

Я.-М. ПУННИНГ

О ПОГРЕШНОСТЯХ РАДИОУГЛЕРОДНОГО МЕТОДА И О КОНТРОЛЕ ДОСТОВЕРНОСТИ ПОЛУЧЕННЫХ ДАТ

В связи с широким применением данных радиоуглеродного метода летоисчисления в геологии, археологии и других научных дисциплинах возрастают и требования, предъявляемые этому методу. Все острее поднимается вопрос о достоверности полученных радиоуглеродных дат.

Причины всех возникающих погрешностей можно разделить на следующие три группы (Olson, Broecker, 1958; Кинд, Алексеев, 1963): 1) основные предпосылки радиоуглеродного метода неприменимы к данному образцу; 2) неправильное измерение концентрации C^{14} в образце и 3) неправильная интерпретация данных.

Многие причины, вызывающие несовпадение содержания C^{14} в исследуемом объекте (во время его участия в круговороте углерода) и в аналогичном современном материале, подробно описаны и доказано, что при введении соответствующих поправок, возникающие погрешности обычно относительно невелики. Меньшее внимание уделялось загрязнению, обусловленному питанием растений более древним углеродом (Deevey и др., 1954; Арсланов, 1963). Как показывают исследования некоторых авторов (Miller, 1960; Исследование метаболизма растений изотопными методами, 1963; и др.) CO_2 и HCO_3^- ассимилируются в значительных количествах корнями растений и накапливаются в стеблях и листьях в виде сахара, белка и органических кислот. Это значит, что растения, обитающие на древних карбонатных породах или в водоемах с жесткой водой, во время своей жизнедеятельности загрязняются древним углеродом. Наверно это является причиной выявленного значительного «удревнения» гипнового торфа из слоя известкового алевролита разреза Лообу в Северной Эстонии (ТА-137, 138). Полученные значения возрастов (13 900—14 700 лет) превышают на 4—5 тыс. лет предполагаемый возраст этих образцов (IX—X фаза развития лесов). Для такого «удревнения» требуется примесь «мертвого» углерода в количестве почти 50%.

Погрешности в радиоуглеродных датах могут быть вызваны также изотопным фракционированием и вариациями концентрации C^{14} в атмосфере. Ошибка, обусловленная изменением концентрации C^{14} на $\pm 1\%$ в датируемом объекте во время его присутствия в обменном резервуаре, составляет ± 80 лет. Особенно важно учитывать этот фактор при датировании голоценовых образцов, так как относительная ошибка $\Delta t/t$ уменьшается при увеличении возраста t . Когда на основе определения концентрации C^{14} в дендрохронологически датированных годовичных кольцах древесины будут составлены таблицы поправок, тогда можно будет пересчитать до сих пор полученные датировки.

Значительные погрешности могут возникать и из-за изменения концентрации C^{14} (не учитывая радиоуглеродный распад) в образце после его выхода из обменного резервуара. Причиной является последующее загрязнение образцов посторонним углеродом в виде корневищ, карбонатных и гумусовых примесей. Корневища удаляются главным образом механическим путем, а для выделения карбонатных и гумусовых загрязнений из органических образцов нами применяется кислотная и пирофосфатно-щелочная обработка (Пуннинг и др., 1966). Самый надежный контроль над удалением примесей состоит в датировании разнородных материалов из одного и того же стратиграфического горизонта и в определении возраста разных фракций образца. Нами был определен возраст параллельно отобранных материалов: кость—древесина, сапрпель—торф—древесина, растительные остатки—древесина, а также разных фракций этих материалов (по гумусовым веществам, лигнину и целлюлозе).

Группа погрешностей, связанных с неправильным измерением концентрации C^{14} в образце, имеет в принципе три источника: 1) неправильный выбор эталонов; 2) загрязнение или изотопное фракционирование в ходе синтеза измеряемого препарата и 3) погрешности, вызванные техникой счета.

Использованный в лаборатории геобиохимии Института зоологии и ботаники АН ЭССР современный стандарт — древесина 1850 г. — сравнивался со стандартом ГЕОХИ. Фоновый препарат, синтезированный из антрацита и шунгита, в пределах статистической ошибки имел сходную скорость счета с имеющимся в продаже препаратом — бензолом «хч» (для криоскопии). При этом фоновые препараты были синтезированы из ацетилена через карбид кальция и лития (Пуннинг и др., 1966). Для тримеризации ацетилена использовали циглеровский и алюмосиликатный катализатор, активированный с пятиокисью ванадия (Арсланов, Громова, 1967).

Выравнивание сцинтилляционной эффективности препаратов из датируемых образцов со стандартами осуществлялось путем частичного удаления растворенного кислорода из сцинтиллятора продуванием аргона до получения равной скорости счета, которая проверялась по внешнему γ -источнику. Измерение образцов проводилось последовательно с измерением эталонов и не менее чем два раза. Для контроля регистрации счета применялись два способа: один из них состоял в графическом изображении времени, за которое набирается установленное число импульсов, второй — в получении сразу цифровых печатных данных.

Что касается ошибок, возникающих из-за неправильной интерпретации полученных данных, то тут можно отметить следующие причины: 1) неучитывание статистического характера радиоуглеродного метода, 2) переоценивание радиоуглеродных дат и неучитывание данных геологического анализа, 3) неправильная геологическая интерпретация датируемого комплекса и др.

Одним из ярких примеров расхождения радиоуглеродных данных являются датировки органогенных отложений разрезов в долинах рр. Мяркис и Ула (Юго-Восточная Литва). Ранние геологические и палинологические исследования (Кондратене, 1963а, б; Мицас 1963) указывали на сходные условия образования и залегания этих органогенных отложений. Только первые радиоуглеродные датировки, проведенные в радиоуглеродной лаборатории ГЕОХИ (Виноградов и др., 1966), были псевдом стратиграфической дифференциации этих отложений (Последний Европейский ледниковый покров, 1965). Позже выделение улаского

межстадиала подтвердили даты, полученные в лаборатории Института геологии Литовской ССР (Шулия и др., 1967).

Так как появились сомнения в выделении улаского межстадиала, было предпринято датирование образцов из разреза Зярвинос. Полученные датировки (ТА-124, 125) оказались примерно на 4—6 тыс. лет моложе датировок Мо-302 и Vs-4 (таблица). Такое расхождение требовало применения тщательного контроля, который осуществлялся следующими способами: 1) межлабораторное одновременное датирование хорошо сохранившегося крупного ствола дерева *Pinus silvestris* L. (часть ствола была датирована в Швеции в лаборатории Уппсальского ун-та); 2) датирование разнородных материалов из одного и того же стратиграфического горизонта; 3) определение возраста разных фракций образца (лигнин и целлюлоза); 4) повторное геологическое изучение разрезов.

Радиоуглеродные датировки органогенных материалов из обнажений в долинах рр. Мяркис и Ула (по данным разных лабораторий)

№	Разрез	Материал	Абсолютный возраст	Лабор. индекс и номер образца
1	Зярвинос	Торф	18350±950	Vs-4*
2	"	Мох	16260±640	Мо-302**
3	"	Торф	12650±130	ТА-191
4	"	Торф	12160±120	ТА-125
5	"	Древесина	11930±110	ТА-124
6	Манчагире	Торф	17340±840	Vs-5*
7	"	Торф	11930±110	ТА-240
8	"	Древесина	11630±120	ТА-188
9	Рудня	Торф	12715±315	Мо-339**
10	"	Древесина	12080± 460 430	U-2107***
11	"	Древесина	11970±180	U-675***
12	"	Древесина	11530±110	ТА-190
13	Памяркес ниж- ний слой	Древесина и торф	12260±160	Мо-340**
14	Памяркес верх- ний слой	Торф	11500±430	Мо-341**
15	Памяркес	Древесина (по цел- люлозе)	11820±110	ТА-192 Б
16	Памяркес	Древесина (по лиг- нину)	11730±110	ТА-192 А
17	Пауосупе	Древесина	8790± 90	ТА-189

* Шулия и др., 1967.

** Виноградов и др., 1963.

*** По письменному сообщению И. Олсон.

Совпадение полученных возрастов по разнородным материалам, разным фракциям материала и разным методам определения концентрации C^{14} (в Уппсальской лаборатории пропорциональный, в лаборатории гео-биохимии Ин-та зоологии и ботаники АН ЭССР сцинтилляционный счетчик) исключает вероятность «омоложения» образцов, могущее возникнуть из-за загрязнения их молодым углеродом, а также исключает погрешности в процессе приготовления счетного препарата и в процессе счета.

Датированные органогенные отложения перекрыты аллювиальными и золовыми песками. Следует отметить, что наличие улаского межстадиала между бранденбургско-франкфуртской и померанской стадиями отрицает также И. Салов (1967), который опирается на изучение термокарстовых и рытвинных озер в Белоруссии. Для окончательного решения

геологической стороны данного вопроса, однако, необходимо провести тщательные исследования залегающих датированных органогенных отложений.

Что касается разреза Зярвинос, раньше считавшегося стратотипом для выделения улаского межстадиала, то его геологический возраст уже переоценен (Пиррус и др., 1967; Салов, 1967; Раукас и др., 1968; Вайтекунас, 1969; Вайтекунас, Пуннинг, 1970) и перед радиоуглеродными лабораториями стоит задача выяснить факторы, ответственные за такие большие расхождения в датировках.

Значительные расхождения выявились при датировании разных образцов из одного и того же слоя межморенной толщи разреза Пээду на северо-западе возвышенности Отепя. По растительным остаткам (ТА-63) получен возраст равный $20\,670 \pm 1000$ лет, а по крупным обломкам древесины (ТА-136) — $39\,180 \pm 1960$ лет. Так как расхождения в датах указывают на явную «омоложенность» первой датировки, то в 1968 году нами вместе с Э. Лийвранд из буровой скважины были отобраны новые образцы.

Геологическое происхождение межморенной толщи в разрезе Пээду однозначно еще не определено. Чтобы получить достоверные данные, при датировании использовался такой же подход, как и при изучении разрезов в долинах рр. Мяркис и Ула. Был определен возраст древесного торфа (с древесными остатками) и выделенных из основного материала гумусовых веществ. Датирование дало следующие результаты: ТА-254 (основной материал после выделения гумусовых веществ) — $39\,700 \pm 850$ лет и ТА-254 А (гумусовые вещества) — $31\,200 \pm 800$ лет. Если предполагать, что из образца выделена только половина гумусовых веществ, вызывающих «омоложение» на 8500 лет, и что причиной загрязнения был «современный» углерод, то можно вычислить действительный возраст толщи, не превышающий 43 000 лет. Поэтому можно считать возрасты $39\,180 \pm 1960$ и $39\,700 \pm 850$ лет довольно близкими к истинному. Следует еще отметить, что органогенные отложения в разрезе Пээду покрыты плотной мореной мощностью 6 м и песками мощностью 1,4 м, что значительно уменьшает возможность загрязнения. Причиной «омоложения» образца ТА-63 было, наверно, несоблюдение правил отбора образцов.

Когда в исследуемом разрезе нет разнородного материала, для получения более достоверных данных можно датировать кроме разнородных фракций образца несколько послойно отобранных образцов. Последний вариант был выбран при определении возраста погребенного торфяника в Горелово. Первые датировки из этого района были получены в ГЕОХИ — $12\,150 \pm 390$ лет (Мо-201) (Виноградов и др., 1963) и 9600 ± 300 лет (Мо-316) (Виноградов и др., 1966). Нами были датированы четыре образца, отобранные Л. Серебрянным через каждые 2 см (ТА-184—187). Так как полученные возрасты (от 9470 до 10 070 лет) повышаются с глубиной, трудно представить, что загрязнение всего органического комплекса происходило в одинаковой степени. Это позволяет считать полученные нами возрасты достоверными. К этому можно добавить, что выполненные нами (Серебрянный, Пуннинг, 1969) исследования в долине р. Черной Лиговки вопреки прежним мнениям показали приуроченность органогенных отложений к долине реки и сравнительно ограниченное простираение их вдоль долины, чем еще раз доказана правильность радиоуглеродных дат.

Приведенные нами примеры показывают, что погрешности в радиоуглеродных датах могут быть вызваны многими причинами. Это конечно не дает основание некоторым авторам (Milojčić, 1961; Клейн, 1966) отри-

цать сам радиоуглеродный метод, но призывает к более тщательному отношению к применяемой методике и отбору образцов.

Для получения достоверных данных необходимо датировать разнородный материал, разные фракции образца, а главным методом контроля должны быть перекрестные анализы между различными лабораториями и интерпретация полученных датировок только в комплексе со всеми геологическими и палеонтологическими данными.

ЛИТЕРАТУРА

- Арсланов Х. А. 1963. Задачи применения радиоуглеродного метода к изучению верхнечетвертичных отложений. В сб.: Абсолютная геохронология четвертичного периода. М.
- Арсланов Х. А., Громова Л. И. 1967. Авторское свидетельство 1136238/23—4 от 26 сент. 1967 г.
- Вайтекунас П. П. 1969. О стратиграфическом подразделении неоплейстоцена гляциальной области (на примере Прибалтики). В сб.: Материковое оледенение и ледниковый морфогенез. Вильнюс.
- Вайтекунас П. П., Пуннинг Я.-М. К. 1970. Некоторые итоги исследований палеогеографии и абсолютной хронологии последней ледниковой эпохи в Прибалтике. *Baltica*, 4, Vilnius. (в печати).
- Виноградов А. П., Девиц А. Л., Добкина Э. И., Маркова Н. Г. 1963. Данные радиоуглеродной лаборатории Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского. В сб.: Абсолютная геохронология четвертичного периода. М.
- Виноградов А. П., Девиц А. Л., Добкина Э. И., Маркова Н. Г. 1966. Данные радиоуглеродной лаборатории Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского. Верхний плейстоцен, стратиграфия и геохронология. М. Исследование метаболита растений изотопными методами. 1963. Сб. М.
- Кинд Н. В., Алексеев В. А. 1963. Применение различных углеродсодержащих ископаемых материалов для определения абсолютного возраста по радиоуглероду. В сб.: Абсолютная геохронология четвертичного периода. М.
- Клейн Л. С. 1966. Археология спорит с физикой. *Природа*, № 2, 3.
- Кондратене О. П. 1963. Межстадиальные отложения последнего оледенения в долине р. Ула. *Тр. АН ЛитССР*, Сер. Б., 34, № 3.
- Кондратене О. П. 1963. Новые разрезы погребенных древнеозерных отложений в долине р. Мяркис. В сб.: Вопросы геологии Литвы. Вильнюс.
- Мицас Л. С. 1963. Террасы долины р. Мяркис. *Тр. АН ЛитССР*, Сер. Б., 32, № 1.
- Пиррус Р., Пуннинг Я.-М., Раукас А., Серебрянный Л. 1967. Абсолютный возраст и стратиграфическое положение уласких межстадиальных отложений Юго-Восточной Литвы. *Изв. АН ЭССР, Хим. Геол.*, 16, № 2.
- Пуннинг Я.-М., Лийва А., Ильвес Э. 1966. Усовершенствованная методика определения абсолютного возраста по природному радиоуглероду. *Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. н.*, 15, № 2.
- Последний Европейский ледниковый покров. 1965. Сб. М.
- Раукас А. В., Серебрянный Л. Р., Пуннинг Я.-М. К. 1968. Об абсолютном возрасте краевых зон и эволюции оледенения на северо-западе Русской равнины в позднем плейстоцене. Тезисы докл. всесоюз. межведомственного совещания по изучению краевых образований материкового оледенения. Смоленск.
- Серебрянный Л. Р., Пуннинг Я.-М. К. 1969. Результаты радиометрического и палинологического изучения погребенного торфяника в районе Горелово-Койерово под Ленинградом. В сб.: Голоцен. М.
- Салов И. Н. 1967. О палеогеографическом значении термокарстовых и рытвинных озер. Материалы II симпозиума по истории озер Северо-Запада СССР. Минск.
- Шулия К. С., Луянас В. Ю., Кибилда И. К., Генутене И. К. 1967. Датирование по радиоуглероду террас р. Ула Литовской ССР. *ДАН СССР*, 175, № 1.
- Deevey E. S., Gross M. S., Hutchinson G. E., Henry L. 1954. The natural C^{14} contents of materials from hard-water lakes. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 40, No. 5.
- Olson E. A., Broecker W. G. 1958. Sample contamination and reliability of radiocarbon dates. *Trans. N. Y. Acad. Sci.*, ser. 2, 20, No. 7.
- Miller G. W. 1960. Carbon dioxide-bicarbonate absorption, accumulation effects on various plant metabolic reactions and possible relations to lime induced chlorosis. *Soil Sci.*, 89, No. 5.
- Milojčić V. 1961. Zur Anwendbarkeit der C^{14} Datierung in der Vorgeschichtsforschung. *Germania*, 39, Nr. 3/4.

J.-M. PUNNING

VÕIMALIKEST VIGADEST VANUSE MÄÄRAMISEL LOODUSLIKU RADIOSÜSINIKU (C^{14}) ABIL JA SAADUD TULEMUSTE KONTROLLIMISEST

C^{14} abil vanuse määramisel esinevate vigade põhjused võib jaotada kolme rühma: 1) meetodi põhieeldused ei kehti antud proovi puhul, 2) ebaõige C^{14} kontsentratsiooni määramine ja 3) tulemuste ebaõige interpretatsioon. Üheks sagedamini esinevaks ekslike tulemuste põhjuseks on lisandite juurdekandumine proovi. Karbonaatsete ja humiinsete lisandite eraldamiseks töödeldakse organogeenset materjali hapetega ja leeliselise pürofosfaadi lahusega. Et tulemuste õigsuses veenduda, tuleb dateerida erinevaid süsinikku sisaldavaid materjale samast stratigraafilisest horisondist või määrata proovi eri fraktsioonide (huumusained, tselluloos, ligniin) vanus.

Vigade vältimiseks C^{14} kontsentratsiooni määramisel peab tähelepanu pöörama etaloonide valikule, loenduspreparaadi sünteesi meetodite ja loendusrežiimi kontrollile.

Esitatakse mõned näited C^{14} dateeringute kontrollimise vajadusest ja selle teostamisest.

J.-M. PUNNING

ON POSSIBLE ERRORS IN THE DETERMINATION OF SAMPLE AGE BY MEANS OF RADIOACTIVE CARBON (C^{14}) AND ON THE CHECKING OF RESULTS

The causes of errors possible in determining sample age may be classified into three groups: 1) non-validity of the basic preconditions underlying the method in the case of a given sample, 2) incorrect determination of the C^{14} concentration, and 3) incorrect interpretation of the results.

A source of increasingly occurring false results is passage of impurities into the sample. To separate carbonate and humic impurities, organogenous material is treated with acids and alkaline pyrophosphate solution. To convince oneself of the correctness of the results, different carboniferous materials must be collected and dated from the same stratigraphic horizon, or the age of the different fractions (humic substances, cellulose, lignin) of the sample must be determined.

To avoid errors in the determination of the C^{14} concentration, one must pay due attention to the choice of standards, the check-up on the methods of synthesis of the counting preparation and a check on the counting techniques.

A few examples are given of the need to check C^{14} datings and the method of carrying out a check-up.