovat vasenkätisiä eli L-aminohappoja (Ando ja Tamura 2023). Virheellisesti muodostuneet aminohapot voivat vaikuttaa haitallisesti proteiinin rakenteeseen ja toimintaan, mistä voi seurata eliölle sairauksia tai muita biologisia ongelmia. (Li et al. 2007).



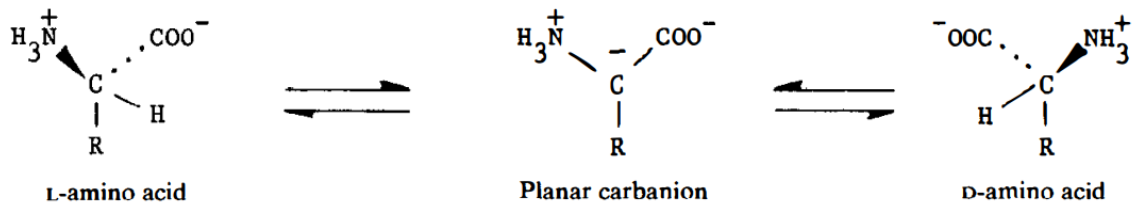
Kuva 11. Aminohappojen kätisyydellä tarkoitetaan sitä, että L-tyypin aminohapot ja D-tyypin aminohapot ovat peilikuvia toisistaan. Vasenkätiset aminohapot muodostuvat ainoastaan luonnossa, ja rasemisaatioprosessin seurauksena muuntuvat D-tyypin aminohapoiksi. Kuva: Ando ja Tamura 2023.

Organismin kuoleman jälkeen L-tyypin aminohapot alkavat muuttua D-tyypin aminohapoiksi, kunnes näiden suhde on 1:1 (Grün 2006). Tätä prosessia kutsutaan rasemisaatioksi, ja se on keskeisessä roolissa aminohappojajoituksessa (Grün 2006). Aminohapon muunnoksen määrä vaihtelee lämpötilan, eH:n ja pH:n mukaan (Grün 2006). Lisäksi muunnoksen määrään vaikuttaa myös se, minkä tyypin aminohappo on kyseessä (Grün 2006). Määritettäessä ikää AAR-menetelmällä, aminohappo eristetään ja sen DL-suhde mitataan. (Grün 2006).

Vaikka elävien organismien proteiineissa esiintyy yleensä vain L-aminohappoja, on yksinomaan L-aminohappoja sisältävä järjestelmä termodynaamisesti epästabiili (Demarchi et al 2011). Näin ollen elion kuollessa aminohapot alkavat hakeutua kemiallisen tasapainon olosuhteisiin, joissa D- ja L-aminohappoja on läsnä yhtä paljon (Demarchi et al 2011). Tällöin alkaa kuvassa 12 esitetty aminohappojen rasemisaatioreaktio, jossa kätisyydeltään vastakkaiset molekyylit alkavat muuttua toisikseen (Demarchi et al 2011). Vuosisadan ajan on tiedetty, että aminohapot rasemisoituvat nopeasti happamissa ja emäksisissä liuoksissa, joita kuumennetaan korkeissa lämpötiloissa (Demarchi et al 2011). Rasemisaation tapahtuminen ei kuitenkaan vaadi pelkästään happamia tai emäksisiä olosuhteita, vaan on myös neutraalilla pH-alueella vakiintunut (Demarchi et al 2011). Rasemisoitumista on havaittu myös fossiileissa ja elävien



nisäkkäiden metabolisesti stabiileissa proteiineissa (Demarchi et al 2011). On myös ehdotettu, että rasemisaatio voisi muodostaa perustan ajoitusmenetelmille, jota voidaan käyttää aminohappojen iän määrittämiseen näissä stabiileissa proteiineissa (Demarchi et al 2011).



Kuva 12. Aminohappojen rasemisaation prosessi, jossa kaksi kätisyydeltään vastakkaista muuttuvat toisikseen. Prosessissa muodostuu välituotteena. Veden reagoiessa karbanioinin kanssa lisääntyy protoni. Kuva: Bada 1984.

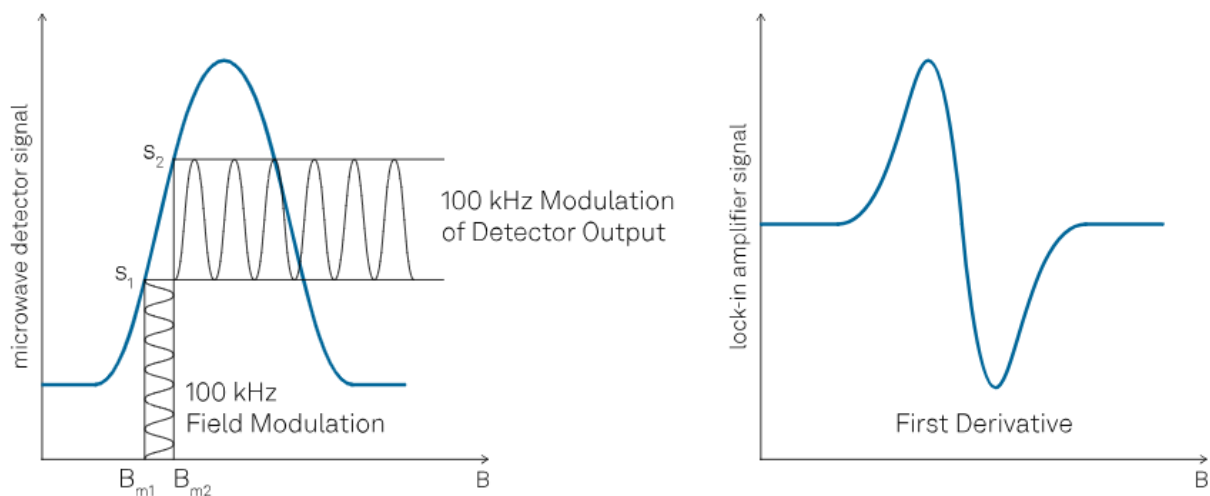
AAR-menetelmää on hyödynnetty fossiililuiden ikämäärittäykseen (Grün 2006). Yleisesti ottaen rasemisaation iät osoittautuivat yhteneviksi joko radiohiilen tai suhteellisen iän perusteella laskettujen ikien kanssa (Grün 2006). Koska aminohapoista aspargiinihappo rasemisoituu nopeasti, on sitä yleensä käytetty Holoseenin ja Ylä-Pleistoseenin aikakausille sijoittuviin fossiililuiden ajoittamiseen (Grün 2006). Toisaalta aminohappo isoleusiini rasemisoituu noin 10 kertaa hitaammin kuin asparagiinihappo ja sitä käytetään vielä vanhempien fossiililuiden ajoittamiseen (Grün 2006).

### 3.3 EPR-spektroskopia

EPR-spektroskopia tai ESR- spektroskopia (engl. Electron paramagnetic resonance tai Eletron spin resonance) on monipuolinen menetelmä, jota käytetään laajalti eri aloilla kuten kemiassa ja fysiikassa (Duval 2014). Sitä voidaan soveltaa myös arkeologiaan ja geologiaan (Bortolussi et al. 2016). Mittauksiin käytetään spektrometriä.

EPR-spektroskopia perustuu vapaiden elektronien pyörimiseen, josta tulee englanninkielisen nimen sana spin eli pyöriminen (Bortolussi et al. 2016). Kun elektronit altistetaan voimakkaalle magneetikentälle, saa pyöriminen ne toimimaan pienen magneetin tavoin (Bortolussi et al. 2016). EPR-spektroskopiassa voidaan tutkia vain näytteitä, joilla on parittomia elektroneja (Weil ja Bolton 2007). Tämä aiheuttaa menetelmälle myös rajoituksia, sillä parittomat elektronit ovat suhteellisen harvinaisia (Bortolussi et al 2016).

Menetelmässä analysoidaan näytteen absorboimaa säteilyä magneettikentän funktiona (Bortolussi et al 2016). Se havainnollistetaan spektrinä, joka saadaan, kun näytteeseen kohdistetaan mikroaaltosäteilyä stabiileilla aallonpituuksilla ja muunnellaan magneettikentän voimakkuutta (Bortolussi et al 2016). Spektrometriä sovelletaan yleensä suunnilleen 100 kHz:n taajuusalueella (kuva 13). Spektrin avulla voidaan havaita näytteen sisältämiä paramagneettisia aineita ja kemiallisia sidoksia ja tehdä niistä tarvittavia johtopäätöksiä (Bortolussi et al 2016).



Kuva 13. Kuvan vasemmassa paneelissa näkyy tyypillinen signaali, joka havaitaan mikroaaltodetektorilla. Tavallisesti magneettikentän taajuus on 100 kHz. Tulossignaali on vasemmanpuoleisesta kuvaajasta laskettu ensimmäinen derivaatta, kuten oikeanpuoleinen kuvaaja näyttää. Kuva: Zurich Instruments.

EPR on tekniikka, joka on suunniteltu paramagneettisten aineiden analysoimiseen (Duval 2014). Paramagneettiset aineet ovat atomitasolla pysyvästi magneettisia, mutta se ilmenee ainoastaan, kun aine viedään ulkoiseen magneettikenttään (Duval 2014). Silloin aineen omat magneettikentät asettuvat ulkoisen magneettikentän järjestykseen ja vahvistavat magneettisuutta (Duval 2014).

EPR-spektroskopiaa voi soveltaa moniin eri tutkimuskohteisiin kuten paleontologiassa fossiilien iän määrittämiseen (Duval 2014). Menetelmää käytetään usein radiometristen ajoitusmenetelmien tukena (Al'tshuler ja Kozyrev 2013). EPR-ajoitusmenetelmä on sopiva

sedimenttien iänmäärittämiseen eli näin ollen myös fossiilien iänmäärittämiseen sekä muihin mahdollisiin geologisiin tutkimuksiin (Al'tshuler ja Kozyrev 2013). EPR-spektroskopia soveltuu suhteellisen vanhoihin näytteisiin. Menetelmällä on mahdollista ajoittaa näytteitä tuhannesta vuodesta kolmen miljoonan vuoden ikäisiin (Al'tshuler ja Kozyrev 2013).

Iän määrittäessä fossiileja menetelmää sovelletaan uraania sisältäviin materiaaleihin, jossa uraani on siirtynyt näytteeseen ulkopuolisista lähteistä (Weil ja Bolton 2007). EPR-ajoitus suoritetaan tutkien luonnollisen säteilyn tuottamia paramagneettisia häiriöitä (Weil ja Bolton 2007). EPR-menetelmää voidaan soveltaa monille eri kivityypeille, kuten savikiviin, karbonaatteihin, sulfaatteihin, fosfaatteihin ja muihin silikaatteihin (Weil ja Bolton 2007). Tutkimusta tehdessä näyte tarvitsee sopivan testilämpötilan, ja sen saavuttamiseen käytetään nestemäistä tyyppiä (Bortolussi et al 2016).

## **Kiitokset**

Kiitokset Teemulle erinomaisesta ohjaamisesta. Kiitokset myös kaksoisveljelleni Hepelle ja ystävälleni Eliakselle työn valmistumisen edesauttamisesta. Ollessani opiskelijavaihdossa Saksassa innostuin ensimmäistä kertaa fossiileista, joten kiitän myös Heidelbergin yliopiston henkilökuntaa ja kurssitarjontaa.

## Lähteet

- Allègre, C. J., Manhès, G., & Göpel, C. (2008). The major differentiation of the Earth at ~ 4.45 Ga. *Earth and Planetary Science Letters*, 267(1-2), 386–398.
- Al'tshuler, S. A., & Kozyrev, B. M. (2013). *Electron paramagnetic resonance*. Academic Press.
- Ando, T., & Tamura, K. (2023). Mechanism of Chiral-Selective Aminoacylation of an RNA Minihelix Explored by QM/MM Free-Energy Simulations. *Life*, 13(3), 722.
- Bada, J. L., & Helfman, P. M. (1975). Amino acid racemization dating of fossil bones. *World Archaeology*, 7(2), 160–173.
- Bortolussi, C., Zoleo, A., Maritan, L., Collauto, A., Brustolon, M., Marrale, M., & Usai, D. (2016). Electron Paramagnetic Resonance and petrographic analysis for dating Mesolithic and Neolithic pottery from Al Khiday (Sudan). *Radiation Measurements*, 89, 89–98.
- Bowman, S. (1990). *Radiocarbon dating (Vol. 1)*. Univ of California Press.
- Chang, Z., Vervoort, J. D., McClelland, W. C., & Knaack, C. (2006). U-Pb dating of zircon by LA-ICP-MS. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(5).
- Demarchi, B., Williams, M. G., Milner, N., Russell, N., Bailey, G., & Penkman, K. (2011). Amino acid racemization dating of marine shells: a mound of possibilities. *Quaternary International*, 239(1-2), 114–124.
- Dickin, A. P. (2018). *Radiogenic isotope geology*. Cambridge university press.
- Duller, G. A. (2008). Single-grain optical dating of Quaternary sediments: why aliquot size matters in luminescence dating. *Boreas*, 37(4), 589–612.
- Duval, M. (2014). Dating fossil teeth by electron paramagnetic resonance: how is that possible?. *Spectroscopy Europe*, 26(1), 6–13.
- Falini, G., Albeck, S., Weiner, S., & Addadi, L. (1996). Control of aragonite or calcite polymorphism by mollusk shell macromolecules. *Science*, 271(5245), 67-69.
- Farley, K. A. (2002). (U-Th)/He dating: Techniques, calibrations, and applications. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47(1), 819–844.
- Grün, R. (2006). Direct dating of human fossils. *American journal of physical anthropology*, 131(S43), 2–48.
- Heijdas, I. (2008) Radiocarbon dating and its applications in Quaternary studies, *Eiszeitalter und Gegenwart Quaternary Science Journal*
- Kamal, A. (2014). *Nuclear physics*. Springer.

- Kelley, S. (2002). K-Ar and Ar-Ar dating. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47(1), 785–818.
- L'Annunziata, M. F. (Ed.). (2012). *Handbook of radioactivity analysis*. Academic press.
- Levi, P. (2000). *The periodic table* (R. Rosenthal, Trans.). Penguin Classics.
- Li, P., Yin, Y. L., Li, D., Kim, S. W., & Wu, G. (2007). Amino acids and immune function. *British Journal of Nutrition*, 98(2), 237–252.
- Nutman, A. P., Bennett, V. C., Friend, C. R., Van Kranendonk, M. J., Rothacker, L., & Chivas, A. R. (2019). Cross-examining Earth's oldest stromatolites: Seeing through the effects of heterogeneous deformation, metamorphism and metasomatism affecting Isua (Greenland)~ 3700 Ma sedimentary rocks. *Precambrian Research*, 331, 105347.
- Mamyrin, B. A., & Tolstikhin, I. N. (2013). *Helium isotopes in nature*. Elsevier.
- A. Matsubara, Y. Saito-Kokubu, A. Nishizawa, M. Miyake, T. Ishimaru ja K. Umeda (2014) Quaternary Geochronology Using Accelerator Mass Spectrometry (AMS) - Current Status of the AMS System at the TONO Geoscience Center, Chapter 1, INTECH, 2014. 97
- O'Brien, M. J., & Lyman, R. L. (1999). *Seriation, stratigraphy, and index fossils: The backbone of archaeological dating*. Springer Science & Business Media.
- Olsson, I. U. (1986). Radiometric dating. Teoksessa Huntley, B. (toim.): *Handbook of Holocene palaeoecology and palaeohydrology*, Berglung, Ralska-Jasiewiczowa.
- Penkman, K. (2020). Amino acid racemization dating. In *Encyclopedia of Geology: Volume 1–6* (pp. 175–186). Elsevier.
- Press, F. (2004). *Understanding earth*. Macmillan.
- Preusser, F., Degering, D., Fuchs, M., Hilgers, A., Kadereit, A., Klasen, N., ... & Spencer, J. Q. (2008). Luminescence dating: basics, methods and applications. *E&G Quaternary Science Journal*, 57(1/2), 95–149.
- Pullman, B. (2001). *The atom in the history of human thought*. Oxford University Press, USA.
- Rasmussen, B. (2005). Radiometric dating of sedimentary rocks: the application of diagenetic xenotime geochronology. *Earth-Science Reviews*, 68(3-4), 197–243.
- Rink, W. J., & Thompson, J. W. (2015). *Encyclopedia of scientific dating methods*.
- Schopf, J. M. (1975). Modes of fossil preservation. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 20(1-2), 27–53.
- Seppänen, R., Mannila, L., Kervinen, M., Parkkila, I., Konttinen, P., Karkela, L. ja Yli-kokko, T. (2016), MAOL-tilukset, s. 77, Otava, Keuruu

- Vermeij, G. J., & Herbert, G. S. (2004). Measuring relative abundance in fossil and living assemblages. *Paleobiology*, 30(1), 1–4.
- Weil, J. A., & Bolton, J. R. (2007). *Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications*. John Wiley & Sons.
- Winter, J.D. (2001): *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice Hall, Upper Sadle River, New Jersey. 697 s.
- Wintle, A. G. (2008). Luminescence dating: where it has been and where it is going. *Boreas*, 37(4), 471–482.

**Nettilähteet**

Bell-Young, L. (2024). Aminohappojen Rakenne. Tiedeblogi 25.4.2024.

<https://www.reagent.co.uk/blog/what-are-amino-acids/>

Byjus (2024). Atomic Structure - Electrons, Protons, Neutrons and Atomic Models. 25.4.2024.

<https://byjus.com/jee/atomic-structure/>

Electron Paramagnetic Resonance (EPR) (2024). Zurich Instruments. 25.4.2024.

<https://www.zhinst.com/europe/de/applications/nanotechnology-materials-science/electron-paramagnetic-resonance-epr>