

VII

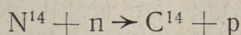
# ANTROPOGEENI GEOLOGIA

TALLINN 1961

## ABSOLUUTSE VANUSE MÄÄRAMISE ESIMESI KOGEMUSI RADIOAKTIIVSE SÜSINIKU (C<sup>14</sup>-) MEETODIL EESTIS

A. LIIVA, T. SOOVIK

Kogu orgaanilise elu alus — element süsinik — sisaldab kahe stabiilse isotoobi (C<sup>12</sup> ja C<sup>13</sup>) kõrval veel äärmiselt vähesel hulgal radioaktiivset isotoopi C<sup>14</sup>. See moodustub lämmastikust kõrgemates õhukihtides kosmilise kiirguse poolt tekitatud neutronite mõjul tuumareaktsiooni



tulemusena. Tekkinud süsiniku radioaktiivne isotoop ühineb kohe pärast tekkimist hapnikuga süsihappegaasiks ja jaotub õhuvoolude mõjul ühtlaselt kogu atmosfääris. Assimilatsiooniprotsessis omastavad taimed koos tavalise süsinikuga ka radioaktiivset süsinikku; toitudes taimedest omastavad seda ka loomsed organismid. Seetõttu sisaldavad kõik elusorganismid alati teatud kindlal hulgal radioaktiivset süsinikku, mille isotoopne kontsentratsioon on võrdne tema isotoopse kontsentratsiooniga õhu süsihappegaasis. Organismi surmaga, koos ainevahetuse katkemisega, lakkab ka C<sup>14</sup> juurdevool organismi. Tingituna C<sup>14</sup> radioaktiivsest lagunemisest hakkab isotoobi hulk surnud organismis pidevalt vähenema. Seega on võimalik määrata orgaanilise päritoluga leidude absoluutset vanust (s. t. aega momendist, mil organismi elutegevus lakkas) nende C<sup>14</sup>-sisalduse, või täpsemalt, nende C<sup>14</sup>-sisalduse vähenemise järgi. Siinjuures eeldatakse, et kosmilise kiirguse intensiivsus ei ole oluliselt muutunud. Viimast väidet kinnitavad ka mitmed faktid (Либби, 1955). C<sup>14</sup> isotoopne kontsentratsioon uuritavas materjalis on leitav C<sup>14</sup> radioaktiivsel lagunemisel kiirgavate β-osakeste loendamise teel. Radioaktiivse lagunemise seadusest, mida võib väljendada järgmiselt —

$$t = T \ln \frac{A_0}{A_t},$$

saab arvutada määratava objekti vanust  $t$ ; kusjuures  $T = 8030$  aastat (C<sup>14</sup> aatomite keskmine eluiga),  $A_0$  — tänapäeva loodusliku süsiniku eriaktiivsus ja  $A_t$  — määratava objekti süsiniku eriaktiivsus.

Seega on vanuse määramiseks C<sup>14</sup>-meetodil vaja mõõta süsiniku suhtelisi eriaktiivsusi uuritavas ja tänapäevases preparaadis ühesugustel katsetingimustel.

Tavalises märgitud aatomite meetodi praktikas kasutatavad radioaktiivsuse mõõtmisviisid ei võimalda loodusliku süsiniku radioaktiivsust isegi

avastada, rääkimata selle kvantitatiivsest mõõtmisest. Selle põhjused on järgmised.

1. Loodusliku süsiniku äärmiselt väike eriaktiivsus [1 g tänapäeva süsinikku annab kõigest 15,3 lagunemist minutis (Либби, 1955)].

2.  $C^{14}$  lagunemisel kiirguvate  $\beta$ -osakeste väga madal energia (maksimaalne energia 155 keV).

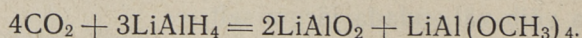
Nende põhjuste tõttu on vajalik loodusliku süsiniku radioaktiivsuse ja seega ka looduslike objektide vanuse määramiseks kasutada eriti tundlikke spetsiaalseid loendusmeetodeid.

Esmakordselt rakendas vanuse määramise  $C^{14}$ -meetodit V. Libby, Nõukogude Liidus A. Trofimov (Трофимов jt., 1954). Määratava preparaadina kasutasid mõlemad autorid tahket süsinikku, millega õhukese kihina kaeti gaaslahendusloendaja toru sisepind.

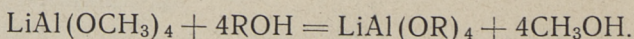
Tänapäeval kasutatakse kõige enam levinud meetodite puhul määratava preparaadina süsiniku mõnd gaasilist ühendit, millega täidetakse gaaslahendusloendaja toru. Määratava gaasina võib kasutada süsihappegaasi (Fergusson, 1955; Vries jt., 1953; Виноградов jt., 1959), atsetüleenit (Suess, 1954; Barker, 1953; Grathorn, 1953), etaani (Виноградов jt., 1956, 1959) ja metaani (Burke jt., 1954).

Kõige nooremaks loodusliku radioaktiivse süsiniku määramise meetodiks on stsintsillatsioonimeetod (Audric jt., 1954; Funt jt., 1955; Хейс jt., 1955; Barendsen, 1957; Pringle jt., 1955; Протопопов jt., 1959; Старик jt., 1960). Vaatamata mitmetele eelistele (Протопопов jt., 1959; Liiva, 1959; Arnold, 1954), on seda meetodit seni ainult üksikjuhtudel kasutatud. Peamiseks põhjuseks, mis takistab stsintsillatsioonimeetodi levikut, on määratava preparaadi keeruline ja sageli kaua kestev keemiline ettevalmistus.

ENSV TA Zooloogia ja Botaanika Instituudis (ZBI) rajati 1957. aastal laboratoorium absoluutse vanuse määramiseks  $C^{14}$ -meetodil. Vajaduse selleks dikteris instituudi uurimistöe temaatika, mis on kõigi probleemide osas tihedalt seotud Eesti looduse ajaloo ja Eesti loomastiku ja taimestiku ajaloo uurimisel on aga hädavajalik eri arenguperioodide võimalikult täpne dateerimine. ZBI laboratooriumis võeti  $C^{14}$ -meetodi rakendamisel aluseks R. Pringle (Pringle jt., 1955) poolt esitatud stsintsillatsioonimeetodi variant. R. Pringle meetod on kirjanduses esitatud loodusliku  $C^{14}$  määramise viisidest nii rakendatava füüsikalise aparatuuri kui ka määratava preparaadi ettevalmistuse poolest suhteliselt kõige lihtsam, tagades sobivate fotokordistajate kasutamisel määramise küllaldase efektiivsuse ja täpsuse. Töötamisel rakendatava Pringle meetodika kõik on üldjoontes järgmine. Uuritavas materjalis sisalduv orgaaniline süsinik põletatakse hapniku voolus süsihappegaasiks. See puhastatakse lisanditest ning absorbeeritakse liitiumalumiiniumhüdriidi lahusega, mis taandab süsihappegaasi metüülalkoholaadiks (Nystrom jt., 1948):

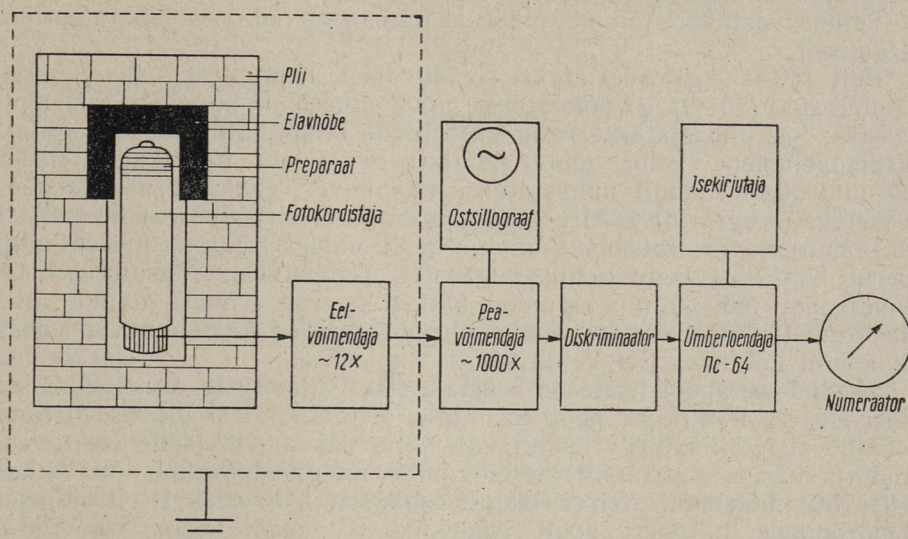


Viimasest vabastatakse alkoholüsil mingi kõrge keemistäpiga alkoholi toimel metüülalkohol:



Eralduv metanool puhastatakse hoolikalt lisanditest ja segatakse sobiva vedela stsintsillaatoriga. Metanoolis oleva radioaktiivse süsiniku eriaktiivsuse suhteline määramine toimub stsintsillatsioonloendaja abil, mille plokkskeem on kujutatud joonisel 1. Määratavas preparaadis kutsub iga radioaktiivsel lagunemisel tekkinud  $\beta$ -osakene esile väikese valgussähvatu (stsintsillatsiooni), mille intensiivsus on võrdeline osakese energiaga. Fotoelektronkordistaja abil muudetakse need stsintsillatsioonid võimenda-

tud elektriimpulssideks ja võimendatakse lampvõimendajate abil mõnikümne tuhat korda. Amplituud-diskriminaatorite abil selekteeritakse impulsid nii, et registreeritakse ainult amplituudilt  $C^{14}$   $\beta$ -osakeste energiale vastavad impulsid.



Joon. 1. Stsintsillatsioonloendaja plokk skeem.

Kaitseks välise, s. o. kosmilise ja ümbruse radioaktiivse kiirguse eest on fotokordistaja ja preparaati ümbritsetud plii ja elavhõbedast varjestusega.

Pringle meetodikat ei olnud meil võimalik vahetult rakendada, kuna see vajab täpsustamist ja kohandamist antud konkreetsetele tingimustele. Näiteks tuli määratava preparaadi keemilise ettevalmistuse osas mõningaid kemikaale ( $LiAlH_4$ ) esialgu kohapeal sünteesida ja osa lahustajaid teiste Nõukogude Liidus toodetavate sobivate kemikaalidega asendada. Samuti tuli radioaktiivsuse registreerimise aparaat meil toodetavate detailidele ümber kohandada. Kõige suuremaks raskuseks oli siin sobivate fotoelektronkordistajate leidmine. Lähtudes eespool mainitud asjaoludest, seati ZBI laboratooriumile järgmised ülesanded.

1. Koostada aparaat ja töötada välja meetodika, lähtudes Nõukogude Liidus toodetavatest detailidest ja kemikaalidest.
2. Loodusliku  $C^{14}$  määramiseks välja töötada meie tingimustes sobiv töörežiim.
3. Kontrollida meie meetodika õigsust ja anda sellele hinnang.

### Eksperimentaalne osa

Loodusliku radioaktiivse süsiniku määramisel tuleb uuritava preparaadi radioaktiivsuse registreerimiseks kasutada vähemalt kahte etaloonpreparaati.

1. «Vana süsinik», mis ei sisalda  $C^{14}$ , sünteesitakse lähtudes marmoris või antratsiidis sisalduvast süsinikust;
2. «Tänapäeva süsinik», mille  $C^{14}$  isotoopne kontsentratsioon võrdub  $C^{14}$  isotoopse kontsentratsiooniga atmosfääri süsinikus.

Kuna viimasel ajal on  $C^{14}$  kontsentratsioon õhus suure hulga mineraalse süsiniku põletamise arvel muutunud (nn. tööstuslik efekt) (Suess, 1955; Хейсс jt., 1955), eriti tuumakatsetuste tõttu (Свинцев, 1960), kasutati antud töös «tänapäeva süsinikuna» preparaati, mis oli sünteesitud käesoleva sajandi alguses raiutud puidust.

Sellele vastavalt toimub tüüpiline metanooli süntees laboratooriumis järgmiselt:

Puit (40—50 g) söestatakse lenduvatest lisanditest vabastamiseks. Saadud süsi (10—15 g) põletatakse puhastatud hapniku voolus süsihappegaasiks. See puhastatakse reast absorberitest läbijuhtimisel ja kogutakse süsihappelumena kolbi, mida jahutatakse vedela hapnikuga. Saadud  $CO_2$ -lumi (0,8—1 mool) puhastatakse täiendavalt vaakuumsublimatsioonil ja lastakse reageerida  $LiAlH_4$  lahusega dibutüületris (võetud 30 g  $LiAlH_4$  1,5 l lahuses). Absorptsioon toimub kiiresti: umbes 1,5 tunni jooksul absorbeerub kuni 95% kogu süsihappegaasist. Alkoholüüsiks kasutatakse bensüülalkoholi (600 g), mis lagundab ühtlasi ka reageerimata jäänud  $LiAlH_4$  liia. Kuumutamisel eralduv metanool puhastatakse fraktsioneerival destillatsioonil. Lähtudes  $CO_2$ -st oli saagis kuni 65%.

Saadud metanool lisatakse vedelale stsintsillaatorile. Senistel katsetel võeti aluseks R. Pringle poolt kasutatav stsintsillaatori koostis. Metanool avaldab stsintsillaatorile kustutavat mõju, vähendades selle efektiivsust, mistõttu kasutati stsintsillaatoreid, mille metanoolisisaldus oli väiksem (10—15% metanooli stsintsillaatori mahust). Võrreldes H. Protopopovi (Протопопов jt., 1958) poolt loodusliku  $C^{14}$  määramiseks soovitatava stsintsillaatoriga, on meil kasutatud stsintsillaator suurema efektiivsuse ja stabiilsusega.

$C^{14}$   $\beta$ -osakeste madala energia tõttu peab loendajas olema tagatud stsintsillaatoris tekitatud nõrga valgusimpulsi maksimaalne ülekanne kordistaja fotokatoodile. Selleks varustatakse stsintsillaatorit mahutav küvett reflektoriga. Küveti ja kordistaja vahelise hea optilise kontakti saavutamiseks liidetakse need vedelikukihiga, mille murdumisnäitaja on lähedane klaasi murdumisnäitajale. Antud katsetel kasutati optilise kontaktina siliikoonõli.

Väga oluliseks osutub küveti materjali valik, sest sellest sõltub fooni suurus. Enamik klaase sisaldab radioaktiivset  $K^{40}$ , mis suurendab fooni (Флейшман jt., 1959). Seetõttu võeti kasutusele alumiiniumist valmistatud küvett, mille sisepind oli poleeritud (valguse reflektor) ja põhjaks oli külge kleebitud kaaliumivaba klaas. Niisuguse küveti kasutamine vähendas järsult välist fooni ja alumiiniumi hea peegeldusvõime tõttu suurendas tunduvalt stsintsillatsiooni efektiivsust (vt. tab. 1).

Tähtsaimaks aparatuuri elemendiks on fotoelektronkordistaja. Sellele esitatakse ranged nõuded omamürade ja stabiilsuse suhtes. Kuna antud töö seisneb väga väikese aktiivsuse ja madala energiaga  $\beta$ -osakeste mõõtmises, on vajalikud fotoelektronkordistaja müraimpulsside võimalikult väike arv ja väike amplituud, et viia alumist diskriminatsiooniläve võimalikult madalale, suurendades sellega registreerimise efektiivsust. Nõukogude Liidus toodetavatest fotokordistajatest ФЭУ-19М, ФЭУ-11, ФЭУ-13 ja ФЭУ-1С valiti välja eelmainitud nõudeid paremini rahuldavad ФЭУ-13 ja ФЭУ-1С. Määrati katseliselt kindlaks nende optimaalne töörežiim.

Võimendaja koosnes kolmest tavalisest negatiivse tagasisidega haartud kolmelambilisest kaskaadist, millest üks moodustas eelvõimendaja (Бонч-Бруевич, 1955). Võimendustegur oli astmeliselt reguleeritav, ulatudes kuni 13 000-ni. Võimendaja stabiilsus oli tehtud katsete korral piisav.

Laiakanaliline diferentsiaaldiskriminaator, mida kasutati ka integraalse

Küveti mõju stsintsillatsiooni efektiivsusele ja foonile \*

Küvett	I	II
	Suhteline efektiivsus	Foon imp./min.**
Tavalisest klaasist ilma reflektorita	1	—
Sama reflektoriga (alumiiniumpeegel küveti välispinnal)	1,4	95 ± 5
Alumiiniumist	2,8	10,6 ± 0,5

\* Stsintsillaatori ruumala — 50 ml, koostis 4 g/l p-terfenüüli + 0,1 g/l POPOP toluoolis.

\*\* Mõõdetud energia vahemikus 50—150 keV.

diskriminaatorina, ehitati R. Pringle (Pringle jt., 1955) poolt esitatud skeemi alusel.

Toiteallikatena kasutati fotoelektronkordistajate puhul stabiliseeritud kõrgepingevaldajaid BC-9 või BC-16, anoodpingete allikana valdajaid УИП-1 ja eelvõimendajale kuivelemente. Küttepingeallikatena kasutati seadist ИНН-1 ja akumulaatorit (eelvõimendajale).

Impulsid registreeriti standardsete ümberloendajate ПС-64 või ПС-10 000 abil.

Pikematel mõõtmisperioodidel kasutati impulsside registreerimiseks paralleelselt viimastega potentsiomeetrilist isekirjutajat H. Protopopovi (Протопопов jt., 1959) põhimõttel.

Varjestuseks kasutati plii telliseid, millest tehtud varje kogupaksus külgedelt oli 8 cm, pealt ja alt 12 cm. Pealt ja külgedelt oli preparaati ümbritsetud veel 2,5 cm paksuse elavhõbedakihiga kaitseks plii vähesel hulgal sisalduvate radioaktiivsete ainete kiirguse vastu.

Varjestuse ja diskriminaatori mõju foonile iseloomustab tabel 2.

Tabel 2

Varjestuse ja diskriminaatori mõju foonile

Varjestuse iseloom	Foon imp./min.	
	I	II
	Integraalne diskriminaator alates 30 keV	Diferentsiaalne diskriminaator vahemikus 30-90 keV
Varjestamata	873 ± 10	409,5 ± 7
Plii varjestus	45,8 ± 1,0	10,4 ± 0,3
Plii + elavhõbe varjestus	39,9 ± 1,0	8,7 ± 0,1

Eespool kirjeldatud aparatuuri ja katsete meetodika rakendamisel saavutati järgmised tulemused.

Kasutades fotoelektronkordistajana ФЭУ-13 Nr. 146, realiseeriti optimaalne töörežiim järgmiste katsetingimuste juures: fotokordistaja tööpinge 925 V, mõõtmispiirkond 30—90 keV, stsintsillaatori ruumala 50 ml; stsintsillaatori koostis — 0,1 g/l POPOP + 4 g/l p-terfenüüli lahuses: 10% uuri-

tavat metanooli + 90% toluooli — seega uuritavat süsinikku proovis 1,48 g; foon —  $8,71 \pm 0,08$  imp./min., tänapäeva süsiniku loendamiskiirus —  $8,31 \pm 0,16$  imp./min. (foon maha arvatud), loendamise efektiivsus ca 40%.

Aparatuuri ja meetodika kontrolliks määrati vanust kindla vanusega objektidel. Saadud tulemused on esitatud tabelis 3. Kunstlikult valmistatud preparaadid saadi «tänapäeva» ja «vana» metanooli segamisel soovitud vahekorras.

Tabel 3

Vanuse määramise tulemused  $C^{14}$ -meetodil

Proovi nr.	Proovi iseloomustus	Vanus aastates	
		määratud teis- tel meetoditel	määratud $C^{14}$ -meetodil
TA-1	Sõjamäe raba puit piirihorisondist	3000	$3310 \pm 230$
TA-2	Kunstlikud preparaadid, valmistatud aparatuuri kontrolliks	5568	$5750 \pm 300$
TA-3		8800	$9000 \pm 400$

Kasutades fotokordistajana ФЭУ-1С Nr. 5789, õnnestus vähendada fooni  $6,62 \pm 0,06$  imp./min.-ni, kusjuures tänapäeva  $C^{14}$  loendamiskiirus oli  $9,02 \pm 0,12$  imp./min., mis võimaldab 24-tunnilise loendamisperioodi puhul määrata kuni 28 500 aasta vanuseid proove.

Kirjeldatud meetodikaga on määratud rida arheoloogilisi proove Kääpa neoliitilisest asulast (Lõuna-Eesti). Määramise tulemused avaldatakse ise-  
seisva artiklina.

Töö tulemused võib kokku võtta järgmiselt.

1. ENSV TA Zooloogia ja Botaanika Instituudi laboratooriumis on komplekteeritud täielik aparaat absoluutse vanuse määramiseks loodusliku radioaktiivse süsiniku meetodil. Määramise meetodika aluseks võeti R. Pringle poolt esitatud stsintsillatsioonimeetodi variant.

2. Katsed näitasid, et kasutatud meetodika on rakendatav ka seeria-  
viisilisteks vanuse määramisteks.

3. Antud meetodikaga on kindlaks määratud rea looduslike objektide vanus.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia  
Zooloogia ja Botaanika Instituut*

- Arnold, J. R., 1954. Scintillation Counting of Natural Radiocarbon. I The Counting Method. Science, 119.
- Audric, B. W., Long, J. V. P., 1954. Use of Dissolved Acetylene in Liquid Scintillation Counters for the Measurement of Carbon-14 of Low Specific Activity. Nature, 173.
- Barendsen, G. W., 1957. Radiocarbon Dating with Liquid CO<sub>2</sub> as Diluent a Scintillation Solution. The Review of Scientific Instruments, 28.
- Barker, H., 1953. Radiocarbon Dating: Large-scale Preparation of Acetylene from Organic Material. Nature, 172.
- Burke, W. H., Meinschein, W. G., 1954. Methane Proportional Counter Method for C<sup>14</sup> Age Determinations. The Physical Review, 93.
- Crathorn, A. R., 1953. Use of an Acetylene-filled Counter for Natural Radiocarbon. Nature, 172.
- Fergusson, G. J., 1955. Radiocarbon Dating System. Nucleonics, 13.
- Funt, B. L., Sobering, S., Pringle, R. W., Turchinets, W., 1955. Scintillation Techniques for the Detection of Natural Radiocarbon. Nature, 175.
- Liiva, A., 1959. Radioaktiivse süsiniku meetod looduslike objektide vanuse määramiseks. «Eesti Loodus», nr. 3.
- Nyström, R. F., Yanko, W. H., Brown, W. G., 1948. Reduction of Carbon Dioxide to Methanol by Lithium Aluminium Hydride. Journal of the American Chemical Society, 70.
- Pringle, R. W., Turchinets, W., Funt, B. L., 1955. Liquid Scintillation Techniques for Radiocarbon Dating. The Review of Scientific Instruments, 26.
- Suess, H. E., 1954. Natural Radiocarbon Measurements by Acetylene Counting, Science, 120.
- Suess, H. E., 1955. Radiocarbon Concentration in Modern Wood. Science, 122.
- Vries, de H., Barendsen, G. W., 1953. Radiocarbon Dating by a Proportional Counter filled with Carbon Dioxide. Physica, 19.
- Бонч-Бруевич А. М., 1955. Применение электронных ламп в экспериментальной физике. Москва.
- Виноградов А. П., Девириц А. Л., Добкина Э. М., Маркова Н. Г., Мартищенко Л. Г., 1956. Определение абсолютного возраста по C<sup>14</sup>. Сообщение 1. Геохимия, 8.
- Виноградов А. П., Девириц А. Л., Добкина Э. И., Маркова Н. Г., Мартищенко Л. Г., 1959. Определение абсолютного возраста по C<sup>14</sup>. Сообщение 2. Геохимия, 8.
- Либби В. Ф., 1955. Радиоуглеродный метод определения возраста. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии состоявшейся в Женеве 1955 г., т. 16.
- Протопопов Х. В., Арсланов Х. А., Бутумо С. В., Тимофеева Т. В., 1958. Новые жидкие сцинтилляторы. Приборы и техника эксперимента, 2.
- Протопопов Х. В., Бутумо С. В., 1959. Развитие техники жидких сцинтилляторов и ее применение для датировки по радиоуглероду (C<sup>14</sup>). Советская археология, 2.
- Сивинцев Ю. В., 1960. Новые данные о концентрации C<sup>14</sup> в атмосфере. Атомная энергия, 8.
- Старик М. Е., Арсланов Х. А., Жарков А. П., 1960. Сцинтилляционная техника счета естественного радиоуглерода и ее применение к определению абсолютного возраста. Радиохимия, 2.
- Трофимов А. В., 1954. Углеродный метод определения возраста. Труды первой сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций. Москва.
- Флейшман Д. Г., Шахиджаниян Л. Г., 1959. Снижение фона при измерениях малых активностей в жидких сцинтилляционных счетчиках. Приборы и техника эксперимента, 1.
- Хейсс Ф. Н., Андерсон Э. К., Арнольд Джемс Р., 1955. Измерение активности естественного радиоактивного углерода с помощью жидкостных сцинтилляционных счетчиков. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, состоявшейся в Женеве в 1955 г. Доклад № 68. (США).



# ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА РАДИОУГЛЕРОДНЫМ ( $C^{14}$ ) МЕТОДОМ В ЭСТОНИИ

А. ЛИЙВА, Т. СООВИК

## Резюме

В лаборатории Института зоологии и ботаники Академии наук Эстонской ССР работы по определению абсолютного возраста радиоуглеродным методом были начаты в 1957 году.

В основу работы был взят вариант сцинтилляционного метода Р. Прингля (Pringle и др., 1955), который приспособили к местным условиям. По этой методике из углерода исследуемого объекта синтезируют метиловый спирт. Радиоактивность углерода регистрируется при помощи одноканального сцинтилляционного счетчика (блок-схема на рис. 1).

Перед лабораторией института встали следующие задачи:

- 1) комплектование соответствующей аппаратуры из отечественного оборудования;
- 2) выявление оптимального режима аппаратуры для определения природного радиоуглерода;
- 3) проверка и оценка данной методики.

Для синтеза использовали метод Брауна (Nystrom и др., 1948). Определяемый материал органического происхождения вначале обугливают и сжигают в токе кислорода в углекислоту, которая очищается и восстанавливается раствором  $LiAlH_4$  в дибутиловом эфире в  $LiAl$  — метилат. Из последнего метиловый спирт освобождается алкоголизом при помощи бензилового спирта. Метанол выделяют и очищают путем фракционированной перегонки. Выход синтеза доходит до 65% (считая на  $CO_2$ ).

Из полученного метанола готовят сцинтиллятор. Так как метанол снижает эффективность сцинтилляторов, то использовали сцинтилляторы, содержание метанола в которых было меньше, чем у Прингля. Сцинтиллятор устанавливают в алюминиевую кювету, свойства которой помогают повысить сцинтилляционную эффективность и уменьшить фон. Это видно из табл. 1.

В графе I таблицы дана относительная эффективность, а в графе II — фон (имп/мин) при кюветах: № 1 — из обычного стекла без рефлектора, № 2 — то же с рефлектором (алюминиевое зеркало на поверхности кюветы), № 3 — алюминиевая кювета.

Из фотоэлектронных умножителей испытывали ФЭУ-19М, ФЭУ-11, ФЭУ-13 и ФЭУ-1С. Лучшие результаты были достигнуты при ФЭУ-13 и ФЭУ-1С.

Широкополосный линейный усилитель имеет коэффициент усиления до 13 000.

Усиленные импульсы селективируются дифференциальным амплитудным дискриминатором. Для счета импульсов применяют стандартные пересчетные приборы ПС-64 и ПС-10 000.

Защита от космического излучения осуществляется при помощи свинца и ртути.

Табл. 2 показывает влияние защиты и дискриминатора на величину фона.

В таблице дана величина фона (имп/мин), в I графе — интегральным дискриминатором (начиная с 30 кэВ), во II — дифференциальным дискриминатором (в пределах 30—90 кэВ) при следующих условиях

эксперимента: № 1 — без всякой защиты, № 2 — со свинцовой защитой, № 3 — со свинцовой и ртутной защитой.

Оптимальный режим счета получили при следующих условиях.

Фотоэлектронный умножитель — ФЭУ-13 № 146; рабочее напряжение 925 в; порог счета 30—39 кэв; объем сцинтиллятора — 50 мл; состав — 0,1 г/л ПОПОП + 4 г/л *n*-терфенила в растворе 10% метанола + 90% толуола; содержание исследуемого углерода — 1,48 г; фон —  $8,7 \pm 0,08$  имп/мин, чистый счет современного углерода —  $8,31 \pm 0,16$  имп/мин, эффективность счета — 40%.

Используя фотоэлектронный умножитель ФЭУ-1С № 5789, удалось снизить фон до  $6,62 \pm 0,06$  имп/мин, а активность современного углерода была  $9,02 \pm 0,12$  имп/мин. Получаемые результаты позволяют при 24-часовом периоде счета определить объекты возрастом до 28 500 лет.

Опыты показали, что данная методика применима для серийных определений.

Для контроля аппаратуры и методики проводили определения объектов, возраст которых был уже известен.

Результаты, получаемые радиоуглеродным методом, хорошо совпадают с данными других методов (табл. 3).

Вышеуказанной методикой определен возраст ряда археологических находок из неолитической стоянки Кяэпа (Южная Эстония). Результаты определения будут опубликованы отдельно.

*Институт зоологии и ботаники  
Академии наук Эстонской ССР*

## DIE ERSTEN ERFAHRUNGEN IN ESTLAND AUF DEM GEBIET DER ABSOLUTEN ALTERSBESTIMMUNG MITTELS DER RADIOCARBON-METHODE

A. LIIVA, T. SOOVIK

### *Zusammenfassung*

Im Laboratorium des Institutes für Zoologie und Botanik an der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR wurde im Jahre 1957 mit den Arbeiten auf dem Gebiet der Altersbestimmung mittels der Radiocarbon-Methode begonnen. Als Grundlage diente eine Variante der Szintillationsmethode von Pringle (Pringle u.a., 1955). Dieser Methodik gemäss wird aus dem Kohlenstoff des untersuchten Objektes Methylalkohol nach der Methode Brown (Nystrom u.a., 1948) synthetisiert. Die Ausbeute des synthetisierten Methanols betrug 60%. Die Radioaktivität des Kohlenstoffes wurde mittels eines Einkanal-Szintillationszählers registriert. Der Zähler der Radioaktivität, welcher aus dem untersuchten Präparat (in Form eines Szintillators), aus einem Fotovervielfacher, einem Breitbandverstärker, einem Diskriminator und einem Impulszähler bestand, ist auf Schema 1 gegeben. Als Behälter für den Szintillator diente eine Aluminiumküvette. Dadurch wurde die Szintillationseffektivität vergrössert und der Nulleffekt vermindert (Tabelle 1). Der Untersuchung wurde eine Reihe von Fotovervielfachern unterworfen. Als die besten erwiesen sich die Fotovervielfacher ФЭУ-13 und ФЭУ-1С. Zur Abschirmung wurde Blei und Quecksilber verwendet. Tabelle 2 zeigt die Einwirkung der Abschirmung und des Diskriminators auf den Nulleffekt.

Bei der Verwendung des Fotoervielfachers ФЭУ-1 С Nr. 5789 gelang es, den Nulleffekt auf  $6,62 \pm 0,06$  Impulse pro Minute herabzusetzen, wobei die Aktivität des heutigen Kohlenstoffes  $9,02 \pm 0,12$  Impulse pro Minute betrug. Die Ergebnisse zeigen, dass eine 24-stündige Zählungsperiode die Datierung von Proben bis zu einem Alter von 28 500 Jahren ermöglicht.

Zur Kontrolle der Apparatur und Methodik wurden Messungen an Objekten bestimmten Alters durchgeführt. Die experimentellen Ergebnisse der  $C^{14}$ -Datierung stimmen mit den Ergebnissen der anderen Altersbestimmungsmethoden gut überein (Tabelle 3).

*Institut für Zoologie und Botanik  
der Akademie der Wissenschaften der  
Estnischen SSR*