

ДЕНДРОКЛИМАТОХРОНОЛОГИЯ И РАДИОУГЛЕРОД

(Материалы Второго Всесоюзного совещания по дендрохронологии и дендроклиматологии,
Каунас: 25-27 сентября 1972 года)

Г.Е. Кочаров, В.А. Алексеев, Х.А. Арсланов,
Т.Т. Битинискас, А.Л. Девирц, В.А. Дергачев,
Ф.С. Завельский, Р.Я. Мецваринишвили, Е.Н. Романова,
А.А. Семенов, К.С. Шуля

ВРЕМЕННЫЕ ВАРИАЦИИ СОДЕРЖАНИЯ РАДИОУГЛЕРОДА В АТМОСФЕРЕ ЗЕМЛИ И РАЗЛИЧНЫЕ АСТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ГЕОФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Введение

В 1965 г. по инициативе академика Б.П. Константинова были начаты систематические исследования по комплексной проблеме временных вариаций содержания радиоуглерода в атмосфере Земли. Б.П. Константиновым, Г.Е. Кочаровым были сформулированы задачи и программа исследований [1, 2], выполнение которых потребовало совместной деятельности ученых из различных областей науки: физика и астрофизика, геология и геофизика, химия, геохимия и космохимия, ботаника и лесоведение и т.д. Естественно, при организации и проведении столь комплексной проблемы имелись значительные трудности. Но благодаря таланту и возможностям академика Б.П. Константинова, многие трудности были устранены своевременно, и, несмотря на короткий срок, уже достигнуты существенные успехи. Целью настоящей работы является попытка подвести итоги работы за прошедшие 5-7 лет. Учитывая, что труды Тбилисского (1969) [3] и Вильнюсского (1971) [4] совещаний по радиоуглероду и материалы Вильнюсского совещания по дендрохронологии и дендроклиматологии [5] опубликованы, некоторые вопросы будут либо полностью опущены либо рассмотрены по возможности кратко.

В исследованиях по проблеме временных вариаций радиоуглерода в атмосфере Земли участвовали институты Академии Наук СССР: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, институт археологии (Ленинградское отделение), ГЕОХИ им. Вернадского, Геологический институт; институт ботаники АН Литовской ССР, институт зоологии и ботаники АН Эстонской ССР, Ленинградский госуниверситет (НИГЭИ), Тбилисский госуниверситет.

Все проблема временных вариаций содержания радиоуглерода в атмосфере Земли может быть условно разделена на следующие части:

1. Генерация и распределение радиоуглерода в различных частях обменного резервуара. Связь между различными астрофизическими и геофизическими явлениями и содержанием C^{14} в атмосфере.

2. Получение точно датированных годовых колец.

3. Химическая подготовка образцов для радиоуглеродных исследований.

4. Измерение содержания C^{14} в образцах с высокой точностью.

В соответствии с таким делением и построена структура настоящей статьи.

Общее редактирование всей статьи и ее компоновка, выполнены В.А. Дергачевым и Г.Е. Кочаровым.

Глава I. ГЕНЕРАЦИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОУГЛЕРОДА В РАЗЛИЧНЫХ ЧАСТЯХ ОБМЕННОГО РЕЗЕРВУАРА. СВЯЗЬ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ АСТРОФИЗИЧЕСКИМИ И ГЕОФИЗИЧЕСКИМИ ЯВЛЕНИЯМИ И СОДЕРЖАНИЕМ C^{14} В АТМОСФЕРЕ

Быстрое развитие техники детектирования слабых радиоактивностей и успехи, связанные с изучением истории Земли, межпланетного и космического пространства, привели к возможности использования радионуклидов, образующихся под воздействием космических лучей, для изучения различных астрофизических и геофизических явлений.

Открытие изотопа C^{14} дало в руки исследователей новый инструмент для обширных исследований в недалеком прошлом нашей планеты — до 100 000 лет. Изучение Земли с помощью радиоуглерода проводится ядерными науками.

С помощью C^{14} устанавливают время минувших эпох, историю жизни наших предков. C^{14} служит не только качественным, но и количественным методом изучения движений атмосферы и гидросферы, обмена углерода между атмосферой и океаном, обмена воздушных масс между тропосферой и стратосферой, северным и южным полушариями и т. д. Как по кривой распада радиоактивных изотопов устанавливается возраст горных пород, так возможна и оценка возраста океанических вод, что имеет большое значение в океанографических исследованиях.

Изучение закономерностей глобального выпадения продуктов ядерных взрывов, изучение распространения в атмосфере и гидросфере радиоактивных примесей, являющихся отходами атомной промышленности с помощью изотопа C^{14} имеет не только познавательное, но и большое практическое значение.

В последнее время радиоуглерод занимает важное место в изучении климатических условий, в особенности, в четвертичное время.

Изотоп C^{14} используется не только для изучения явлений на поверхности Земли. В настоящее время с помощью радиоуглерода изучается круг явлений в такой большой системе, как Земля — межпланетное пространство — космос.

Уже давно ученые научились определять возраст метеоритов, но только с помощью радиоуглеродного метода удается выяснить время падения метеоритов.

С 1965 года по инициативе академика Б.П. Константинова и Г.Е. Кочарова ведутся комплексные исследования по проблеме временных вариаций содержания радиоуглерода.

Регулярные совместные обсуждения результатов, полученных в различных лабораториях, взаимная помощь и объединение усилий в выполнении большой программы исследований даст важные сведения по геофизике и астрофизике.

В настоящей главе кратко рассмотрены вопросы образования радиоуглерода в атмосфере Земли, его распределение в различных резервуарах; указаны факторы, влияющие на скорость образования радиоуглерода.

§ I. Космическое излучение вблизи границы атмосферы Земли.

Шестьдесят лет назад австрийским ученым Гессом было доказано, что в земную атмосферу из космического пространства проникает излучение — космические лучи. В настоящее время, благодаря развитию спутниковой техники, растет интенсивность физических экспериментов в космическом пространстве и уже получена огромная информация о природе частиц космического излучения, их интенсивности и энергии. Исследования показали, что источником космического излучения могут быть различные объекты в Галактике, в том числе и Солнце. В результате многочисленных экспериментов удалось установить, что космическое излучение приходит на Землю изотропно, энергия частиц колеблется в большом диапазоне от миллионов электронвольт

вплоть до миллиарда триллионов электровольт (доли Гэв - 10^{12} Гэв).

Состав первичного космического излучения за пределами атмосферы Земли определяется распространенностью элементов во Вселенной, механизмом их ускорения и характером распространения космических лучей от источника до места наблюдения. Для определения химического состава первичного космического излучения используются различные типы детекторов, поднимаемые за пределы земной атмосферы ракетами, спутниками, шарами-зондами. Также при определении химического состава и интенсивности космических лучей в области энергий до 15 Гэв в качестве спектроскопа используется магнитное поле Земли.

В табл. I представлены современные результаты определения (1970-1971 гг.) распространенности космических лучей, выполненные с помощью спутников, ракет и баллонов в верхних слоях атмосферы. Космические лучи в основном состоят из протонов, α -частиц. Имеются также тяжелые элементы, электроны, γ -лучи, нейтрино. Относительная распространенность элементов в галактических космических лучах с энергиями от 100 до 300 Мэв/нуклон показана на рис. I.

Таблица I

Ядерный состав космических лучей в верхних слоях атмосферы по измерениям на спутниках, ракетах, баллонах, выполненным в 1970-71 гг.

(все данные нормированы на C=100)

Элемент	Заряд	Относительная распространенность			
		По данным [6]	По данным [7] > 1 Гэв/нуклон	По данным [8]	По данным [9] > 850 Мэв/нуклон
H	1			$2\frac{1}{5} \cdot 10^4$	
He	2	591 $\pm$ 931	2900 $\pm$ 300	2700 $\pm$ 500	
Li	3	23 $\pm$ 2	13 $\pm$ 3	17 $\pm$ 2	15,0 $\pm$ 0,6
Be	4	13 $\pm$ 1	10 $\pm$ 3	10 $\pm$ 1	8,5 $\pm$ 0,5
B	5	33 $\pm$ 2	26 $\pm$ 4	26 $\pm$ 3	26,5 $\pm$ 0,8
C	6	100	100	100	100
N	7	31 $\pm$ 3	24 $\pm$ 3	12 $\pm$ 3	24 $\pm$ 1
O	8	67 $\pm$ 3	77 $\pm$ 10	102 $\pm$ 6	88
F	9	3 $\pm$ 1	1,7 $\pm$ 0,4	3 $\pm$ 1	1,1 $\pm$ 0,2
Ne	10	15 $\pm$ 1		20 $\pm$ 3	15,7 $\pm$ 0,7
Na	11	4 $\pm$ 2		1 $\pm$ 1	2,5 $\pm$ 0,3
Mg	12	9 $\pm$ 4		27 $\pm$ 4	18 $\pm$ 0,7
Al	13	<4		1 $\pm$ 1	2,3 $\pm$ 0,3
Si	14	6 $\pm$ 2		23 $\pm$ 4	12,0 $\pm$ 0,6
P	15			0,6 $\pm$ 0,2	0,4 $\pm$ 0,1

Оценки показывают, что космические лучи на пути от источников до Земли проходят слой вещества примерно 3 г/см^2 и в результате ядерных столкновений их состав несколько меняется. При столкновении высокоэнергичных космических лучей с ядрами атомов атмосферы Земли образуются вторичные частицы: нейтроны, протоны, легкие ядра, пионы, каоны, гипероны.

Поскольку первичное космическое излучение определяет характер вторичного излучения в атмосфере Земли, необходимо знать, кроме химического состава космических частиц, также энергетические спектры ядерных компонент излучения, а также характеристики взаимодействий различных частиц.

Дифференциальный энергетический спектр космических лучей в области кинетических энергий $E_k > 1 \text{ Гэв/нуклон}$ (число частиц с энергией в интервале $E, E + dE$)

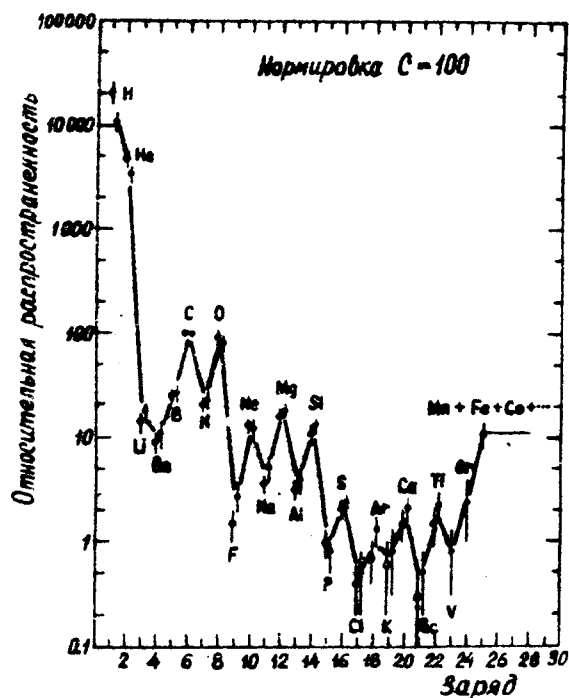


Рис. 1. Зависимость относительной распространенности элементов в галактических космических лучах по данным спутников [7]:
- IMP-4, май 1967 г. - май 1968 г.;
- IMP-5, июнь 1969 г. - декабрь 1970 г.

обычно представляют в виде:

$$N(E)dE = (\gamma-1)KE^{-\gamma}dE, \quad (1)$$

где γ -показатель степени, зависящий от энергии (обычно $\gamma \approx 2,5-2,7$ и очень слабо зависит от энергии до 10^5-10^6 Гэв), K - постоянная.

С дифференциальным энергетическим спектром частиц связан интегральный энергетический спектр следующим образом:

$$N(>E) = \int_E^\infty N(E)dE = KE^{-(\gamma-1)}. \quad (2)$$

Различают также дифференциальную и интегральную (глобальную) интенсивности космических частиц. Глобальная интенсивность - число частиц, пересекающих сферу сечением в 1 см^2 в единицу времени по всем направлениям. Глобальная интенсивность вблизи границы атмосферы Земли в два раза меньше, чем далеко от поверхности Земли, вследствие экранировки нижней полусферы объемом Земли.

Интенсивность космических ядер по экспериментальным данным, полученным с помощью спутников вблизи границы атмосферы Земли с энергией больше 2,5 Гэв/нуклон приведена в табл. 2.

Таблица 2

Интенсивность космических лучей вблизи поверхности атмосферы Земли, построенная по данным работы [10]

Ядро или группа ядер	Заряд Z	Средний атомный вес, A	Интенсивность частиц или поток, I [частиц/ $\text{м}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{стер.}$]	Число нуклонов в потоке AI	Распространенность по числу нуклонов, %
p	1	1	1300 ± 100	1300	92,5
He	2	4	94 ± 4	376	6,7
Li, Be, B	3-5	10	$2,0 \pm 0,3$	20	0,14
C, N, O, F	6-9	14	$6,7 \pm 0,3$	94	0,48
Ne, Na, ..., K	≥ 10	31	$2,0 \pm 0,3$	62	0,14
Ca, Sc, ...	≥ 20	51	$0,5 \pm 0,2$	25	0,04

На рис. 2 а, б, в, представлены дифференциальные энергетические спектры частиц космических лучей в области больших и малых энергий. При низких энергиях (кинетическая энергия $E_k < 1 \frac{\text{Гэв}}{\text{нуклон}}$) наблюдается модулирование интенсивности космических лучей Солнцем. Результаты измерения спектра первичных космических лучей представлены на рис. 3.

В работе А.Н. Чарахчян и Т.Н. Чарахчян [16] получен интегральный энергетический спектр для протонов галактических космических лучей в межзвездном пространстве (свободный от 11-летней солнечной модуляции), который можно аппроксимировать

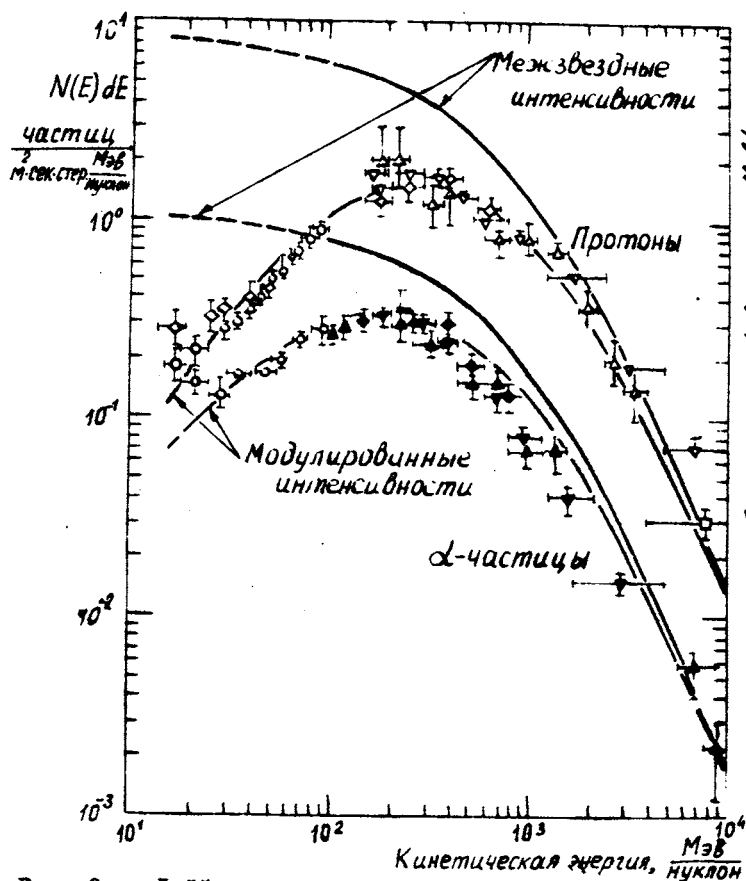


Рис. 2 а. Дифференциальный энергетический спектр частиц первичного космического излучения низких энергий ≤ 30 МэВ/нуклон [11]; межзвездные интенсивности, согласно [12].

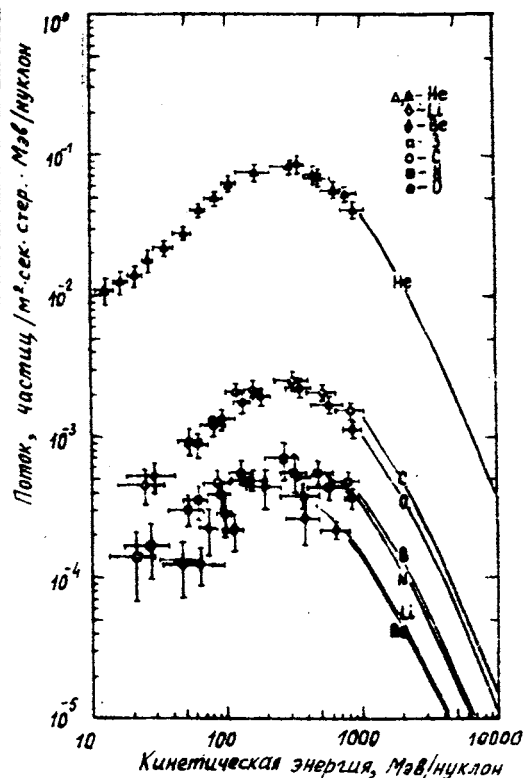


Рис. 2 б. Дифференциальный энергетический спектр галактических ядер He, Li, Be, B, C, N, O, измеренный на IMP-5 в период июнь 1969 г. - июнь 1970 г. при энергиях от 10 до 1000 МэВ/нуклон [13].

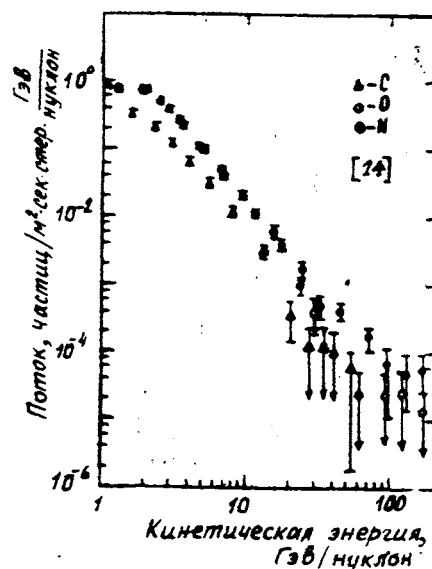
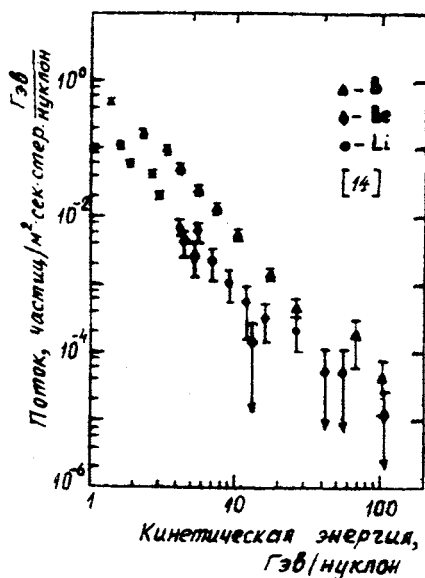


Рис. 2 в. Поток ядер Li, Be, B, C, N, O в области энергий 10-10⁴ ГэВ [14].

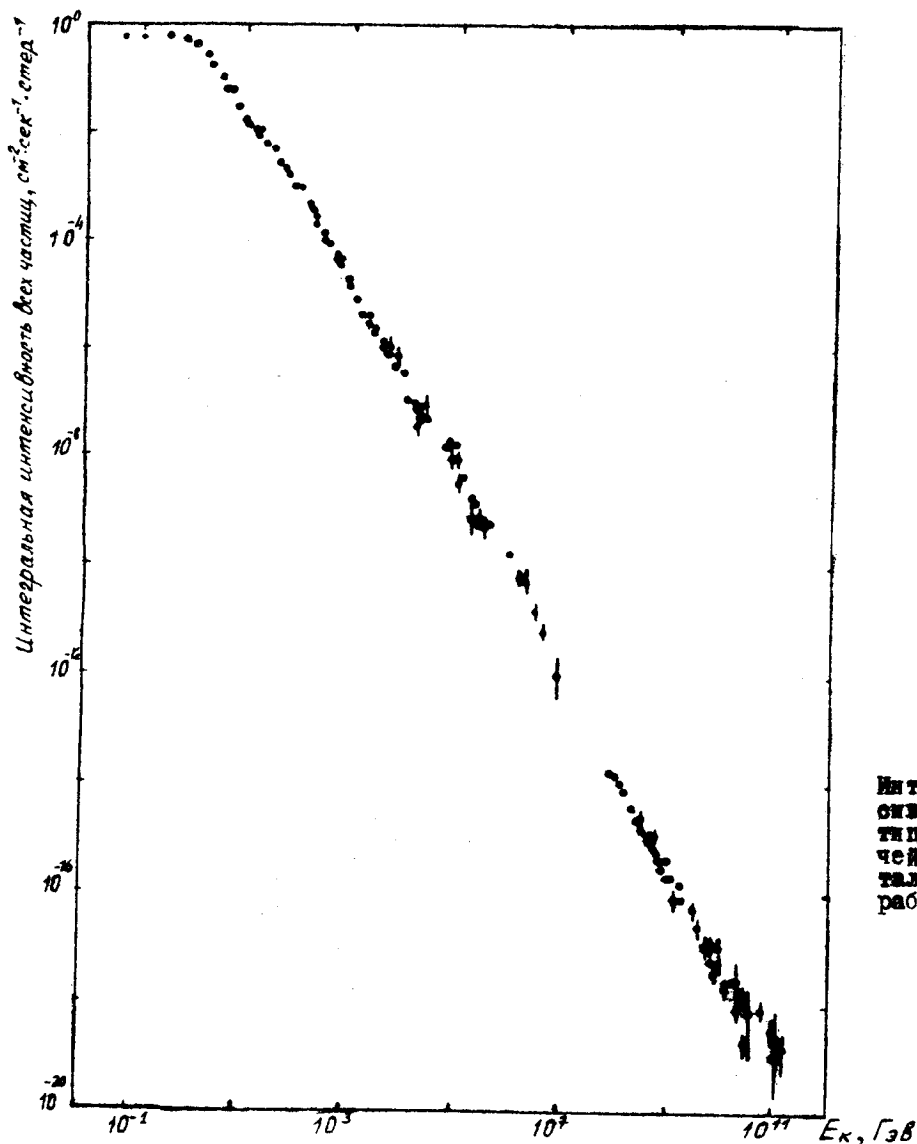


Рис. 3.
Интегральная интенсивность всех частиц космических лучей по экспериментальным данным из работы [15].

эмпирическим выражением:

$$N(>E) = 2 \cdot 10^4 \left[\frac{1}{(2 + E_k)^2} - \frac{3}{(2 + E_k)^3} \right] \quad (3)$$

для $0,1 \leq E_k \leq 30$ Гэв,

где E_k - кинетическая энергия протонов (Гэв). Максимум дифференциального спектра $N(E)$ приходится на энергию $E_k = 0,45$ Гэв.

В области малых энергий с $E_k < 1$ Гэв/нуклон форма спектра уже не определяется предыдущими формулами (1) и (2). Дело в том, что магнитное поле Земли не пропускает в атмосферу частицы, имеющие импульсы, меньше критических, которые зависят от геомагнитной широты и вычислены [17]. Так, протоны космических лучей с энергий меньше 15 Гэв не достигают земной поверхности в области экватора. Учет влияния геомагнитного поля позволяет определить, какая часть потока космических лучей отражается геомагнитным полем.

Расчеты показывают, что магнитное поле Земли пропускает космические частицы, приходящие по вертикали с импульсами больше 15-17 Гэв/с (с - скорость света) для однократно заряженных частиц и примерно 8 Гэв/с для ядер с $A = 22$. Этот эф-

фект носит название - высокоширотное обрезание спектра космических частиц. Характер высокоширотного обрезания спектра зависит от солнечной активности [18], т. е. форма энергетического спектра в области малых энергий значительно подвержена временным флуктуациям. Высокоширотное обрезание особенно отчетливо проявляется в период максимума солнечной деятельности.

Кроме этого эффекта, существование межпланетных магнитных полей приводит к вариациям интенсивности космических лучей [19], которые зависят от широты и высоты наблюдения. Приходится также учитывать и солнечные космические лучи.

При прохождении космического излучения через вещество частицы уменьшают свою энергию. Обычно путь, на котором доля энергии уменьшается в e -раз, называется пробегом поглощения L , который определяется показателем энергетического спектра, распределением доли энергии после взаимодействия β и пробегом взаимодействия λ [20]:

$$L = \frac{\lambda}{1 - \langle \beta \rangle} \quad (4)$$

(пробег взаимодействия - путь, на котором число частиц, не испытавших взаимодействия, убывает в e -раз; сечение взаимодействия связано с пробегом взаимодействия простым соотношением $\lambda = 1/\beta n$, а в веществе $\lambda = \rho/\beta n = A m_p / \beta$, где A - атомный вес, m_p - масса протона, ρ - плотность, n - число ядер в 1 см.³)

Доля полной энергии сталкивающихся частиц E_0 , расходуемая на образование вновь рожденных частиц в одном акте, называется коэффициентом неупругости K [20]:

$$K = \sum E_i / E_0 \quad (5)$$

где $\sum E_i$ - энергии вторичных вновь рожденных частиц.

§ 2. Прохождение космических лучей через атмосферу Земли. Космическое излучение, приходящее к Земле из Галактики и от Солнца, непосредственно взаимодействует с верхней атмосферой Земли. Существенные изменения в ней претерпевают космические лучи, а рентгеновское и ультрафиолетовое излучение полностью поглощаются.

Первичные космические лучи, состоящие из протонов, α -частиц и ядер более тяжелых элементов и обладающие, как было указано выше, широким спектром энергий, при попадании в атмосферу Земли сталкиваются с ядрами атомов атмосферы. При столкновении обычно разрушаются как сама первичная частица (α -частица или более тяжелое ядро), так и ядро-мишень (ядра азота, кислорода и т. д.). Среди продуктов столкновения наблюдается большое количество вторичных частиц с достаточно высокой энергией. Схема образования потомства вторичных частиц в атмосфере после соударения первичной с ядрами мишени показана на рис. 4. Среди множества родившихся частиц преобладают нестабильные частицы - нейтральные (π^0) и заряженные (π^+ и π^-) мезоны, распадающиеся на β -частицы, γ -кванты, мезоны, нейтроны по схемам:

$$\begin{aligned} \pi^0 &\rightarrow \gamma + \gamma; \quad \gamma \rightarrow e^- + e^+, \\ \pi^+ &\rightarrow \mu^+ + \nu, \\ \pi^- &\rightarrow \mu^- + \nu. \end{aligned}$$

Нуклоны ($n, p, \bar{n}, \bar{p}$), К-мезоны и гипероны (Υ) в свою очередь взаимодействуют с другими ядрами в атмосфере. Мезоны большой энергии (в особенности π^+ и π^-) также могут вызывать ядерные взаимодействия практически, как и нуклоны. Прежде чем достигнуть поверхности Земли, космическим лучам необходимо преодолеть общее количество вещества в вертикальном столбе воздуха от Земли до границы атмосферы 1030 г/см^2 (общая масса воздуха составляет примерно $5 \cdot 10^{15} \text{ т}$).

Строение атмосферы представлено на рис. 5 [21], а в табл. 3 приведен состав атмосферы Земли.

Таким образом, в нижней атмосфере Земли преобладают смеси газов из азота, кислорода и аргона. Примерно до высот 50 км (обычно считают верхней границей ат-

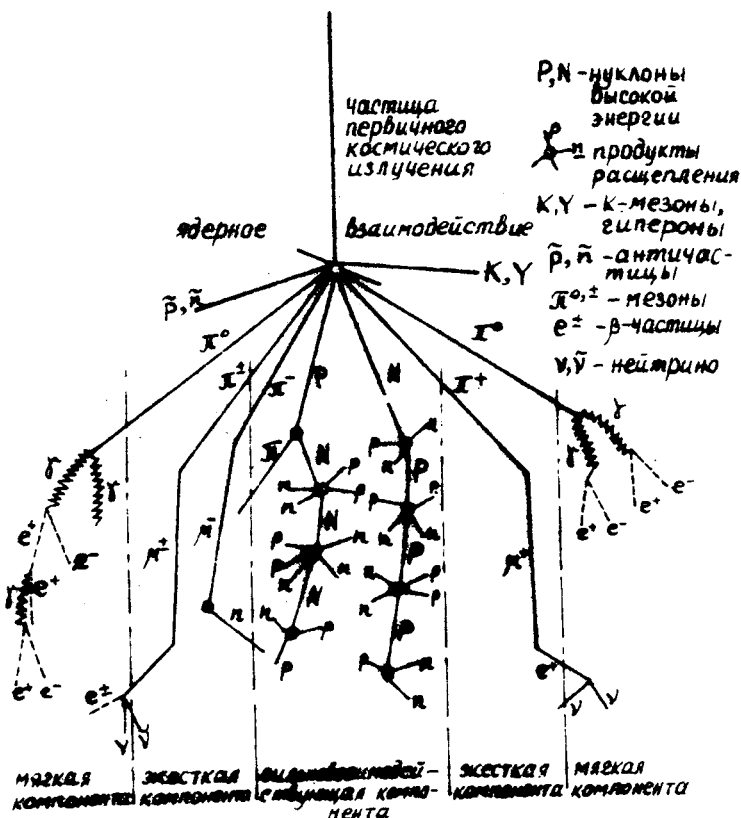


Рис. 4. Примерная схема столкновения первичного ядра космических лучей с ядром атома атмосферы

мосферы) химический состав атмосферы остается постоянным. Состав атмосферы более высоких слоев из-за действия в основном ультрафиолетового и рентгеновского излучений несколько изменяется.

Различают два типа взаимодействия космических лучей - упругое и неупругое. В первом случае между налетающей частицей и встречным ядром происходит обмен кинетической энергией без изменения внутренних состояний частиц, т. е. частицы рассеиваются. Взаимодействие является не упругим, если при столкновении частиц рождаются новые частицы.

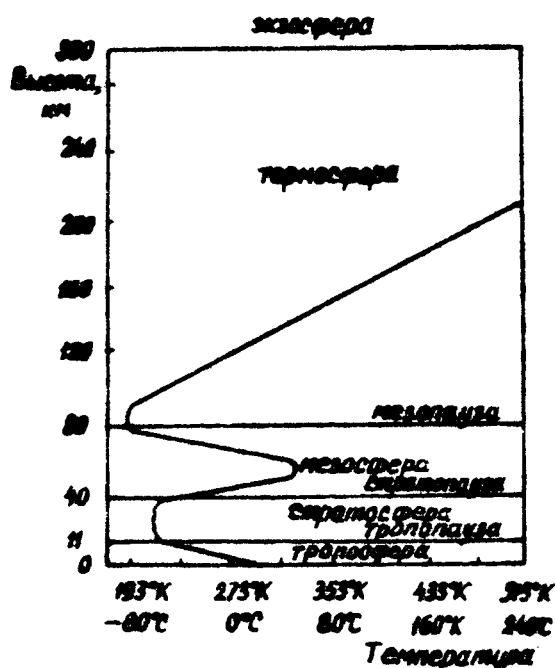


Рис. 5. Строение атмосферы Земли.

Столкновения первичных космических частиц, имеющих энергию $\geq 10^9$ ГэВ, с ядрами атомов воздуха вызывают ядерные расщепления (в экспонируемых фотомульсиях при этом наблюдаются "звезды", вызванные космическими лучами), при этом возникают вторичные нуклоны. Первичный нуклон теряет лишь часть своей энергии на образование вторичных частиц. Примерно половина энергии сохраняется у вторичного нуклона (средний коэффициент неупругости $K \approx 0,5$ [24]). Вторичные нуклоны замедляются в основном посредством упругого рассеяния нуклонов, ионизационных потерь и ядерных взаимодействий.

При высоких энергиях ($\geq 10^9$ ГэВ) первичных протонов, α -частиц и более тяжелых ядер при взаимодействиях с ядрами атомов азота, кислорода и др. в атмосфере наблюдается множественное рождение частиц высокой энергии: Λ -мезоны, нуклоны, гипероны, K-мезоны, которые в свою

очередь могут вступить в ядерные взаимодействия, если не успеет распасться до столкновения. Учитывая, что пробег взаимодействия нуклонов λ между соударениями

составляет около 80 г/см^2 (для α -частиц и других тяжелых ядер $\sim 20 \text{ г/см}^2$), т. е. менее 10 % толщины атмосферы, можно заключить, что взаимодействие вторичных ядерно-активных частиц происходит неоднократно, при этом возникает ливень частиц; число частиц нарастает лавинообразно. Энергия первичной частицы последовательно распределяется между поколениями вторичных частиц до примерно 1 Гэв.

Таблица 3

Состав атмосферы на уровне моря

Газ	Объемное содержание [22], %	Объемное содержание [23], %	Весовое содержание [23], %	Вес газа, тонн
N_2	78,09	78,088	75,527	$3,78 \cdot 10^{15}$
O_2	20,95	20,949	23,143	$1,16 \cdot 10^{15}$
Ar	0,93	0,930	1,282	$6,41 \cdot 10^{13}$
CO_2	0,03	0,030	$4,56 \cdot 10^{-2}$	$2,28 \cdot 10^{12}$
Ne	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$6,25 \cdot 10^{10}$
He	$5,24 \cdot 10^{-4}$	$5,24 \cdot 10^{-4}$	$7,24 \cdot 10^{-5}$	$3,62 \cdot 10^9$
Kr	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$3,30 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{10}$
Xe	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$8,60 \cdot 10^{-6}$	$3,90 \cdot 10^{-5}$	$1,95 \cdot 10^9$
H_2	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$3,48 \cdot 10^{-6}$	$1,74 \cdot 10^8$
O_3	$1,0 \cdot 10^{-6}$	-	-	-
CH_4	$< 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$7,75 \cdot 10^{-5}$	$3,88 \cdot 10^9$
N_2O	-	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$7,60 \cdot 10^{-5}$	$3,80 \cdot 10^9$

Порожденный первичной ядерно-активной частицей очень высокой энергии ($\sim 10^{10}$ Гэв) широкий атмосферный ливень, содержащий ядерную и электронно-фотонные компоненты, у поверхности Земли достигает огромных размеров (до нескольких сотен метров).

С увеличением глубины атмосферы наблюдается быстрое уменьшение числа ядерно-активных частиц, что обусловлено многократностью соударений, в результате которых энергия уменьшается в каждом соударении; кроме того, за счет распада уменьшается число μ -мезонов. Поверхности Земли достигает лишь незначительное количество ядерно-активных частиц вторичной компоненты [25] (рис. 6). Как видно из рис. 6, наибольшая интенсивность вторичного космического излучения у поверхности Земли обусловлена μ -мезонной компонентой, что объясняется ее малым сечением взаимодействия $\sim 10^{-29} \text{ см}^2/\text{нуклон}$). Нейтринная компонента космического излучения обладает настолько малым сечением взаимодействия ($\sim 10^{-45} \text{ см}^2$), что способна пройти огромную толщу вещества (например, звезду), не вступив во взаимодействие.

На уровне моря в зависимости от степени поглощения космических лучей атмосферой можно выделить следующие компоненты излучения:

- мягкую компоненту, состоящую из частиц, которые быстро поглощаются из-за ионизационного тормозного излучения и рождения электронно-позитронных пар, процессов образования электромагнитных каскадных ливней. Это в основном электроны, позитроны, γ -кванты;
- жесткую компоненту, состоящую из μ -мезонов, поглощающихся, главным образом, вследствие ионизационных потерь;
- сильновзаимодействующую компоненту, представляемую на уровне моря ядерно-активными частицами, большей частью нейтронами и протонами малых энергий, ионами (в высоких слоях атмосферы сюда относятся ядра гелия и других тяжелых элементов).

Для изучения вопроса образования радиоуглерода в атмосфере Земли нас будет интересовать, в первую очередь, сильновзаимодействующая компонента космических лучей.

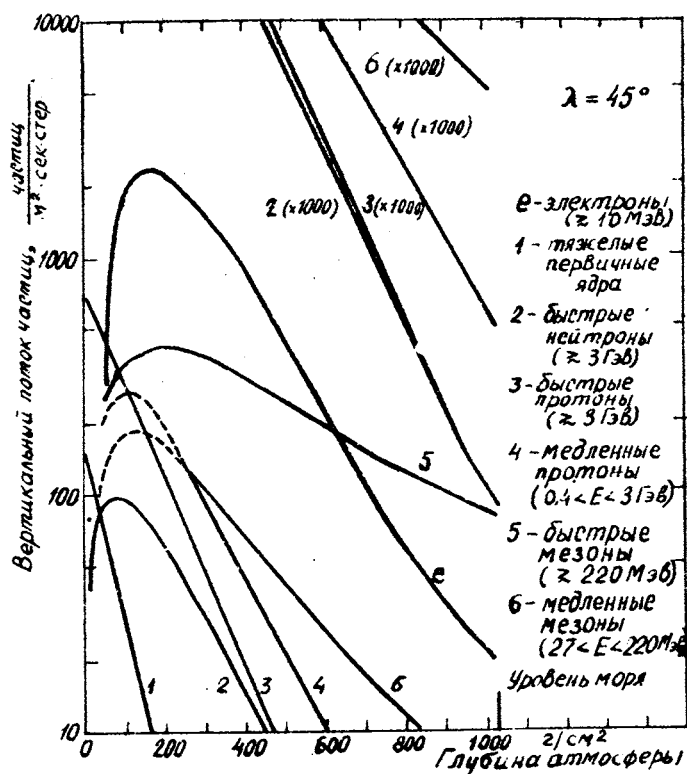
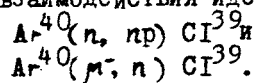


Рис. 6. Распределение вторичных частиц в глубине атмосферы Земли

§ 3. Радиоактивные изотопы в атмосфере Земли. Внесение природы космического излучения, его взаимодействия с ядрами атомов воздуха, создание аппаратуры высокой чувствительности для измерения малых количеств радиоактивных веществ привели к открытию изотопов, которые возникают, главным образом, в нижней стратосфере и верхней тропосфере под действием космических лучей. В атмосфере постоянно протекают реакции типов (n, p) , $(n, 2n)$, (n, α) , (n, γ) , (p, n) , (p, pn) и т. д., а также реакции, вызываемые мезонами, гамма-квантами и альфа-частицами космических лучей. При взаимодействии космического излучения с газами, составляющими атмосферу, образуются радиоактивные изотопы: H^3 , Be^7 , Be^{10} , C^{14} на ядрах азота и кислорода и P^{32} , P^{33} и S^{35} на ядрах аргона. Скорость образо-

вания радиоизотопов зависит от энергии космических лучей, изменения энергетического спектра космического излучения в атмосфере и характеристик взаимодействий различных первичных и вторичных частиц космических лучей, участвующих в этих процессах [26].

Основной вклад в образование радиоактивных изотопов вносят нуклоны, в меньшей степени, гамма-лучи, π -мезоны и K -мезоны. На уровне моря, а также на малых глубинах под землей, кроме нейтронов, важный вклад дают и мюоны. Хотя мюоны и слабо взаимодействуют с другими частицами, они могут образовывать детектируемые количества радиоактивного вещества. При этом необходимо учитывать образование радиоизотопа как от мюонов космического излучения, так и нейтронов, поскольку исходные ядра и конечный продукт взаимодействия идентичны, например,



Ядерные реакции обычно сопровождаются вылетом 2-4 протонов и 1-5 нейтронов, способных в свою очередь вызвать вторичные реакции. В работе [26] найдено, что образование радиоактивных изотопов на ядрах азота, кислорода и аргона обусловлено сравнительно медленными нуклонами с энергиями 100-400 МэВ. Большая часть радиоактивных изотопов (табл. 4) образуется в результате взаимодействия со вторичными нейтронами низкой энергии. Скорость образования изотопов пропорциональна потоку нейтронов.

Интенсивность образования радиоизотопов в стратосфере и тропосфере сильно зависит от высоты и широты места.

§ 4. Нейтроны в земной атмосфере. Для расчетов скорости образования радиоуглерода в атмосфере Земли необходимо знать энергетический спектр нейтронов, их

Таблица 4
Радиоактивные изотопы в атмосфере Земли, образованные космическими
лучами [27]

Изотоп	Период полураспада	Вид излучения	Энергия излу- чения	Основное ядро мишени
Be ¹⁰	2,5.10 ⁶ лет	β^-	550 кэв	N, O
Al ²⁶	7,4.10 ⁵ "	β^+	1,17 Мэв	Ar
Cl ³⁶	3,1.10 ⁵ "	β^-	714 кэв	Ar
Kr ⁸¹	2,1.10 ⁵ "	K-X - лучи		Kr
C ¹⁴	5730 "	β^-	156 кэв	N, O
Si ³²	500 "	β^-	100 кэв	Ar
Ar ³⁹	270 "	β^-	565 кэв	Ar
H ³	12,3 "	β^-	18 кэв	N, O
Na ²²	2,6 "	β^+ γ	540 кэв 1,37 Мэв	Ar
S ³⁵	87 дней	β^-	167 кэв	Ar
Be ⁷	53 "	γ	480 кэв	N, O
Ar ³⁷	35 "	K-X - лучи		Ar
P ³³	25 "	β^-	250 кэв	Ar
P ³²	14,3 "	β^-	1,7 Мэв	Ar

Примечание: таблица составлена для радиоактивных изотопов с периодом полураспада больше чем 1 день.

высотное распределение и временную и широтную зависимости.

В первичных космических лучах нейтроны связаны в ядрах гелия и других более тяжелых ядрах. Отсутствие свободных нейтронов в первичном космическом излучении объясняется небольшой средней продолжительностью жизни нейтрона ~ 12 минут. Распад нейтрона происходит по схеме $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$. Свободные нейтроны могут образовываться в околоземном космическом пространстве в реакциях первичных космических лучей с солнечным и межпланетным газом. Кроме того, во время солнечных вспышек наблюдаются большие потоки солнечных протонов с энергией ~ 10 – 100 Мэв, которые при столкновении с другими ядрами рожают свободные нейтроны, часть которых может достигнуть поверхности Земли. Действительно, поскольку средний пробег нейтрона равен произведению скорости нейтрона на время его жизни, то для тепловых нейтронов, обладающих скоростью ~ 2 км/сек, средний свободный пробег до распада составляет всего около $2 \cdot 10^3$ км, а расстояние между Землей и Солнцем составляет $1,5 \cdot 10^8$ км. Только нейтроны с энергией больше 1 Гэв могут преодолеть это расстояние не распадаясь. Очень быстрые нейтроны (100 – 1000 Гэв могут пробегать солнечную систему ($\sim 10^{10}$ км) до своего распада. Это говорит о том, что практически все нейтроны, испущенные межзвездными источниками, распадаются раньше, чем достигнут атмосферы Земли.

Как указывалось выше, первичные космические лучи с энергией > 1 Гэв вызывают ядерные каскады в атмосфере. Энергия в нуклонном каскаде распределяется между отдельными частицами. До энергий нуклонов примерно 500 Мэв участие их в ядерных взаимодействиях одинаково. Ниже 500 Мэв протоны теряют свою энергию посредством ионизации.

Нейтроны, проходя через толщу атмосферы, рассеиваются (упругим или неупругим образом) и затем поглощаются. При упругом столкновении нейтрон передает часть своей энергии ΔE ядру. Максимальную энергию нейтрон передает при лобовых ударах

$$\Delta E_{\max} = \frac{4m_n M_A}{(m_n + M_A)^2} = \frac{4A}{(1+A)^2} E_n, \quad (6)$$

где m_n и M_α — соответственно массы нейтрона и ядра, A — массовое число, E_n — энергия нейтрона. Так, при лобовых столкновениях с протонами $\Delta E_{\max} = E_n$, с ядром гелия $\Delta E_{\max} = 0,64 E_n$. $\Delta E_{\max}$ уменьшается с увеличением атомного номера (массы) вещества. При скользящих соударениях ядру может передаваться энергия в широкой области от 0 до $\Delta E_{\max}$. Замедление продолжается до энергий, соответствующих тепловому равновесию со средой. Спектр тепловых нейтронов близок к максвелловскому. Средняя энергия теплового движения нейтронов $E = \frac{3}{2} kT$, а наиболее вероятная тепловая энергия нейтронов $E = kT$, где k — постоянная Больцмана, T — температура, $^{\circ}\text{K}$.

Так как температура в нижних слоях атмосферы (рис. 5) колеблется от $\sim 200^{\circ}\text{K}$ до 350°K , то и тепловая энергия нейтронов в этой области будет примерно от 0,017 эв до 0,029 эв.

Замедлившиеся в атмосфере Земли нейтроны захватываются ядрами азота N^{14} и вызывают образование радиоуглерода по реакции $N^{14}(n, p)C^{14}$.

При взаимодействии космических лучей с ядрами фотонейтронов в последних наблюдаются ядерные расщепления в виде "звезд". Для механизма образования нейтронов в атмосфере важно знать количество нейтронов, образующихся в одном ядерном расщеплении, их зависимость от типа ядер. Многочисленные эксперименты, проведенные в космическом пространстве, на ускорителях, по измерению числа нейтронов, образующихся в различных материалах под действием космического излучения, позволили оценить скорость образования нейтронов в атмосфере в результате ядерных взаимодействий. По данным работы [28], она оказалась равной 4,5 нейтрона в колонке атмосферы с поперечным сечением 1 см^2 в 1 сек.

В равновесной области атмосферы ($\sim 700 - 200 \text{ г/см}^2$) число нейтронов и "звезд", равны между собой, а это значит, что количество образующихся "звезд" на ядрах атомов атмосферы относится друг к другу в соответствии с составом атмосферы. На рис. 7

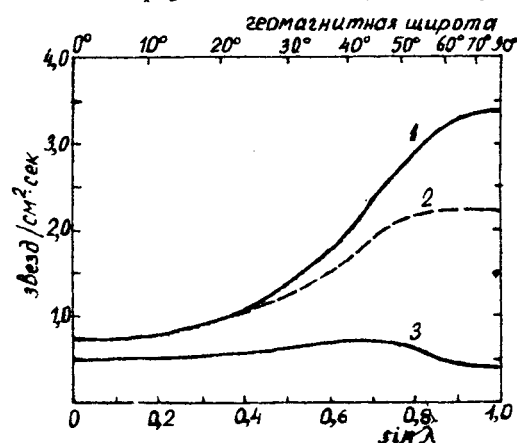


Рис. 7. Зависимость числа ядерных расщеплений в столбе воздуха сечением 1 см^2 от геомагнитной широты λ .
1 — число звезд в период солнечной активности 1948–1949 гг.;
2 — число звезд в период самой высокой солнечной активности (1958 г.);
3 — число ядерных расщеплений ниже тропосферы.

показано распределение возникающих "звезд" в равновесной области между стратосферой и тропосферой [29]. Средняя глобальная скорость образования "звезд" в атмосфере составляет $1,8 \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$. Распределение нейтронов в атмосфере описывается транспортным уравнением.

На рис. 8 приведены результаты изучения зависимости распределения медленных нейтронов по высоте в атмосфере Земли [30]. Каждая кривая относится к определенной геомагнитной широте λ . Из рис. 8 видно, что распределение медленных нейтронов имеет отчетливый максимум в области примерно 15 км (давление около 100 мбар). В высоких широтах наблюдается смещение максимума распределения в область больших высот, что является следствием уменьшения обрезания спектра космических лучей магнитным полем.

С широтным ходом общей интенсивности космических лучей согласуется и зависимость нейтронов от широты. На рис. 9 представлена широтная зависимость медленных нейтронов по

различным данным [31]. Из приведенных кривых видно, что широтный эффект нейтронов зависит и от высоты наблюдения. Особенно значителен эффект в высотах слоев.

Проверка поглощения L нейтронов также имеет зависимость от геомагнитной широты.

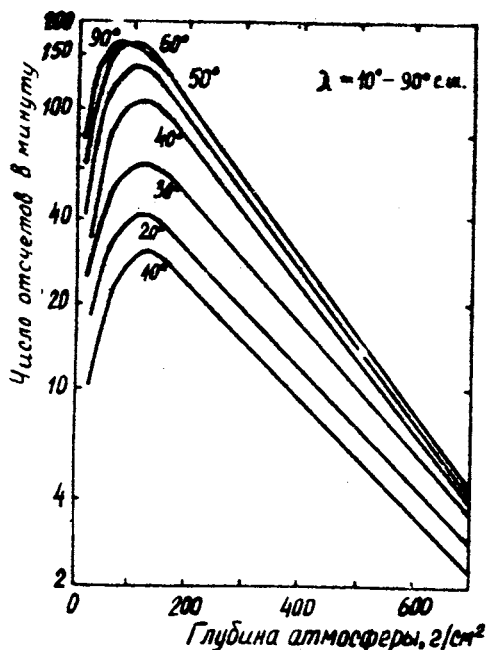


Рис. 8. Распределение медленных нейтронов по высоте в атмосфере Земли для различных широт λ .

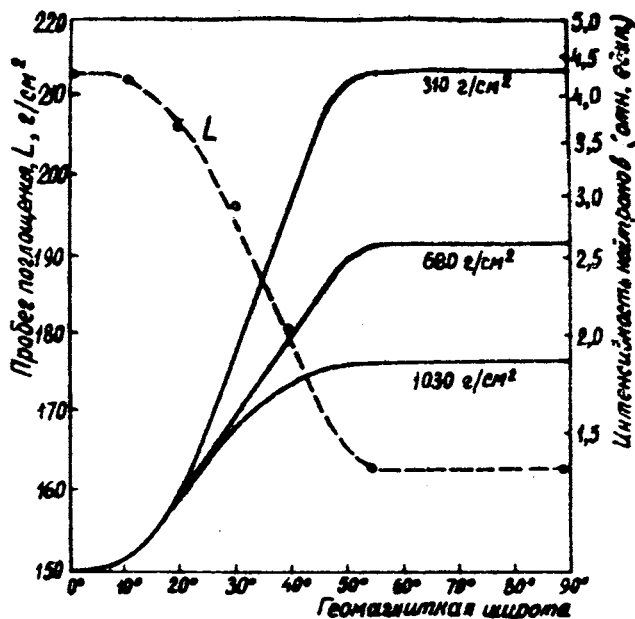


Рис. 9. Широтная зависимость нейтронов космических лучей на различных высотах: 310 г/см², 680 г/см², 1030 г/см². Пунктирная кривая - пробег поглощения нейтронов в зависимости от геомагнитной широты.

На рис. 9 показана кривая пробега поглощения нейтронов, построенная в работе [31] по результатам различных исследователей.

Для определения скорости образования нейтронов в атмосфере Земли важно знать распределение нейтронов по энергиям, замедления и поглощения их в воздухе.

Рассмотрим спектры нейтронов.

Наиболее детальное исследование спектра нейтронов в атмосфере было проведено в работе [32] в интервале энергий от тепловых до примерно 1 Гэв на геомагнитной широте 44° северной широты от уровня моря до ~200 г/см². В эксперименте были использованы детекторы: нейтронный монитор, резонансный детектор для захвата нейтронов в области 4,9 эв, ионизационная камера деления висмута, пропорциональный счетчик протонов отдачи, счетчик нейтронов. Используя данные измерений, авторы получили равновесное пространственное и энергетическое распределение для нейтронов, образуемых космическими лучами. На рис. 10 показан дифференциальный энергетический спектр потока нейтронов [33]. Необходимо отметить, что экспериментальные данные о спектре медленных нейтронов очень скудны, так как обычная методика исследования спектров мало чувствительна в данном случае из-за низкой интенсивности излучения атмосферных нейтронов.

Форма спектра в области малых энергий (< 1 эв) определяется двумя конкурирующими процессами: процессом поглощения и замедления. По данным [33] с достаточной степенью точности можно считать, что спектр медленных нейтронов в атмосфере не зависит от высоты, широты и долготы.

В области энергий 1 эв - 10 кэв спектр имеет приблизительно энергетическую зависимость $1/E$. Однако, если происходит поглощение нейтронов или утечка их в этой области энергий, а также если сечение рассеяния зависит от энергии, то форма спектра модифицируется и зависимость становится приблизительно равной $1/E^d$. Расчеты показывают, что d мало отличается от единицы в глубине атмосферы, т. е.

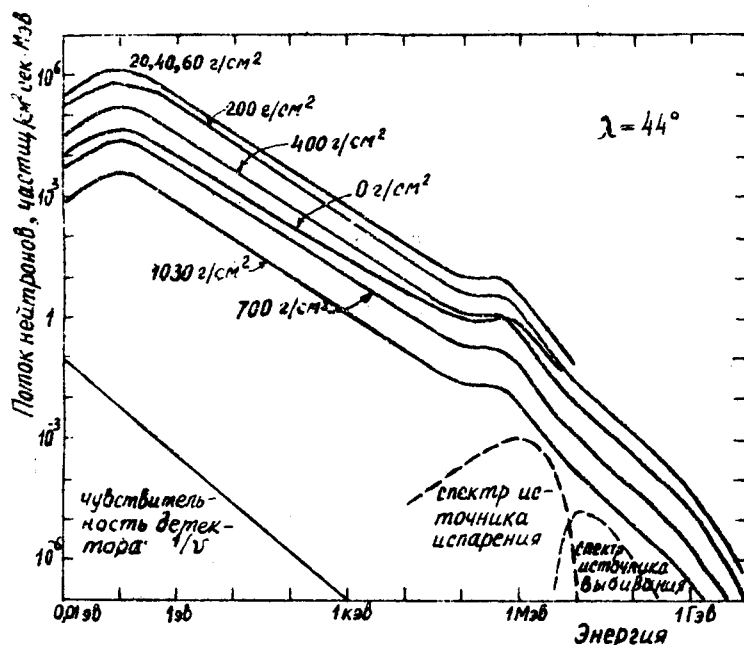


Рис. 10. Дифференциальные энергетические спектры нейтронов в зависимости от высоты в атмосфере на геомагнитной широте 44°

Из экспериментальных измерений соотношения было получено [33], что скорость образования нейтронов в прямых процессах в 4,1 раза меньше скорости образования в процессе испарения.

Следует заметить, что форма спектра может несколько меняться как вблизи верхней границы атмосферы вследствие нарушения равновесия между образующимися и замедляющимися нейтронами из-за учета нейтронов в космическое пространство и у нижней границы атмосферы из-за добавки нейтронов из верхних слоев Земли.

Для энергий $E \leq 10$ Мэв спектр нейтронов на уровне моря для низкоэнергетической области показан на рис. II а [34], а для высокоэнергетической – рис. II б. Полученный поток нейтронов в работе [34] в 2-3 раза меньше, чем в работе [33], в области энергии, которая является наиболее эффективной для образования изотопов. В области самых низких энергий здесь даже большее различие, причем результаты работы [34] согласуются с [35].

В работе [38] был рассчитан спектр нейтронов в атмосфере путем приближенного решения транспортного уравнения более точным методом. Кроме того, здесь использовался более точный ход высотной зависимости скорости образования нейтронов в атмосфере. На рис. I2 представлен рассчитанный спектр нейтронов в интервале от тепловых энергий до ~ 10 Мэв в сравнении с результатами других работ [32, 33, 39]. Спектр [38] в пределах погрешности согласуется со спектром [39] и [32, 39] за исключением области от 0,1 до 4 Мэв, где экспериментальные результаты превышают теоретические в 2-3 раза. Исследование спектров нейтронов в различных областях энергии по результатам других работ проведено в [40].

Для детального учета образования нейтронов по высоте всей атмосферы необходимо также знать все факторы получения и утечки нейтронов. Известно, что нейтроны могут образовываться под действием π и μ -мезонов и γ -квантов высоких энергий. Экспериментальные результаты и теоретические оценки дают для образования нейтронов за счет этих факторов добавку в несколько процентов. Утечка (альбе-до) нейтронов из верхних слоев атмосферы в космическое пространство составляет

в равновесной области указанные эффекты мало влияют на энергетическую зависимость.

В энергетической области 50 кэв – 1 Мэв спектр определяется как процессами замедлений, так и спектром нейтронов испарения. Испарение нейтронов, протонов, пионов и легких ядер происходит в случае, когда ядро захватывает быструю частицу и очень сильно возбуждается. Нейтроны испарения имеют среднюю энергию ~ 1 Мэв. Спектр нейтронов испарения в момент образования можно представить в виде [33]:

$$(E_n) dE_n \sim E_n e^{-\frac{E}{1.5 \times 10^8}} dE_n. \quad (7)$$

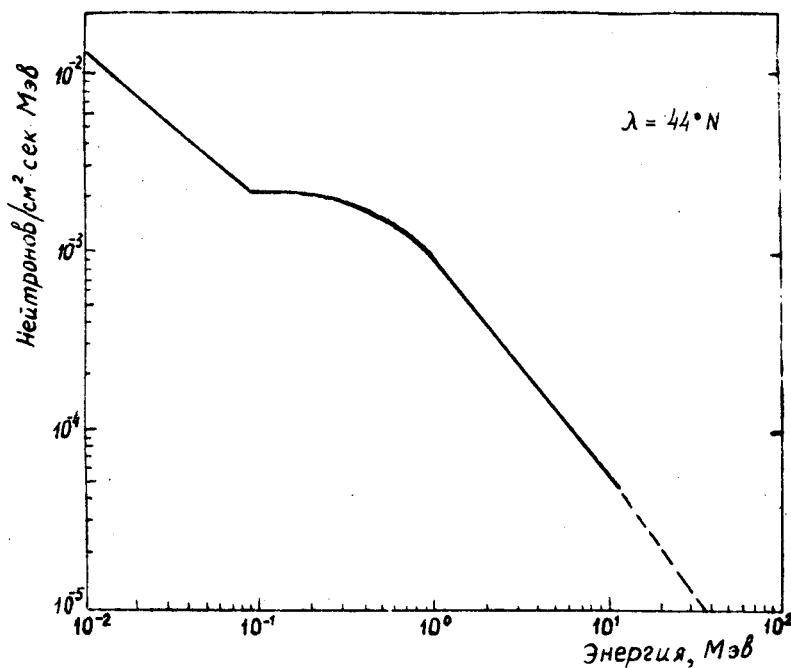


Рис. II а. Энергетический спектр нейтронов космических лучей на уровне моря.

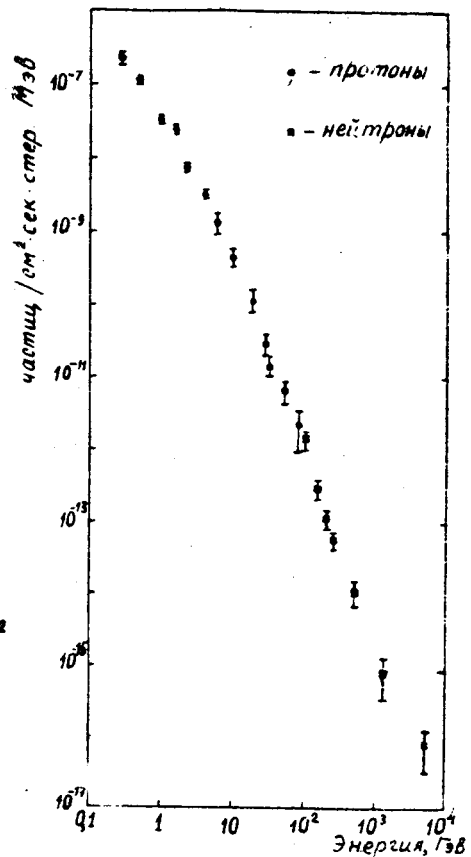


Рис. II б. Измеренный поток нуклонов космических лучей на уровне моря: протоны [35]; нейтроны [36].

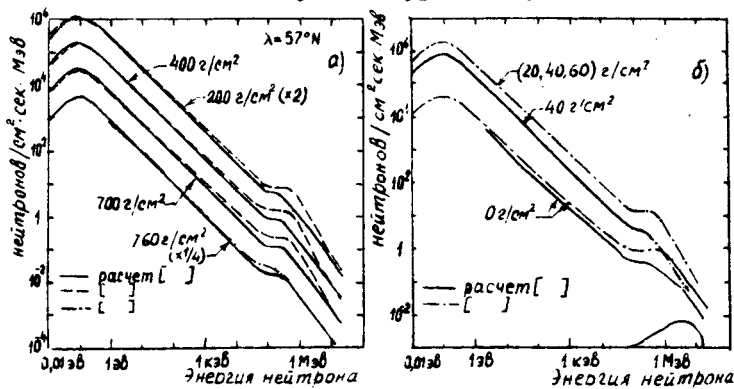


Рис. I2. Сравнение спектров нейтронов:
а) в равновесной области ($\sim 200-700 \text{ г/см}^2$). Результаты [32, 33, 39] основаны на экспериментальных данных, [38] — расчетные данные;
б) выше равновесной области. Результаты рассчитаны из диффузионного приближения [38].

по результатам работ [34, 41, 42].

§ 5. Образование радиоуглерода. Как уже указывалось, большинство радиоактивных изотопов в атмосфере Земли образуется при взаимодействии вторичных нуклонов космического излучения, обладающих сравнительно низкой энергией с ядрами атомов атмосферы (в основном N, O, Ar).

Скорость образования радиоактивных изотопов под воздействием космических лучей зависит от различных параметров: энергетического спектра излучения, изменения излучения в глубине атмосферы, физических характеристик всевозможных первичных и вторичных компонент космических лучей, участвующих в этих процессах. Число вторичных нейтронов и протонов увеличивается в атмосфере по мере уменьше-

15 % [33]. Вклад нейтронов, образуемых за счет солнечных вспышек будет оценен несколько позже.

На рис. I3 приведен интегральный поток нейтронов космических лучей в глубине атмосферы по

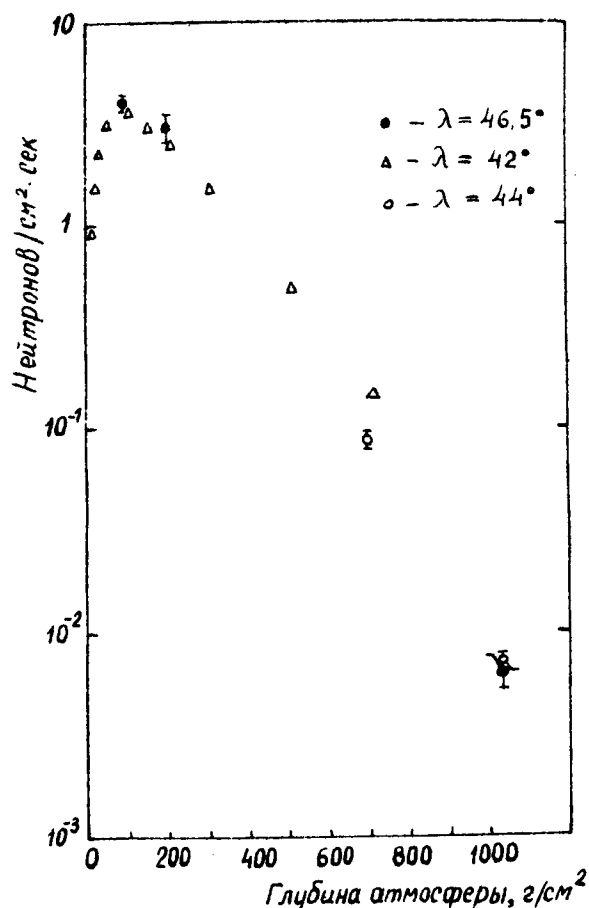


Рис. 13. Интегральный поток нейтронов, построенный по измерениям:
● - [41]; Δ - [42]; ○ - [34].

ния энергии, и при низких энергиях нуклонов преобладают нейтроны из-за отсутствия у последних потерь на ионизацию.

Образование радиоуглерода в атмосфере возможно в следующих ядерных взаимодействиях (табл. 5) [31].

Самое высокое сечение реакций, происходящих в атмосфере на азоте (N^{14}) под действием нейтронов космических лучей, относится к тепловым нейтронам ($\sigma_{\text{тепл.}} = 1,75 \pm 0,05$ барн) [43], что во много раз выше сечений для других реакций с N^{14} . У кислорода сечение для тепловых нейтронов $0,4 \pm 0,1$ барн [43]. Если учесть, что концентрация других ядер атомов атмосферы чрезвычайно мала, т. е. реакций в атмосфере, происходящих с участием нейтронов также мало, то в первом приближении можно считать, что все тепловые нейтроны, получаемые из космического излучения, участвуют в образовании радиоуглерода.

Сечение реакции $N^{14}(n, p)C^{14}$ в области энергий от тепловых ($\sim 0,025$ эв) вплоть до 0,1 Мэв можно представить в зависимости от энергии нейтронов E_n следующим образом [30]:

$$\sigma = 0,269 E_n^{-1,2} \text{ барн.} \quad (8)$$

Таблица 5

Скорость образования радиоуглерода при взаимодействии нейтронов с ядрами атомов атмосферы

Реакция	Энергия реакции, Мэв	Распространенность изотопа относительно ядра N^{14} ($N^{14} = 100$ %)	Относительная скорость реакции, %	Относительная скорость реакции в атмосфере
$C^{13}(n, \gamma)C^{14}$	+ 8,17	0,00023	0,05	$1,15 \cdot 10^{-9}$
$N^{14}(n, p)C^{14}$	+ 0,626	100	100	1
$N^{15}(n, d)C^{14}$	- 7,98	0,37	< 1	$< 3,7 \cdot 10^{-5}$
$O^{16}(n, He^3)C^{14}$	- 14,6	26,9	< 1	$< 2,69 \cdot 10^{-5}$
$O^{17}(n, \alpha)C^{14}$	+ 1,82	0,0099	23	$2,30 \cdot 10^{-5}$
$Ne^{20,21,22}$ расщепление		0,0012	< 1	$< 1,2 \cdot 10^{-7}$

Примечание: 1. Положительная энергия указывает на экзотермическую реакцию, отрицательная - на эндотермическую.

2. Изотоп N^{14} составляет 99,63 % полного количества азота в атмосфере.

Кроме тепловых, азотом могут захватываться и быстрые нейтроны. В области пороговых значений 0,5-2 Мэв (рис. 14), где имеются резко выраженные резонансы с

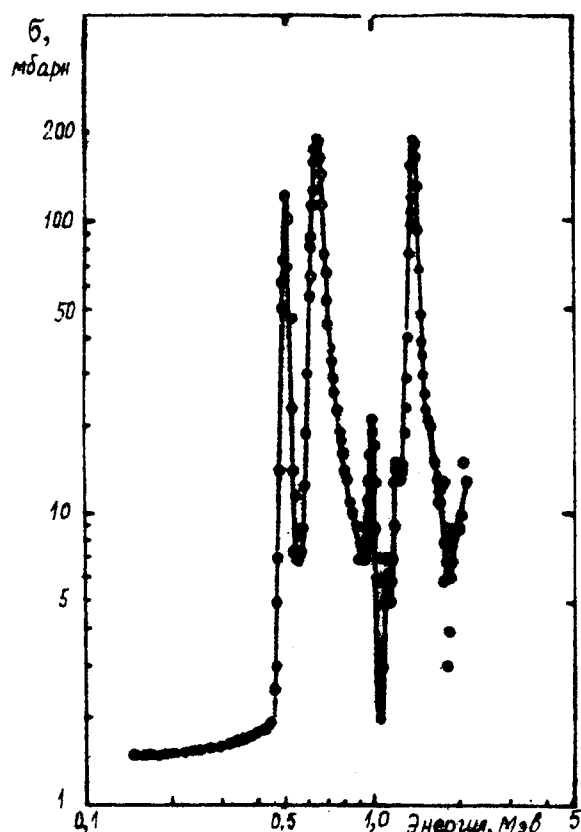


Рис. 14. Сечение реакции (n, p) на азоте.

где θ — ядерная температура ($\theta \approx 1-1,5$ Мэв).

В работе [44] показано, что нейтроны космических лучей, получаемые из испарительного типа "звезд", образованных первичными и вторичными нуклонами, имеют энергии ≤ 300 Мэв. При энергиях нуклонов космических лучей примерно выше нескольких Гэв нейтроны возникают за счет прямых соударений. Число таких нейтронов можно представить в виде [44]:

$$N(E_n) \sim E_n^{-2} \exp(-160 E_n^{-2}). \quad (10)$$

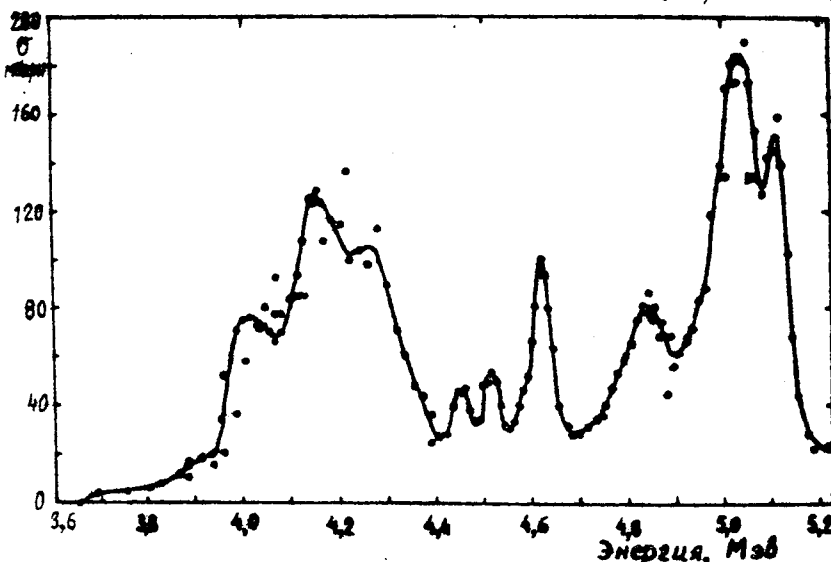


Рис. 15. Сечение реакции (n, α) на кислороде.

максимальными значениями сечений [43]: для резонанса 0,5 Мэв максимальное значение сечения ~ 120 мб; для резонанса 0,64 Мэв — ~ 200 мб; для резонанса 0,99 Мэв — ~ 20 мб; резонанса 1,41 Мэв — 200 мб, которые резко спадают приблизительно до 10 мб; возможно образование радиоуглерода захватом быстрых нейтронов. Захват нейтронов при несколько больших энергиях осуществляется и на ядрах кислорода в (n, α) -реакциях, где также имеется несколько резонансов (рис. 15).

Кроме тепловых, в образовании радиоуглерода необходимо учитывать нейтроны испарения и нейтроны, получаемые за счет прямого взаимодействия высокоэнергетичных космических нуклонов с ядрами атомов атмосферы. Как уже указывалось, число нейтронов в момент их образования в секунду в энергетическом интервале от E_n до $E_n + dE_n$ в испарительных процессах можно представить в виде:

Хеес [33] показал, что $\sim 52\%$ нейтронов за счет прямых соударений замедляются в энергетическом интервале следующим образом: 10–3,16 Мэв (44%), 3,16–1 Мэв (66%), остальные ниже 1 Мэв; 43% нейтронов поглощается и 5% уходит из атмосферы в космос.

По результатам работ [33, 38] можно оценить расход замедлившихся нейтронов на

различные процессы. Так, примерно 60 % нейтронов захватывается азотом N^{14} , образуя радиоуглерод, около 25 % нейтронов поглощается в других реакциях, образуя изотопы H^3 , B^{11} , C^{12} , C^{13} и примерно 15 % уходит из атмосферы. Представляет интерес оценить также энергетический интервал, в котором наиболее эффективно идут эти процессы. Оказывается, что из 60 % "радиоуглеродных" нейтронов примерно 58 % поглощается при энергиях меньше 1 Мэв, а 2 % при энергиях 1 - 10 Мэв. 15 % нейтронов альbedo распределяется следующим образом: при энергиях меньше 1 Мэв убегает примерно 9 %, при энергиях 1 - 10 Мэв - 5 %, и 1 % при более высоких энергиях. При еще более высоких энергиях происходит поглощение нейтронов в других реакциях, от этого говорит и вероятность захвата их, при энергии < 1 Мэв поглощается ~2 %, 1 - 10 Мэв - 10 % и 13 % при более высокой энергии.

Уравнение для скорости образования радиоуглерода можно получить из рассмотрения развития ядерно-каскадного процесса в атмосфере Земли, исследуя нуклонную компоненту космических лучей, уравнение для которой имеет вид [20]:

$$\frac{\partial N(E, x)}{\partial x} = -\frac{1}{\lambda_p} N(E, x) dE + \frac{1}{\lambda_p} \int_E^\infty N(E', x) n_p(E', E) dE', \quad (11)$$

где $N(E, x)$ - интенсивность нуклонов энергии E на глубине x ; λ_p - пробег взаимодействия нуклонов; $n_p(E', E)$ - спектр вторичных частиц.

Будем считать спектр вторичных нуклонов на границе атмосферы степенным, тогда

$$N(E, x) = N(E, 0) dE \exp(-x/\lambda_p), \quad (12)$$

где λ_p - пробег поглощения.

Если учесть, что в первичном излучении присутствуют также и ядра более тяжелых элементов, которые при взаимодействии с атмосферой Земли дадут дополнительные нуклоны, то изменение интенсивности нуклонов происходит по уравнению:

$$dN(E, x) = -dx N(E, x) dE + \sum_i \int_E^\infty \frac{\lambda_p}{x_i} dx B_i(E', x) \times \\ \times dE' W_i(E', E) dE \quad \text{и} \quad \int_E^\infty dx N(E', x) dE' n_p(E', E) dE, \quad (13)$$

где $B_i(E', x) dE'$ - спектр ядра i на глубине x ;

$B_i(E', x) dE' = B_i(E', 0) dE' \exp(-x/L_i)$, L_i - пробег поглощения i -го ядра, E' - энергия на нуклон.

$W_i(E', E)$ - вероятность образования i -ым ядром нуклона с энергией E (в атмосфере в среднем образуется $A/2 \sim 2$ вторичных нуклонов за счет i -го ядра).

Рассмотрим образование нейтронов для простоты только за счет одного нуклона первоначальной энергии E по аналогии с образованием нейтронов, генерируемых протонами в солнечной фотосфере [45, 46].

Первичный нуклон с энергией E может образовать в первом взаимодействии с ядрами атомов воздуха следующее число вторичных нейтронов:

$$m_1(E) = \int_0^E \sigma_n(E') e^{-\frac{x}{L(E, E')}} \frac{dx}{dE'} dE', \quad (14)$$

где $\sigma_n(E')$ - сечение для образования нейтрона в атмосфере падающим на нее протоном энергии E' ;

$x = R(E) - R(E')$ - расстояние, на котором энергия протона уменьшается с E до E' ; $L(E, E')$ - средний пробег поглощения протона в воздухе в интервале энергии от E' до E ; $dx/d\tau$ - дифференциальные потери энергии протона в воздухе.

Рождаемые в первичном взаимодействии нуклона вторичные нуклоны могут образовывать следующее поколение нейтронов. Запишем число третичных нейтронов:

$$m_2(E) = \int_0^E \sigma_{n_1}(E') \rho_{n_1}(E', E) e^{-\frac{x}{L(E, E')}} \times \\ \times \frac{dx}{dE'} dE' \int_0^{E'} \sigma_{n_2}(E_j) e^{-\frac{x}{L(E', E_j)}} \frac{dx}{dE_j} dE_j, \quad (15)$$

где $\sigma_{N_i}(E')$ – сечение для образования вторичного нуклона первичным.

$P_{N_i}(E_j, E)$ – вероятность, что вторичный нуклон, образованный падающим нуклоном энергии E , будет лежать в энергетическом интервале E_j и $E_j + dE_j$.

Учитывая, что, кроме нуклонов, в космическом излучении присутствуют и более тяжелые ядра, при взаимодействии которых с ядрами атмосферы развивается ядерный каскад, причем каждые вторичные частицы дают новое поколение нейтронов, можно записать полное число нейтронов, генерируемое частицей в атмосфере с энергией E на нуклон:

$$m_i(E) = m_{ii}(E) + \sum_j [m_{ji}(E) + m_{ji}(E) + \dots] = \int_0^E \sigma_{ii}(E') e^{-\frac{R_i(E) - R_i(E')}{L_i(E, E')}} \frac{dE'}{dE} dE' + \sum_j \int_0^E dE_j \int_0^{E_j} \sigma_{ji}(E') P_{ji}(E_j, E) e^{-\frac{R_i(E) - R_i(E')}{L_i(E, E')}} \frac{dE'}{dE} \int_0^{E_j} \sigma_{ji}(E_j) e^{-\frac{R_i(E_j) - R_i(E'_j)}{L_i(E_j, E'_j)}} \frac{dE'_j}{dE_j} dE'_j. \quad (16)$$

По оценкам [46] вклад второго члена в уравнении (16) составляет 10 % для полного образования нейтронов с энергией 1 ГэВ протонами; 40 % – для $E = 2$ ГэВ; 60 % – для $E = 4$ ГэВ. Если умножить число нейтронов, полученное из взаимодействия i -ой частицы с энергией E и ее вторичных нуклонов, на вероятность захвата нейтрона ядром атома атмосферы $P_i(E)$, чтобы образовать радиоуглерод, получим полное число атомов C^{14} , генерируемых налетающей частицей в атмосфере Земли:

$$M_i(E) = P_i(E) m_i(E). \quad (17)$$

Скорость образования радиоуглерода космическими лучами падающими на атмосферу Земли можно записать [47]:

$$Q = \sum_i \int_0^\infty \pi \varphi_i(E) M_i(E) dE, \quad (18)$$

где Q – скорость генерации радиоуглерода (число атомов C^{14} в 1 см² столба воздуха в 1 сек);

$\varphi_i(E) dE$ – число частиц сорта i космического излучения с энергией на нуклон от E до $E + dE$ на 1 см².сек.стер.

Поскольку в первичном космическом излучении присутствуют ядра водорода, гелия, углерода, азота и кислорода в наибольшем количестве по сравнению с остальными ядрами, то, ограничиваясь этими составляющими, можно уравнение для скорости образования радиоуглерода переписать следующим образом:

$$Q = \int_0^\infty \pi \frac{N_p}{N_\Sigma} \varphi_p(E) dE + \int_0^\infty \pi \frac{N_\alpha}{N_\Sigma} \varphi_\alpha(E) dE + \int_0^\infty \pi \frac{N_C}{N_\Sigma} \varphi_C(E) dE + \int_0^\infty \pi \frac{N_N}{N_\Sigma} \varphi_N(E) dE + \int_0^\infty \pi \frac{N_O}{N_\Sigma} \varphi_O(E) dE, \quad (19)$$

где N_Σ – суммарное количество ядер H, He, C, N, O в космическом излучении. Интересно сравнить выход C^{14} для каждой из этих компонент космического излучения. Результаты расчета представлены на рис. 16. Используя приведенные выше энергетические спектры и ядерный состав потока космических лучей над атмосферой, можно определить скорость образования радиоуглерода. Для того, чтобы рассчитать зависимость скорости образования C^{14} от широты Q_λ необходимо учесть вертикальную жесткость обреза, тогда

$$Q_\lambda = \sum_i \int_{E_{\lambda i}}^\infty \pi \varphi_i(E) m_i(E) dE, \quad (20)$$

где $E_{\lambda i}$ – пороговая энергия частиц (ГэВ), соответствующая вертикальной жесткости обреза $R_{\lambda i}$ ($R_\lambda = 14,9 \cos^4 \lambda$).

При расчетах скорости образования радиоуглерода необходимо проводить абсолютную нормировку рассчитанного нейтронного потока к экспериментальным данным. Оказалось удобным нормировку относительной скорости образования C^{14} проводить по детектору тепловых нейтронов – счетчику нейтронов с трехфтористым бором, реакция в котором $B^{10}(n, \alpha) Li^7$ имеет такую же энергетическую зависимость сечения, как и реакция на азоте $N^{14}(n, p) C^{14}$.

В таблице 6 даны проинтегрированные по высоте скорости образования радиоуглерода на 1 см² земной поверхности в секунду для различных геомагнитных широт для

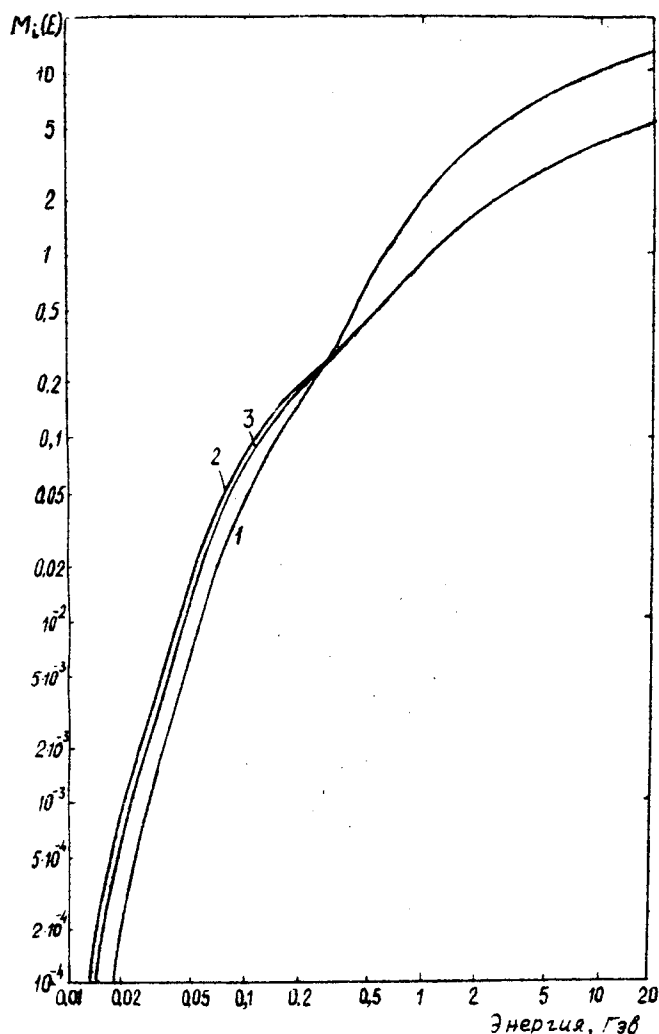


Рис. 16. Полное образование радиоуглерода — $M_i(E)$ из взаимодействия в атмосфере частиц i (1 — протоны, 2 — ядра гелия, 3 — ядра углерода, азота, кислорода) в функции энергии частицы E

солнечных минимума (1953–1954 гг.) и максимума (1957–1958 гг.) [47].

Интегрируя по широте, можно определить среднюю скорость образования радиоуглерода нейтронами космического излучения; для минимума солнечной активности (1953–1954 гг.) $Q_{min} = 2,42 \pm 0,48 \text{ C}^{14}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$, для максимума (1957–1958 гг.) $Q_{max} = 1,93 \pm 0,39 \text{ C}^{14}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$. (табл. 6). Сравнительно большие ошибки результатов обусловлены неопределенностями в поперечных сечениях реакций, неточности наших знаний характеристик ядерных взаимодействий в атмосфере.

На космические лучи в окружающем нас пространстве воздействуют определенные электромагнитные процессы в межпланетной среде и в области действия солнечного ветра. Поток космических лучей из Галактики модулируется в межпланетном пространстве. Теория модуляции развита в работах [19, 48, 49]. При установлении спектра галактических космических лучей приходится сталкиваться с вопросом абсолютной величины модуляции и остаточной модуляции во время периодов минимума солнечной активности. К сожалению, и в настоящее время еще нет однозначного ответа на этот вопрос. По результатам многочисленных работ модуляционную функцию можно записать в виде [50]:

Таблица 6

Скорость образования радиоуглерода для различных геомагнитных широт

Геомагнитная широта	Солнечный минимум (1953–1954 гг.)		Солнечный максимум (1957–1958 гг.)	
	Скорость образования нейтронов, $n/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$	Скорость образования радиоуглерода, $\text{C}^{14}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$	Скорость образования нейтронов, $n/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$	Скорость образования радиоуглерода, $\text{C}^{14}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$
0°	1,37	0,91	1,31	0,86
10°	1,42	0,94	1,35	0,89
20°	1,72	1,13	1,61	1,07
30°	2,56	1,70	2,28	1,51
40°	4,27	2,80	3,46	2,27
50°	6,53	4,20	4,95	3,19
60°	7,92	4,88	5,61	3,50
$70-90^\circ$	8,35	4,99	5,61	3,50
Среднее по Земле	3,81	2,42	2,99	1,93

$$n_e(R, \beta, t) = n_\infty(R, \beta, t) \exp[-\eta(t)/\beta \cdot f(R)], \quad (21)$$

где $n(R, \beta, t)$ — плотность частиц космических лучей как функция жесткости частиц R ($R = pc/Ze$), скорости частиц β , времени t ;

η — модуляционный параметр зависит только от времени и свойств межпланетной среды;

$f(R) \sim R^\alpha$ — зависит от свойств частиц, α зависит от характеристик нерегулярностей магнитных полей.

Во время солнечного минимума в этом спектре (21) функцию $f(R)$ можно записать в виде:

$$f(R) = \begin{cases} R & \text{для } R > R_0 \\ R_0 = \text{const} & \text{для } R < R_0 \end{cases}$$

Из экспериментальных данных η и R определены еще не совсем точно. Они простираются в следующих границах:

$$0,3 < \eta < 0,9 \text{ Гв} \quad \text{и} \quad 0,1 < R_0 < 0,8 \text{ Гв.}$$

Используя эти значения и экспериментальные данные нейтронного монитора и ионизационной камеры, представленные в работе [47], можно получить среднюю скорость образования радиоуглерода за три солнечных цикла (1937–1967 гг.) $2,23 \pm 0,10 \text{ C}^{14}/\text{см}^2 \text{сек.}$ (рис. 17), что близко к оценкам, полученным в различных работах, например, $2,2 \pm 0,1$ [51], $2,3 \pm 0,1$ [52] и др.

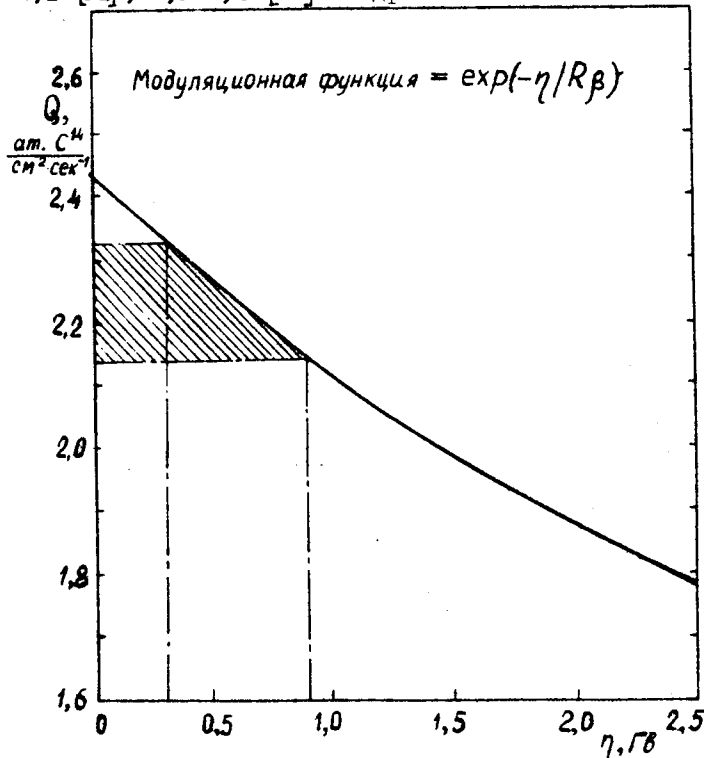


Рис. 17. Глобальная средняя скорость образования радиоуглерода как функция параметра η . Заштрихованная область соответствует изменению Q для допустимых границ $0,3 < \eta < 0,9 \text{ Гв.}$

§ 6. Распределение радиоуглерода в природе. Углерод является неотъемлемой частью живой материи; входит в состав карбонатов и органических веществ, растворенных в Мировом океане; участвует в обмене веществом между живой и неживой природой. Кроме этого, углерод содержится в почвах и атмосфере Земли. На каждый квадратный метр поверхности Земли в среднем приходится около 85 кг углерода. Углерод имеет следующие изотопы, свойства которых представлены в табл. 7 по данным [53].

Радиоактивные изотопы углерода из-за малых периодов полураспада, исключая изотоп C^{14} , не находят широкого применения в практике научных исследований.

Изотоп углерода C^{14} обладает рядом практически ценных свойств: мягкий β -излучатель, долговечен, сравнительная легкость регистрации. Благодаря этим свойствам

изотопа C^{14} , радиоуглеродный метод, предложенный В.Ф. Либби в 1946 году [54] и разработанный им в 1952 г. [55], получил широкое применение для определения возраста в археологии, гидрологии, климатологии и т. д.

Таблица 7

Изотопы углерода

Изотоп	Содержание в природе, %	Время жизни	Тип распада и максимальная энергия
C^{10}	-	19,1 сек	β^+ , 1,9 Мэв
C^{11}	-	20,5 мин	β^+ , 0,98 Мэв
C^{12}	98,89	-	-
C^{13}	I, II	-	-
C^{14}	$\sim 10^{-10}$	5730 лет	β^- , 156 кэв
C^{15}	-	2,3 сек	β^- , γ , 9,8 (β^-), 5,3 (γ)
C^{16}	-	0,74 сек	-

Впервые радиоуглерод в природе был обнаружен Либби и др. [56].

Образовавшийся в атмосфере C^{14} быстро окисляется в $C^{14}O_2$, смешивается с углекислым газом CO_2 и принимает участие в круговороте углерода в природе. Из атмосферы C^{14} поглощается растениями, ассимилируется ими в процессе фотосинтеза. Растения, развиваясь, выделяют углекислый газ в атмосферу. Живые организмы с пищей усваивают радиоуглерод. В результате дыхания и разложения отмерших организмов часть C^{14} попадает в атмосферу, часть в почву и воду. Проникая в гидросферу, C^{14} связывается неорганическими соединениями углерода, растворенными в морях и океанах, и существует преимущественно в виде растворенного бикарбоната. В результате реакций обмена с ионами растворенных карбонатов и бикарбонатов радиоуглерод снова возвращается в атмосферу.

Схема на рис. 18 изображает размеры различных резервуаров и содержит вре-

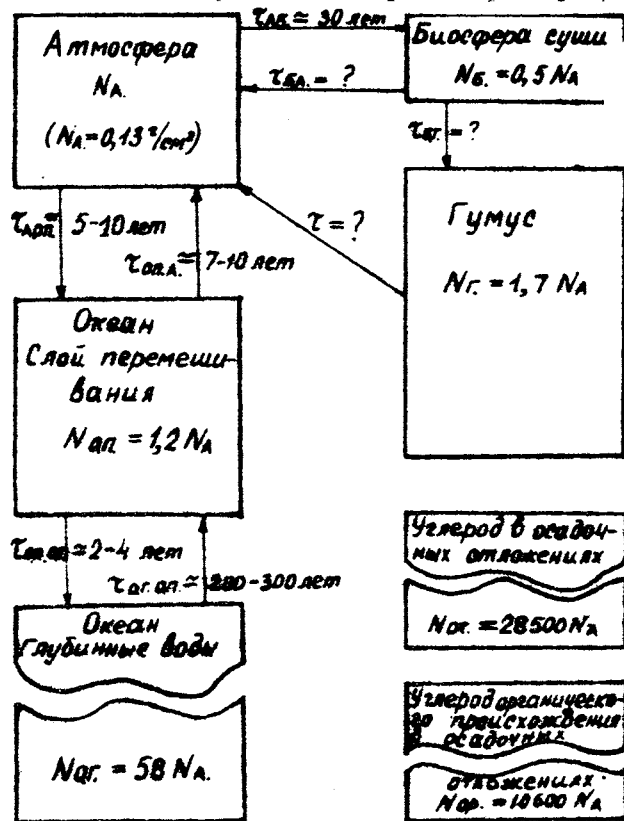


Рис. 18. Схема круговорота углерода между атмосферой и океаном.
 N — количество углерода в резервуаре, г/см для различных резервуаров:
 A — атмосфера, B — биосфера, $O.П.$ — перемешиваемый слой океана, $O.Г.$ — глубоководный слой океана, $Г$ — гумус;
 τ — скорость обмена углерода.

менные характеристики процессов обмена углеродом между ними. Схема впервые предложена Крейгом [57] и в настоящее время является общепринятой.

Как видно из схемы, наиболее важным является обмен углеродом между атмосферой, океаном и наземной биосферой. Наибольшая часть углерода содержится в различных формах в океане с неравномерным распределением его. Обычно при количественных оценках океан подразделяют, по крайней мере, на два слоя: верхний слой (50–100 м) над термоклином, который хорошо перемешивается под действием волн и ветра; глубокий слой под термоклином, плохо перемешиваемый и время перемешивания в нем исчисляется столетиями.

Сложив количество углерода в различных частях системы (рис. 18), получим общую сумму примерно 8 грамм углерода на cm^2 земной поверхности. Для того, чтобы оценить скорость распада C^{14} необходимо отнести удельную активность углерода к общему

количеству углерода, с которым может происходить обмен C^{14} . В табл. 8 приведена активность образцов земной биосферы [52]. Как показывает таблица, нет существенных различий между исследованными образцами, в среднем в биосфере она составляет $0,255 \pm 0,002$ распада/сек.г, что приводит к значению общей скорости распада C^{14} 2 атома/см².сек. Для скорости образования C^{14} в атмосфере выше получено значение $2,2 \pm 0,13$ атом C^{14} /см².сек.

Таблица 8
Радиоактивность образцов земной биосферы

Образцы	Геомагнитная широта	Абсолютная удельная радиоактивность, распад/сек. в секунду на грамм)
Белая ель (Ккон)	60° с.ш.	$0,247 \pm 0,005$
Норвежская ель (Швеция)	55° с.ш.	$0,256 \pm 0,009$
Вяз обыкновенный (Чикаго)	53° с.ш.	$0,245 \pm 0,009$
Ясень (Швейцария)	49° с.ш.	$0,253 \pm 0,005$
Листья жимолости (штат Теннесси, США)	47° с.ш.	$0,243 \pm 0,005$
Основные ветки и иглы (штат Нью-Мексико, США, высота 3600 м над уровнем моря)	44° с.ш.	$0,264 \pm 0,008$
Вереск (Северная Африка)	40° с.ш.	$0,241 \pm 0,007$
Дуб (Шерафут, Палестина)	34° с.ш.	$0,253 \pm 0,007$
Неизвестное дерево (Тегеран, Иран)	28° с.ш.	$0,260 \pm 0,005$
Ясень маньчжурский (Япония)	26° с.ш.	$0,247 \pm 0,005$
Неизвестное дерево (Панама)	20° с.ш.	$0,266 \pm 0,009$
Древесина "хлорофора эксцельса" (Либерия)	11° с.ш.	$0,251 \pm 0,006$
Стеркулия (Колакабана, Боливия, высота 2700 м над уровнем моря)	1° с.ш.	$0,258 \pm 0,008$
Эбеновое дерево (Маджоро, Маршалские острова)	0° в.ш.	$0,242 \pm 0,010$
Неизвестное дерево (Цейлон)	2° в.ш.	$0,255 \pm 0,011$
Бук (остров Огненная Земля)	45° в.ш.	$0,256 \pm 0,008$
Эвкалипт (Новый Южный Уэльс, Австралия)	45° в.ш.	$0,272 \pm 0,007$
Толений жир (Антарктида)	65° в.ш.	$0,261 \pm 0,005$
В среднем		$0,255 \pm 0,002$

Используя рис. 18, можно рассчитать количество природного C^{14} в различных частях обменных резервуаров. Результаты расчета приведены в табл. 9.

Таблица 9
 C^{14} в углеродном обменном резервуаре

Углеродный резервуар	Количество углерода в отдельных частях резервуара г/см ²	Количество природного C^{14} в различных частях обменного резервуара, атом C^{14} /см ²
Атмосфера	0,13	$7,5 \cdot 10^9$
Наземная биосфера	0,065	$3,8 \cdot 10^9$
Гумус	0,21	$12,4 \cdot 10^9$
Верхний слой океана	0,15	$8,8 \cdot 10^{11}$
Нижний слой океана	7,30	$4,3 \cdot 10^{11}$
Полный резервуар	7,9	$4,6 \cdot 10^{11}$

Примечание. Удельная активность углерода, участвующего в кругообороте, $0,255$ распад/сек.г соответствует $5,8 \cdot 10^{10}$ атомов/г С.

Любое органическое вещество, пока оно живет, возмещает распадающиеся атомы радиоактивного углерода, атомами C^{14} , содержащимися в пище и в воздухе, обрабатываемые космическими лучами. Т. о., живые организмы находятся в равновесии с космическим излучением. Предполагая, что удельная активность углерода была постоянной в прошлом, можно с момента смерти организма, когда прекращается его обмен с внешней средой, считать, что включаются радиоуглеродные часы. Измерения радиоактивности древних образцов, возраст которых был известен точно по хронологическим датам, подтвердил правильность определения возраста радиоуглеродным методом.

§ 7. Вариации радиоуглерода. Выполненные в последние годы обширные измерения концентрации радиоуглерода в кольцах деревьев, в атмосфере Земли, в океанических и континентальных водах, в ледниках и т. д. показали, что имеются существенные флуктуации содержания естественного радиоуглерода. При этом обнаружены как долговременные, так и кратковременные флуктуации. Кратковременные изменения характеризуются периодами сотни лет и амплитудой колебаний 1-2 %, а долговременные — периодами тысячи лет и амплитудой колебаний до 10-15 %^х). Так в период от ~2500 лет до 5500 лет от современности наблюдается увеличение концентрации радиоуглерода примерно на 14 % [58].

Вариации концентрации радиоуглерода в атмосфере Земли могут быть обусловлены изменениями во времени [47, 59-61].

1. Объемы обменных частей резервуаров (атмосфера, биосфера, океан).
2. Скорости перемешивания радиоуглерода в различных частях резервуаров и скорости перехода C^{14} между ними.
3. Скорости образования радиоуглерода Q .

Генетическая связь радиоуглерода и космического излучения приводит к тому, что скорость образования C^{14} откликается на любое изменение потока космических лучей. Именно, поэтому изменение радиоуглерода в точно датированных дендрохронологических образцах позволяет определить интенсивность космического излучения в год образования кольца.

Вариации содержания радиоуглерода в образцах с известным возрастом за счет первых двух причин Фриз [62] связывает с планетарными изменениями климата. Климатические источники вариации радиоуглерода можно разделить на две группы [63]:

- изменение скорости перемешивания и скорости отложения радиоуглерода внутри океанов;
- изменение параметров обмена атмосферного радиоуглерода с глубинными водами, выходящими к югу у Антарктиды.

О колебаниях климата могут давать информацию многочисленные процессы, протекающие на нашей планете и в космосе. К сожалению, объяснить всю сложность эволюции климата и причинную связь этих изменений явлениями и процессами, имеющими место на Земле, в океане, в космосе, еще не удастся. Недостаточна также и надежность и точность получаемых данных. Геологическими и радиологическими методами установлена синхронность изменений климата в прошлом и оледенений. Авторы [63] считают, что более холодный климат ведет к увеличению содержания радиоуглерода в атмосфере, причем это увеличение может быть значительным; так, холодные периоды в XV и XVII вв. совпадают с возрастанием уровня C^{14} [64]. В периоды повышения уровня C^{14} в атмосфере климат был более холодным, чем в периоды понижения C^{14} , т. е. между этими явлениями намечается отрицательная корреляция. В работе [63] сделаны некоторые количественные оценки влияния изменения параметров обмена ме-

^х) Здесь мы не рассматриваем амплитуду колебаний радиоуглерода за счет термоядерных взрывов.

ду различными частями резервуаров на содержание C^{14} в атмосфере, однако пока не ясен характер самих изменений параметров с температурой. Расчеты [65] показывают, что климатический эффект незначителен за последние 8000 лет, хотя он может играть значительную роль в эпоху сразу после ледникового периода.

Если удастся установить, что солнечная постоянная подвержена изменениям с определенной амплитудой и периодом, то, возможно, многое прояснится в изучении изменений климата. В настоящее время с ходом солнечной постоянной, восстановленной по числам Вольфа [66], хорошо увязываются основные фазы изменений климата. Поскольку с изменением солнечной постоянной связано изменение излучения, падающего на атмосферу, то и в содержании радиоуглерода должны быть определенные изменения.

В работе [67] рассмотрены колебания содержания радиоуглерода за счет обмена между атмосферой и биосферой. В результате оказалось, что минимальный период для вариаций C^{14} составляет 400 лет, причем амплитуда колебаний может быть либо затухающей, либо самоподдерживающейся в зависимости от характера обмена.

Долговременные вариации содержания радиоуглерода могут быть обусловлены долгопериодическими изменениями магнитного поля Земли, корпускулярным излучением сверхновых звезд, периодическими изменениями потока галактических космических лучей в источниках их образования или диффузии через Галактику, а также климатическими изменениями.

Кратковременные вариации могут быть вследствие различных эффектов, связанных с циклической и вспышечной деятельностью Солнца, изменением интенсивности галактических космических лучей. Кроме того, в последние десятилетия флуктуации в скорости образования радиоуглерода обязаны человеческой деятельности: термоядерные взрывы, сжигание ископаемого топлива.

Выполненные в последние годы теоретические и экспериментальные исследования [47, 59-61, 68 и др.] показали, что долговременные вариации содержания радиоуглерода могут быть объяснены в результате изменений скорости образования C^{14} за счет:

- изменения главного геомагнитного поля со временем,
- корпускулярного излучения при вспышках сверхновых звезд.

Что касается кратковременных вариаций содержания радиоуглерода в атмосфере Земли, то здесь единого мнения на природу их происхождения не существует. На наш взгляд, основной причиной кратковременных вариаций можно считать модуляцию интенсивности галактических космических лучей солнечной деятельностью.

Учитывая, что в работах [59-61, 68] изложены некоторые результаты исследований по проблеме вариаций содержания C^{14} , кратко рассмотрим изменение скорости образования C^{14} обусловленные:

- 1) активностью Солнца,
- 2) изменением магнитного поля Земли,
- 3) корпускулярной компонентой сверхновых.

I. Экспериментами установлено, что полная интенсивность космических лучей, достигающая Земли, зависит от состояния Солнца. Интенсивность космических лучей, как указывалось выше, сильно изменяется в течение 11-летнего цикла солнечной активности.

С изменением потока первичных космических лучей меняется скорость образования нейтронов и, следовательно, скорость образования C^{14} в атмосфере Земли. В работе

31 рассмотрен вопрос об изменениях скорости образования радиоуглерода от минимума солнечной активности (1953-1954) к максимуму (1957-1958). В предположении линейной связи между числом солнечных пятен - S и скорости образования C^{14} - Q , можно получить следующую приближенную формулу:

$$\Delta Q/Q_{\max} = \alpha S (1 - S_{\min}/S), \%,$$

где $S_{\min}$ - среднее-годовое число солнечных пятен во время минимума солнечной активности в 1953-1954 гг., $Q_{\max}$ - скорость образования C^{14} в эти годы, α - коэффициент, равный примерно 0,3.

Используя полученную зависимость и решая уравнения баланса с учетом резервуаров: атмосфера - биосфера - океан [69], можно получить, что за 11-летний период деятельности Солнца содержание радиоуглерода в атмосфере Земли может измениться на 0,6-0,7 %, а за вековой цикл (80-90 лет) на 1,2-1,5 %.

Оценки изменения концентрации радиоуглерода под действием потоков частиц, испускаемых Солнцем во время вспышек показывают, что для мощных вспышек, подобных вспышке 23 февраля 1956 года возможно увеличение концентрации C^{14} на 0,75 %. Отметим, что в зависимости от состояния Солнца меняется концентрация C^{14} . Так, за счет модуляции интенсивности галактических космических лучей при переходе от минимума к максимуму солнечной активности концентрация C^{14} должна падать, а за счет вспышек должна расти.

Исследование векового и 11-летнего цикла солнечной активности, а также мощных вспышек по радиоуглероду при достигнутой в настоящее время точности $\sim 0,2-0,3$ %, вполне реальная задача.

2. Рассмотрим теперь связь между изменением магнитного поля Земли и вариацией C^{14} в атмосфере.

Долговременные изменения магнитного поля Земли оказывают влияние на поток космических лучей, попадающих в земную атмосферу, при этом изменяется и содержание радиоуглерода в атмосфере Земли. В работе [60] проведены расчеты изменения концентрации радиоуглерода за счет изменения магнитного момента Земли.

Зависимость скорости образования радиоуглерода от широты определяется формулой (20), где вертикальная жесткость обрезания выражается так:

$$R_L = \frac{M}{4\pi^2} \cos^4 \lambda, \quad (23)$$

где M - магнитный момент диполя Земли, r_3 - радиус Земли, λ - геомагнитная широта.

В связи с тем, что магнитный момент Земли не остается постоянным, меняется и скорость образования C^{14} . На рис. 19 представлено изменение дипольного момента Земли по результатам работ [70-71].

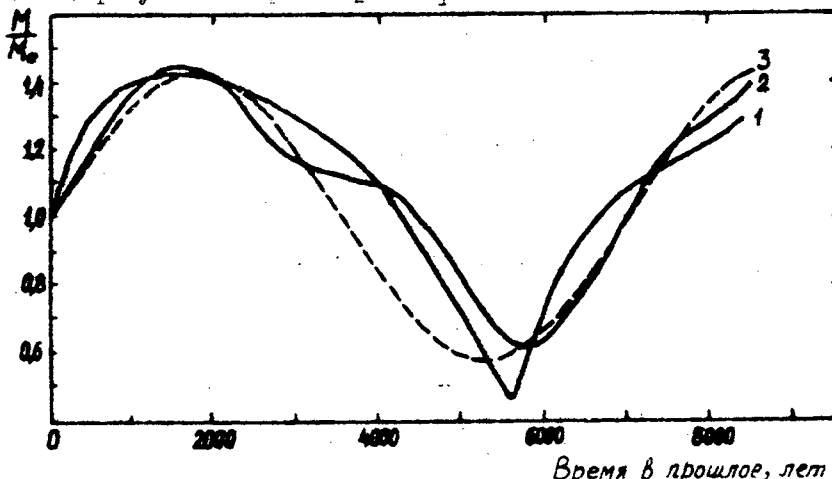


Рис. 19. Изменение геомагнитного дипольного момента по данным: 1 - [70], 2 - [71], 3 - аппроксимация магнитного поля синусоидой с периодом $T = 7000$ лет и амплитудой 0,42.

Если обозначим через M_0 - магнитный момент Земли в настоящее время, Q - соответствующая моменту M_0 скорость образования радиоуглерода, то для достаточно малого значения изменения магнитного момента ΔM после несложных математических выкладок можно получить уравнение связи между изменением магнитного поля Земли и вариацией C^{14} в атмосфере [72]:

$$Q = Q_0 \left[\frac{M_0}{M} \right]^c, \quad (24)$$

где показатель ζ можно определить из зависимости скорости образования C^{14} от широты. Для расчетов с учетом межпланетного магнитного поля обычно используются значения $\zeta = 0,58$ в период максимума солнечной активности и $\zeta = 0,56$ для минимума солнечной активности.

На рис. 20 показана зависимость скорости образования радиоуглерода от величины дипольного момента Земли с учетом модуляционной функции (21) для $0,3 < \eta < 0,9$. При расчетах вариации содержания C^{14} в атмосфере за счет магнитного поля магнитный момент в работах [47, 60] аппроксимировался функцией

$$M/M_0 = 1 + E \sin \frac{2\pi u}{T}, \quad (25)$$

где T — период вариации магнитного момента, E — амплитуда вариации, u — время, исчисляемое от нашего времени в прошлое.

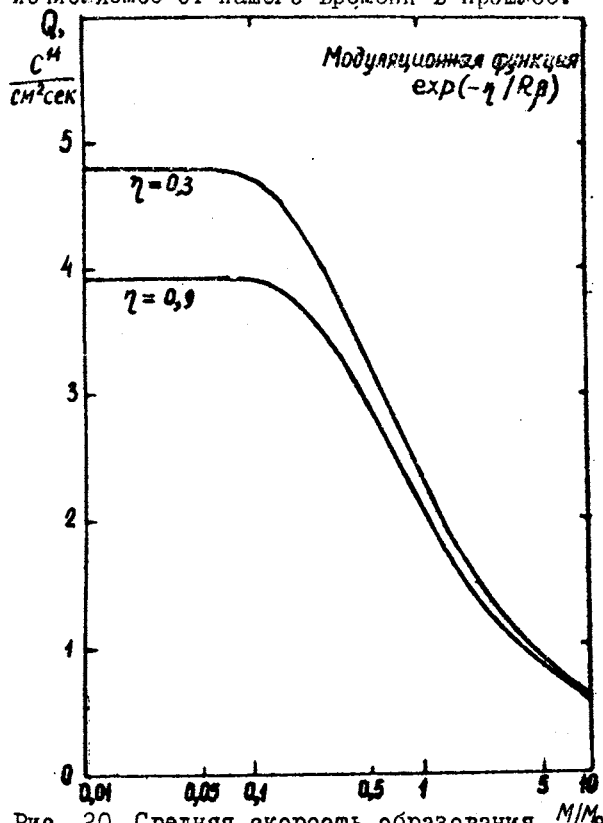


Рис. 20. Средняя скорость образования радиоуглерода в зависимости от величины геомагнитного дипольного момента для двух значений параметра модуляции $\eta = 0,3$ и $0,9$

Кроме колебаний основного периода, проводились [60] расчеты колебаний, накладывавшиеся на основной период. Выполненные расчеты для различных периодов T сравнены с имеющимися экспериментальными данными по содержанию радиоуглерода в атмосфере Земли (рис. 21).

Наилучшее согласие теории с экспериментом следует для периода, равного примерно 10000 лет, как видно из рис. 21. Однако большинство экспериментальных данных указывает на то, что основной период колебаний дипольного момента Земли не превышает значений 7000–8000 лет. Если окажется, что период T в действительности не превышает этих значений (известно, что данных по магнитному полю в районе 4000–6000 лет назад очень мало), то с помощью только одних изменений магнитного поля трудно будет полностью объяснить превышение концентрации радиоуглерода в районе примерно 6000 лет от современности.

3. Превышение в этот период можно объяснить за счет корпускулярного излуче-

ния при вспышках сверхновых звезд. Как сказывается корпускулярное излучение сверхновых на изменение содержания C^{14} , рассмотрено в работах [47, 59–61, 68]. В работах [59, 61] показано, что если сверхновая вспыхнула на расстоянии 100 парсек в радиоуглеродный интервал времени, то превышение концентрации радиоуглерода над имеющимся уровнем может достигать 200 %.

На рис. 22 показаны рассчитанные скорости образования C^{14} для предполагаемых сверхновых, вспыхнувших на расстояниях от 400 до 100 парсек. Из рис. 22 видно, что если сверхновая находилась на близком расстоянии (кривая 4) и если корпускулярное излучение от нее достигло Земли, то, идя по временной шкале в прошлое, мы будем получать увеличение содержания радиоуглерода за счет вспышки этой сверхновой. Кривая 1 на рис. 22 проэкстраполирована в будущее и показывает, что если сверхновая вспыхнула на далеком расстоянии от нас и обладает достаточной энергией, то ее излу-

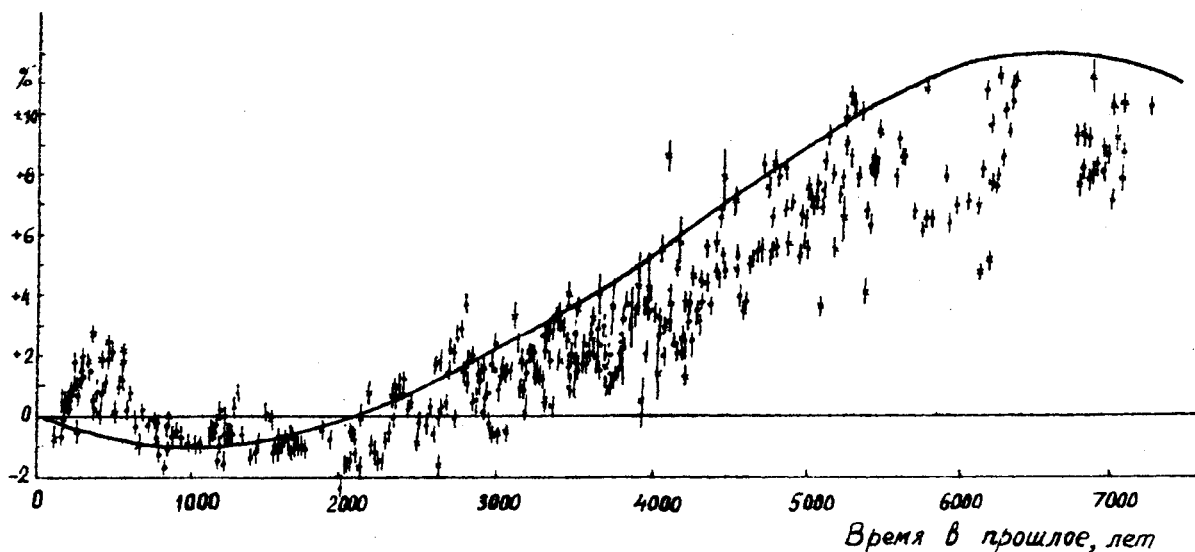


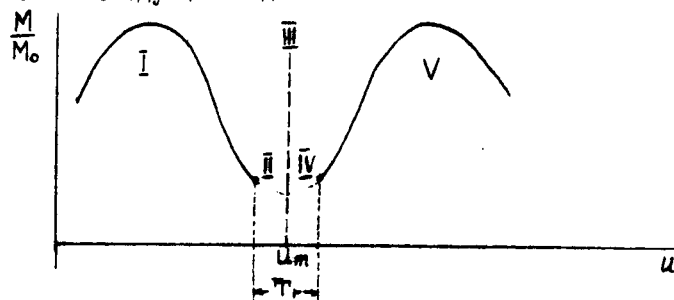
Рис. 21. Сравнение экспериментальных данных по содержанию C^{14} в атмосфере Земли, построенных по результатам работ [73] — о, [74] — x с рассчитанными значениями ΔC^{14} за счет магнитного поля (синусоидальная аппроксимация).

ние достигнет нашей планеты, и в будущем можно ожидать резкое увеличение содержания C^{14} в атмосфере Земли. Вообще следует учитывать изменение C^{14} за счет суперпозиции различных компонент от сверхновых.

Если окажется, что концентрация C^{14} в атмосфере Земли увеличивается в прошлое и за достигнутыми пределами измерений (более 7000 лет назад), то это будет в пользу корпускулярной компоненты сверхновых.

И наконец, остановимся еще на одной причине изменения содержания радиоуглерода в атмосфере Земли за счет инверсий геомагнитного поля.

Одним из важных результатов палеомагнитных исследований является обнаружение инверсий земного магнитного поля (рис. 23). Обычно предполагается, что инверсия геомагнитного поля происходит в момент, когда величина поля значительно уменьшается или даже доходит до нуля. Картину изменения магнитного момента Земли можно представить в следующем виде:



где t_m — время, когда достигается наименьшее значение величины магнитного диполя ($\approx 0,5$ от современного);

T_r — продолжительность инверсии, t — время.

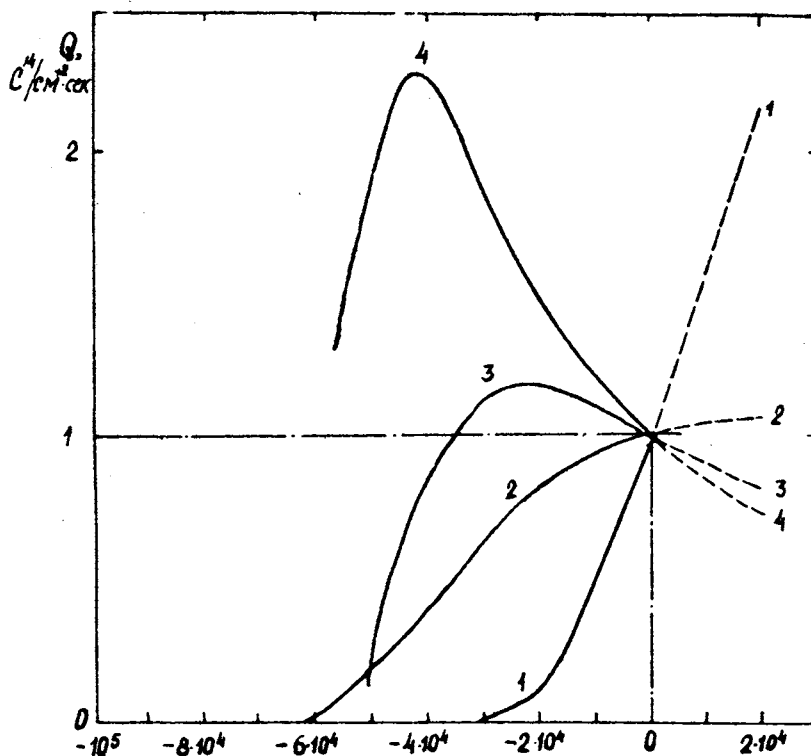


Рис. 22. Скорость образования радиоуглерода в атмосфере Земли для различных моментов всплеска t_0 сверхновых, если они находятся на расстояниях r_0 в зависимости от их энергии W :

- 1 - $t_0 = 7 \cdot 10^4$ лет, $r_0 = 400$ парсек, $W = 5,6 \cdot 10^{52}$ эрг;
 - 2 - $t_0 = 8 \cdot 10^4$ лет, $r_0 = 250$ парсек, $W = 1,77 \cdot 10^{51}$ эрг;
 - 3 - $t_0 = 6 \cdot 10^4$ лет, $r_0 = 150$ парсек, $W = 4,22 \cdot 10^{50}$ эрг;
 - 4 - $t_0 = 6 \cdot 10^4$ лет, $r_0 = 100$ парсек, $W = 2,50 \cdot 10^{50}$ эрг.
- Все энергии приведены к $Q = 1$ атом C^{14}/cm^2 сек в настоящее время

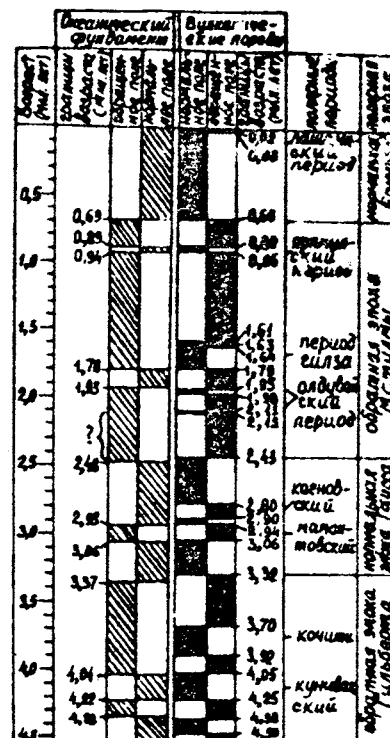


Рис. 23. Шкала инверсий геомагнитного поля за последние 4,5 млн. лет, построенная по данным магнетизма вулканических пород [71] и океанического фундамента [75]. Возраст определен К-Аг - методом)

Поскольку неизвестно, как осуществляется процесс инверсии: происходит ли "срыв" магнитного момента до нуля, или изменение поля можно моделировать какими-то другими функциями, для простоты мы рассматривали два случая: процесс инверсии моделировали линейной функцией и параболой. При этом необходимо рассмотреть изменение скорости образования углерода для различных частей схемы.

В области I, 2 скорость образования C^{14} - Q будет изменяться в зависимости от вида изменения магнитного момента Земли (можно использовать либо экспериментальные данные, либо аппроксимировать геомагнитное поле синусоидой). В области II, IV Q зависит от вида функции, которой модулируется процесс инверсии (линейная функция, парабола и др. В области III Q соответствует скорости образования C^{14} для минимального рассматриваемого значения величины дипольного момента Земли.

Расчеты показывают, что вариации содержания C^{14} чувствительны к закону, по которому изменяется интенсивность геомагнитного поля в процессе инверсии. Существует заметное различие между кривыми вариаций C^{14} , полученными с учетом инверсии и кривыми соответствующими только колебаниям геомагнитного поля (рис. 24). По виду кривой можно определить длительность инверсий геомагнитного поля, которые могли иметь место в радиоуглеродное время, а также уточнить время последней инверсии, связанное с Лапамским периодом. Изучение концентрации радиоуглерода в

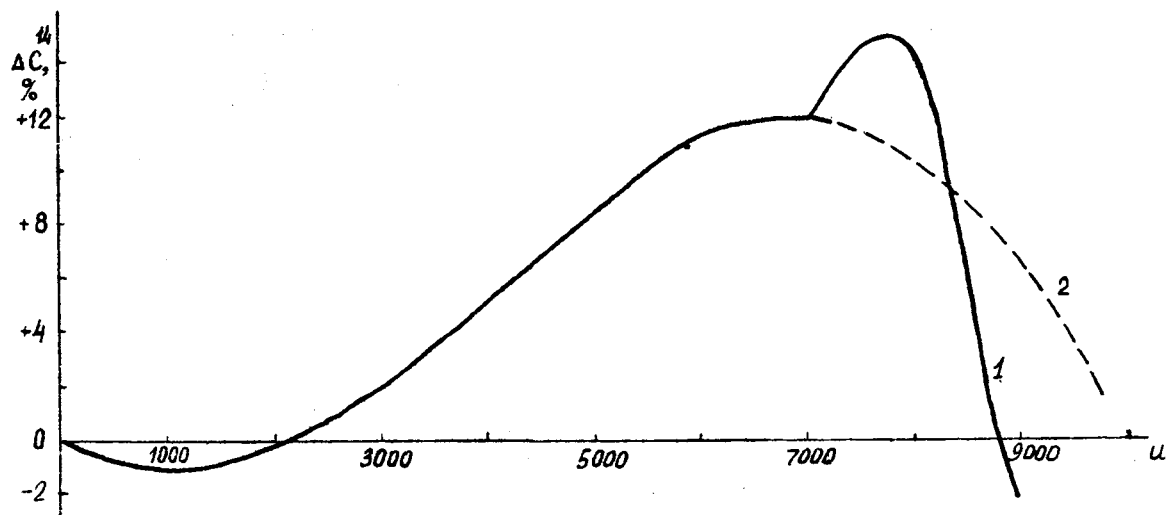


Рис. 24. Вариации содержания C^{14} в атмосфере Земли: 1 - с учетом инверсии геомагнитного поля, 2 - без учета инверсии для $T = 10000$ лет, $T_1 = 2000$ лет.

период инверсии позволяет определить зависимость магнитного момента от времени в период самой инверсии, а также начало и конец инверсий относительно дипольного колебания момента.

Выводы

Измерение содержания радиоуглерода в образцах с известным возрастом с целью определения временного хода зависимости концентрации C^{14} в атмосфере Земли за большой промежуток времени от наших дней до десятков тысяч лет назад и определение характеристик долговременных и кратковременных вариаций и особенностей различных астрофизических и геофизических явлений позволит решить ряд задач.

1. Уточнить радиоуглеродный метод датировки.
2. Представляется возможность определения энергии космических лучей, испускаемых сверхновыми, момента и частоты вспышек сверхновых.
3. Установить зависимость магнитного поля Земли от времени, и тем самым, получить информацию о природе земного магнетизма, по крайней мере, за радиоуглеродный возраст, и, в частности, проверить существующее сейчас представление об изменениях полярности геомагнитного поля.
4. Изучить циклическую деятельность Солнца в прошлом, что важно как для физики Солнца, так и для прогнозирования состояния Солнца.

Возможности изучения различных астрофизических и геофизических явлений естественно тем шире, чем большая точность эксперимента. Поэтому разработка новых методов и улучшение счетных характеристик уже известных методик были главной задачей прошедших 5-7 лет в рамках проблемы "Астрофизические явления и радиоуглерод".

Глава II. ПОЛУЧЕНИЕ ТОЧНО ДАТИРОВАННЫХ ГОДИЧНЫХ КОЛЕЦ ДРЕВЕСИНЫ

Дендроклиматохронологические исследования, начаты в Институте ботаники АН Литовской ССР в 1968 году, тесно связаны с осуществлением идей академика Б.П. Константинова и Г.Е. Кочарова по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод". В работах [1-2, 69] красной нитью проводится мысль, что только при успешном развитии дендрохронологических исследований, позволяющих восстановить динамику природных явлений в прошлом, можно думать о расшифровке астрофизической информации, содержащейся в годичных кольцах. Работы в специальной лаборатории Института ботаники АН Литовской ССР [76] подчинены как целям определения возраста серий годичных колец и получения точно датированной древесины для радиоуглеродных исследований, так и изучения закономерностей изменчивости ширины годичных колец деревьев и насаждений под воздействием климатических факторов: осадки, температура, воздуха и почвы [77], а также солнечной активности [78].

Сочетание дендроклиматохронологических исследований с радиоуглеродными позволяет, с одной стороны, по точно датированным образцам древесины изучать вариации содержания радиоуглерода и факторы, определяющие их; с другой стороны, с помощью радиоуглеродного метода относительным дендрощкалам придают абсолютные значения. Путем изучения закономерностей изменчивости ширины годичных колец, их ранней и поздней древесины, а также ее плотности и связей с вариациями содержания C^{14} в годичных кольцах, имеется возможность восстановить закономерности природных явлений.

Кратко рассмотрим вопрос подготовки образцов древесины для радиоуглеродных исследований.

В полевых работах большое внимание уделяется поиску подходящих для дендроклиматохронологических исследований деревьев и насаждений. Образцы (цилиндрики) древесины, как правило, берутся возрастным буравом (буравом Преслера). В насаждении в зависимости от целей и задач исследований необходимо брать от 25 до 75 образцов древесины. Обычно 25 образцов необходимы для проверки точности определения возраста годичных колец взятых моделей, больше 25 (до 75) берут для дендроклиматохронологических исследований. Как правило, с учетного дерева берется один цилиндр, за исключением случаев выпадающих или двойных годичных колец. С помощью возрастного бурава отыскиваются наиболее долгоживущие деревья (модели). В Литовской ССР найдена одна, возможно, из наиболее высоковозрастных сосен, пригодная для радиоуглеродных исследований (рис. 25), в Карелии в районе Суоярви - возраст сосны 525 лет (рис. 26). Динамика радиального прироста каждой модели сопоставляется с дендрощкалой, построенной по данным радиального прироста образцов древесины, взятых в том же лесном массиве, в аналогичных условиях роста. Годичные кольца модели считаются продатированными погодишно только в том случае, если сравниваемые серии годичных колец имеют высокий процент сходства (не менее 65-70 %) и прослеживается явное совпадение в резко изменчивых интервалах сопоставленных спектров изменчивости ширины годичных слоев насаждения и модели.

Сравнивать (верифицировать) серии годичных колец наиболее целесообразно в тех случаях, когда есть рассчитанные относительные величины радиального прироста - индексы, с помощью которых можно исключить фактор возраста. До настоящего времени расчет индексов годичных колец осуществлялся с помощью методики [77], кривые большого роста рассчитывались по 20-летним скользящим с шагом по 5-летиям и последующим графическим выравниванием скользящих [76]. В данное время для расчета индексов годичных колец совершенствуется программа на ЭВМ.

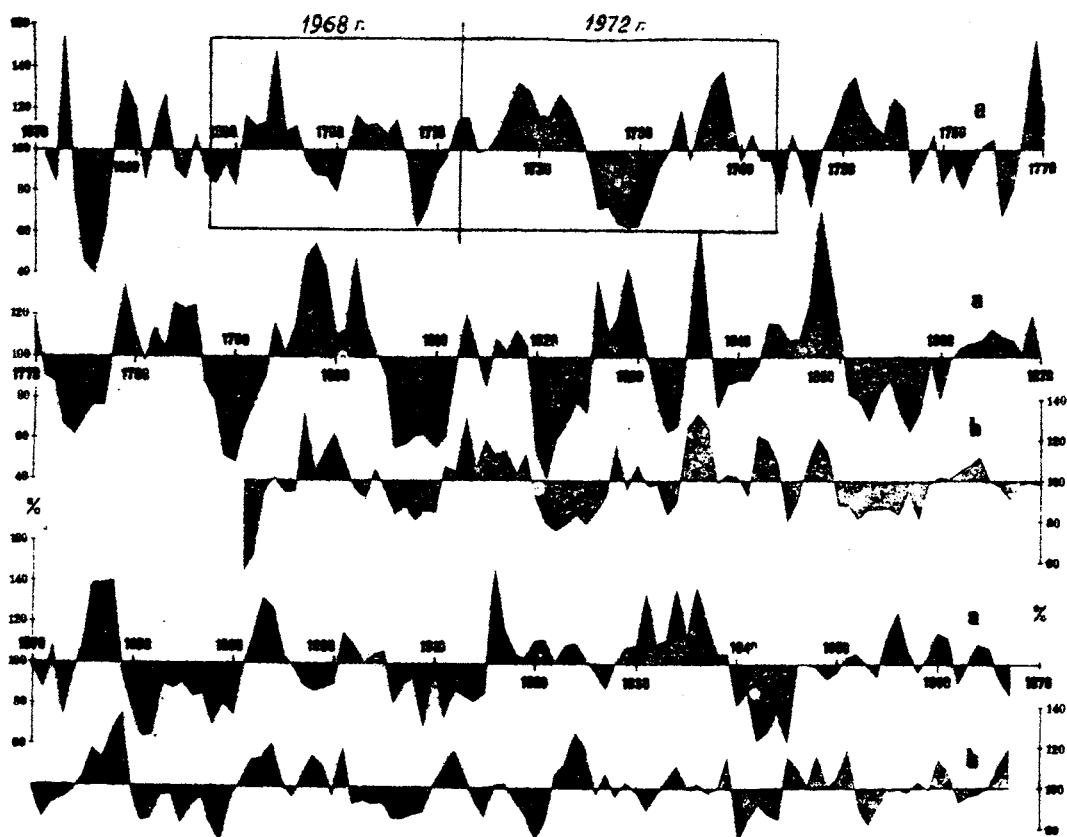


Рис. 25. а) Динамика прироста в индексах годовых слоев модели сосны Л-I-1968, использованной для радиоуглеродных исследований (1968 - 1972 гг.) за годы 1688-1743. б) Построенная дендрощкала по данным радиального прироста 25 деревьев, росших в сходных условиях среды на суходолах болота "Чапкеляй" в том же лесхозе и использованная для синхронизации годовичных колец модели Л-I-1968

Сбору материалов (древесины) уделяется большое внимание для продления имеющихся дендрощкал по сосне, дубу, ели. Для этого проводится интенсивный сбор дендрохронологически ценной древесины в старинных зданиях (жилых домах, деревянных костелах), и при археологических раскопках. По этим материалам со временем, возможно, удастся построить дендрощкалы по сосне, ели и дубу, росших на нормально увлажненных почвах, продолжительностью до тысячи лет.

Стволы дубов, найденные в отложениях реки Нерис (Вилия) около города Сморгонь (БССР) на месте разрабатываемых песчано-гравийных карьеров, по-видимому, дадут возможность для построения сверхдолгосрочной дендрощкалы по дубу продолжительностью не менее 2000-3000 лет. Уже первые относительные определения возраста радиоуглеродным методом сморгонских образцов дуба дали следующий результат:

1) Та-160 - 650 лет $\pm$ 60 лет, 2) Та-161 - 1045 лет $\pm$ 60 лет (радиоуглеродная лаборатория Института Зоологии и ботаники АН ЭССР);

Возраст одного из образцов, определенный в радиоуглеродной лаборатории Геологического института Литовской ССР, составляет

$V_5-53 - 2270 \pm 60$ лет.

В дендроклиматохронологической лаборатории уже имеется свыше 85 образцов сморгонских дубов. Кроме сморгонских дубов, обнаружены в большом количестве стволы исполинских дубов во время прочистки реки Припять, т. е. "открытие" древнего Сморгонского леса не является исключением, а, по-видимому, многие древние

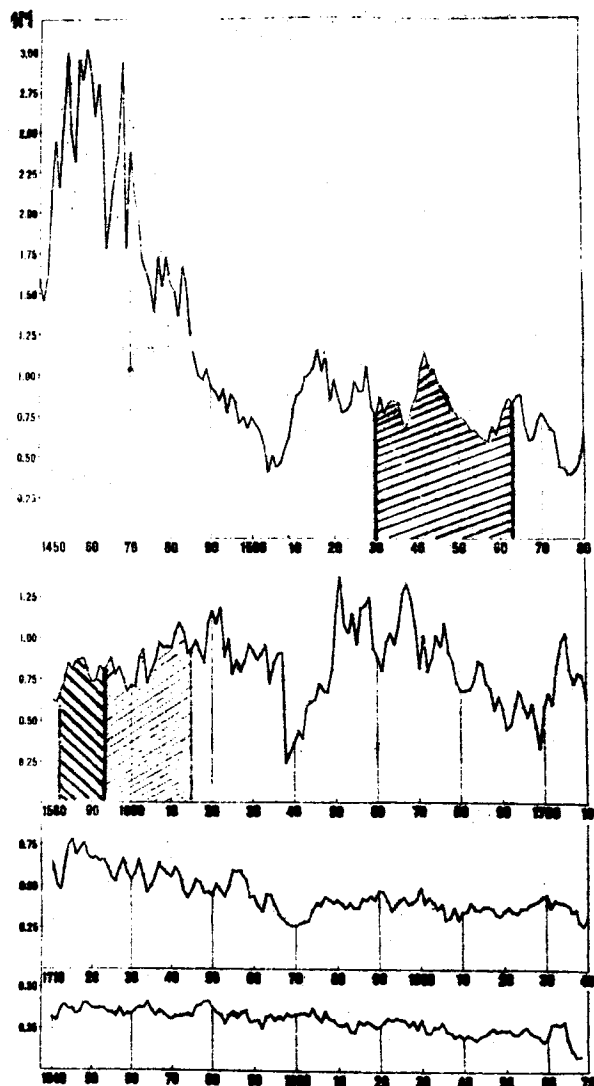


Рис. 26. Средняя ширина годичных слоев модели сосны К-І-1968, росшей в сосняке черничнике (B_2) в Карелии и использованной для радиоуглеродных исследований в зоне вспышки сверхновой 1604 г. и за периоды 1582-1892 и 1530-1563 г.г.

го датирования и с помощью радиоуглеродного метода не только можно определить возраст образцов древесины, но также вполне возможно построить абсолютные дендрошкалы за несколько последних тысяч лет. Если древесная растительность торфяника подвергалась стихийным бедствиям (ветровалам, пожарам, инвазиям энтомо-фитовредителей, рубкам человека и т. д.), то для получения непрерывных рядов информации необходимы дополнительные исследовательские работы, которые придется проводить параллельно или поочередно на 2-4 объектах-торфяниках, с последующей верификацией отдельных дендрошкал между собой.

Данные об использованных модельных деревьях для получения точно датированных годичных колец в дендроклиматохронологической лаборатории Института ботаники за 1968-1972 гг. в рамках проблемы "Астрофизические явления и радиоуглерод" представлены в табл. 10.

русла рек Европы хоронят в себе массу утопленных деревьев и, следовательно, ценнейшую информацию о минувших природных явлениях. Ширина годичных колец древних дубов большей частью достаточна для погодичного радиоуглеродного анализа. Интересно заметить, что в окрестностях разрабатываемых карьеров найдены растущие дубы возрастом 200-250 лет. 32 образца сморгонских дубов по заказу ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР подготовлены для радиоуглеродного анализа, на десяти из них проведен опыт верификации образцов с помощью ЭВМ БЭСМ-4 на основе формулы процента сходства кривых.

С 1971 г. в дендроклиматохронологической лаборатории Института ботаники АН Литовской ССР начата работа над созданием высоковозрастных дендрошкал по болотной сосне. Первые датировки двух образцов древесины пней сосны с глубины 1 метр осушенного торфяника "Тириялис" Плуингский район, Литовской ССР, выполненные в радиоуглеродной лаборатории Геологического Института АН СССР дали возраст: образец № 490 - 880 ± 50 лет; образец № 491 - 1100 ± 50 лет.

Предполагается, что по дендроклиматохронологическим данным торфяника "Тириялис" удастся построить дендрошкалу за 2000-2500 лет. Некоторые работы, проведенные раньше в других странах [79-82], позволяют надеяться, что методом перекрестно-

Таблица 10

№ п п	Древесная порода [*] . Название модели ^{**}	В каком месте взята модель	За какие годы датированы годовичные кольца	Год раз-делки годовичных колец	Примечание
1	С Л - 5 - 1969	Пренайский лесхоз	1968-1899	1970	
2	С Л - 4 - 1969	"	1899-1845	1970	
3	С Л - 2 - 1968	Паланга	1844-1777	1969	
4	С Л - 3 - 1968	Годкранте	1773-1744	1969	
5	С Л - 1 - 1968	Марцинконис	1743-1713	1972	
6	С Л - 1 - 1968	"	1712-1688	1968	Вспышка сверх-новой
7	С К - 3 - 1968	Совдореро	1788-1615	1972	
8	С К - 1 - 1968	Лактколампи	1615-1593	1968	"
9	С К - 1 - 1968	"	1592-1582	1971	"
10	С К - 2 - 1968	Совдозеро	1583-1564	1968	"
11	С К - 1 - 1968	Лактколампи	1563-1530	1971	
12	Л К - II - 1971	Пренайский лесхоз	1914-1905	1971	Падение Тунгусского метеорита
13	Е Л - 8 - 1970	Каунасский лесхоз	1914-1905	1971	
14	С Л - 7 - 1970	"	1914-1905	1971	"
15	Лс Л - 9 - 1970	"	1914-1905	1971	"
16	Т Л - 10 - 1970	Варенский лесхоз	1914-1905	1971	"

Условные обозначения: *С - сосна, Л - дуб, Е - ель, Т - тополь, Лс - лиственница.

**Буквы означают район взятия образца: Л - Литва, К - Карелия; числа - очередность модели, год взятия модели.

Кроме того, были изготовлены эталоны древесины дуба из модели Л-6-1970 и сосны из модели Л-2-1968 за 1845-1855 гг.

Для радиоуглеродных исследований изготовлена серия точно датированных образцов древесины за последние 438 лет. Путем исследования содержания радиоуглерода в кольцах древесины за этот период можно изучать как вариации C^{14} в атмосфере Земли во время вспышек сверхновых, так и влияние сжигания топлива и испытаний атомного и водородного оружия на накопление C^{14} в атмосфере.

В исследованиях дендрохронологической лаборатории в 1968-1972 гг. входили работы по сбору материалов и созданию дендрохронологического профиля Карпаты - Литовская ССР - Мурманская обл. обработка материалов по Литве, Латвии, Псковской, Новгородской областям, по югу средней Карелии. В 1971 году были заложены пробные площади со взятием образцов древесины в насаждениях Северной Карелии, в Мурманской обл., а на юге - в Белорусской ССР и в Карпатах Украины. Всего было заложено и описано 15 пробных площадей, взяты 1130 образца (цилиндрика) древесины.

Для радиоуглеродных лабораторий СССР, участвующих в проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод", необходимым количеством древесины (сосны), датированной по календарным годам, проверенной соответствующими дендрошкалами, тщательно и чисто разделенной по отдельным годовичным кольцам (годам), были изготовлены образцы точно датированной древесины за годы 1530-1968 весом 400-500 г каждый.

До 1972 г. в лаборатории производилось разделение годовичных колец древесины, как правило, сосны обыкновенной (*Pinus silvestris*). В последнее время была поставлена задача изучить пригодность и разработать методику разделения древесины

(годовых колец древесных пород) ели обыкновенной (*Picea excelsa*), лиственницы (*Larix* sp.), тополя (*Populus* sp.) и дуба (*Quercus robur*). Также как и при работе с древесиной сосны, образцы древесины ели, лиственницы, тополя, дуба после разделки моделей на спилы и последующей сушки подвергались шлифовке, измерениям ширины годовых колец. Затем строились графики серий годовых колец по отдельным радиусам образцов древесины. Производился расчет годовых индексов годовых колец, верификация графиков и датировка. Выделялись зоны строгания [83-84]. Путем строгания в 1972 г. изготовлена точно датированная древесина моделей ели, тополя, сосны, дуба и лиственницы за годы 1905-1914 со средним ежегодным весом 715 грам.

В дендроклиматохронологической лаборатории установлено, что сосна - наиболее подходящая для получения точно датированной древесины. Как показал наш опыт, разделение нескольких сотен годовых колец, она хорошо раскалывается (строгается) по стыкам соседних годовых колец, четко разделяется на позднюю и раннюю древесину. Хотя производительность колки древесины в очень большой степени зависит от ширины годовых слоев (годовые кольца уже 0,3-0,4 мм трудно разделить и сама производительность при строгании узких годовых слоев очень резко падает), она также зависит и от толщины древесных спилов. В случаях, когда годовые кольца не уже 1-го мм (раскалывание древесины проводится с помощью долота), оптимальная толщина древесных спилов 8-10 см. Хорошо, как показал опыт, раскалывается и древесина других хвойных, например, ели и лиственницы. Там, где нет сосен нужных возрастов, рекомендуется использовать лиственницу, отдельные экземпляры которой в таежных районах достигают возраста до 1000 лет, и которая по качеству раскалывания мало уступает сосне обыкновенной. Отметим, что довольно хорошо разделяются годовые кольца и лиственных древесных пород: дуб и тополь. Граница ранней и поздней древесины дуба определяется только структурными особенностями строения годового кольца. Ранняя и поздняя древесина дуба имеет одинаковый цветовой оттенок, высушенная древесина дуба колется значительно труднее, чем хвойные, особенно, извлеченная из отложений земли или торфа или долго пролежавшая в воде. Линия раздела между годовыми кольцами тополя является чрезвычайно узкой, что затрудняет ее определение и четкое разделение, и даже очень широкие годовые кольца не компенсируют эти трудности. Годовые кольца дуба, как показал опыт исследований, вполне целесообразно использовать в точно датированных измерениях C^{14} , проводимых по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод", особенно тогда, когда по различным причинам для характеристики определенных периодов времени нельзя использовать древесину хвойных пород.

Дендроклиматохронологическая лаборатория Института ботаники АН Литовской ССР в тесном сотрудничестве и под методическим руководством Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе АН СССР за пять лет выполнила большой объем научных исследований с целью: а) изучить динамику радиального годового прироста деревьев и насаждений и провести сбор дендрохронологически ценных материалов для построения дендрошкал с возможно большим возрастом; б) изучить связи изменчивости годового прироста сосновых насаждений с климатическими факторами и солнечной активностью; в) построить дендрохронологические профили через большие пространства с целью изучения изменений комплекса климатических факторов, влияющих на радиальный прирост насаждений в отдельных районах нашей страны; г) обеспечить радиоуглеродные лаборатории, участвующие в проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод" достаточным количеством точно датированной древесины.

Выводы

1. Получен массовый материал точно датированных годовых колец. Изучена

пригодность 5 древесных пород: сосны, ели, лиственницы, дуба и тополя для разделения их древесины по отдельным годичным кольцам.

2. Доказана возможность построения сверхдлинных дендрожкал сосны и дуба с помощью перекрестного и радиоуглеродного методов датирования в условиях Западной части Европейской ССР и проводятся конкретные работы с целью построения таких дендрожкал.

3. По кольцам деревьев сосны, принципиально возможно расшифровать бывшие климатические условия и активность Солнца в прошлом. Доказана неодинаковая прогностическая ценность динамики прироста сосны в различных (почвенных и географических) условиях ее роста по разработанной методике в дендроклиматохронологической лаборатории.

4. Поскольку годичные кольца древесных пород дают ценную информацию о многих астрофизических и геофизических явлениях, необходимо и в дальнейшем продолжать и расширять дендроклиматохронологические исследования по древесине от наших дней до пределов, которые обуславливаются ее естественными ресурсами: в лесах, в различных сооружениях человека, в отложениях Земли и в водных бассейнах.

Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПРОБ ДЛЯ РАДИОУГЛЕРОДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для определения концентрации радиоуглерода в пробах, представляющих интерес с точки зрения астрофизических и геофизических исследований, могут быть использованы различные углеродсодержащие материалы: древесина, уголь, торф, растительный детрит, гиттия, современные и ископаемые почвы, кости, зубы мамонта, оленьи рога, раковины моллюсков, кораллы, океанические осадки, туфы, океанические и подземные воды и т. д. В природных условиях эти пробы в течение длительного времени подвергаются воздействию грунтовых и почвенных вод, содержащих посторонний органический и неорганический углерод, атмосферного CO_2 , современных растений, животных, бактерий, грибов и т. д. Под воздействием этих факторов в образец может быть внесен посторонний углерод, причем влияние этого углерода зависит от возраста образца. Следовательно, каждая проба требует индивидуального подхода к химической подготовке. Под химической подготовкой подразумевается применение химических методов для обнаружения и изолирования загрязняющего углерода и приготовления из углерода, наименее подверженного загрязнению, химических соединений, пригодных для измерения C^{14} на сцинтилляционном и пропорциональном счетчиках.

В соответствии с этим в этой главе будут рассмотрены методы предварительной химической подготовки проб, под которыми подразумевается удаление загрязняющего углерода из различных типов образцов и способы выделения углерода, наименее подверженного загрязнению. После этого будут рассмотрены методы химической подготовки проб для измерения на сцинтилляционном и пропорциональном счетчиках.

§ 1. Методы предварительной химической подготовки проб.

В настоящее время проблема загрязнения образца посторонним углеродом вызывает наибольшие затруднения, особенно при исследовании древних образцов.

Вопрос о сохранности и пригодности различных углеродсодержащих проб в общей форме был рассмотрен одним из авторов настоящей работы [85]. Здесь будут рассмотрены конкретные химические методы для обнаружения и изолирования загрязняющего углерода при исследовании различных углеродсодержащих материалов. Прежде чем перейти к этим вопросам, рассмотрим, какую ошибку вносит загрязнение образца тем или иным количеством постороннего углерода. Связь между измеренным (кажущимся) возрастом, истинным возрастом образца и долей загрязняющего углерода в датируемом образце дается формулой [86]:

$$e^{-\lambda t_{\text{изм.}}} = f e^{-\lambda t_{\text{загр.}}} + (1-f) e^{-\lambda t_{\text{ист}}} \quad (26)$$

где f - доля загрязняющего постороннего углерода, λ - постоянная распада C^{14} , $t_{изм.}$, $t_{загр.}$ и $t_{ист.}$ - соответственно возраст смеси, загрязняющего и незагрязненного углерода образца.

Рассмотрим наиболее часто встречающиеся на практике случаи.

1). Образец загрязнен "мертвым" (неактивным) углеродом. Этот вид загрязнения характерен для образцов из отложений пресноводных озер с жесткой водой и в некоторых случаях для карбонатных донных отложений. В этом случае первый член уравнения (26) равен нулю. Разделив обе части уравнения на $e^{-\lambda t_{ист.}}$ и прологарифмировав, находим:

$$t_{изм.} - t_{ист.} = \Delta t = -\frac{1}{\lambda} \ln(1-f), \quad (27)$$

где Δt - ошибка возраста, обусловленная загрязнением образца мертвым углеродом. Видно, что ошибка в определении возраста в этом случае не зависит от возраста образца. Один и тот же процент загрязнения образца мертвым углеродом будет увеличивать возраст на одну и ту же величину для образцов с любым возрастом. Поэтому загрязнение мертвым углеродом наибольшую ошибку вызывает при датировании молодых образцов и мало сказывается при датировании древних проб.

2). Образец загрязнен современным углеродом. В этом случае $t_{загр.} = 0$ и уравнение (26) принимает вид:

$$e^{-\lambda t_{изм.}} = f + (1-f)e^{-\lambda t_{ист.}} \quad (28)$$

После деления уравнения (28) на $e^{-\lambda t_{ист.}}$ и логарифмирования его, находим:

$$\Delta t' = \frac{1}{\lambda} \ln[f(e^{\lambda t_{ист.}} - 1) + 1], \quad (29)$$

где $\Delta t'$ - ошибка возраста, обусловленная загрязнением современным углеродом. В этом случае одно и то же количество загрязняющего углерода вызывает неодинаковую ошибку для образцов с различным возрастом: эта ошибка весьма мала для молодых образцов и резко возрастает с увеличением возраста образца. Например, при загрязнении древнего образца современным углеродом в количестве 1 %, этот образец приобретает кажущийся возраст 37 тыс. лет, при загрязнении в 0,1 % кажущийся возраст составляет 55 500 лет. Таким образом, тресования к удалению загрязняющего углерода при определении содержания C^{14} в пробах возрастом 55-56 тыс. лет на порядок выше, чем в пробах возрастом 37 тыс. лет.

Предварительная химическая подготовка органических образцов. Загрязнение органических образцов в основном происходит из-за проникновения в образец корешков растений и гуминовых кислот. Как правило, в процессе подготовки образца к исследованию видимые корешки удаляются. В случае древних образцов удаление мелких корешков в некоторых лабораториях производят под бинокулярным микроскопом [87]. Когда образец представлен относительно хорошо сохранившимися обломками древесины или угля корешки в большинстве случаев можно легко обнаружить и удалить. Труднее удалить корешки из торфа, растительного детрита, гиттии. Решающее значение для предотвращения загрязнения корнями растений имеет правильный отбор образца, что предусмотрено инструкцией отбора проб [88]. При отборе склоны обнажения должны быть расчищены таким образом, чтобы слои, несущие образец, оказались за пределами распространения корневой системы современных растений. За последние годы разработаны и лабораторные методы обнаружения и удаления корней для тех проб, из которых труднее всего удалить корешки механическим способом - торфа, растительного детрита и мелкого угля.

Предложенный Х.А. Арслановым [85] лабораторный способ идентификации загрязнения торфа и растительного детрита заключается в раздельном датировании крупной

фракции ($\geq 0,25$ – I мм в зависимости от дисперсности пробы) и мелкой фракции ($< 0,25$ – I мм) одного и того же образца. Присутствующие в образце корни и корешки при просеивании через сито большей частью остаются в крупной фракции и возраст этой фракции в этом случае будет меньше, чем возраст мелкой фракции. В ряде случаев удастся обнаружить загрязнение крупной фракции, о чем свидетельствуют приводимые ниже данные (табл. II).

Таблица II

Возраст крупной и мелкой фракции торфа

Лаб. номер	Описание образца	Возраст, лет
ЛУ-14А	Древесный торф с большим количеством тонких стебельков с глубины 5,9 м из толщи озерных глин в карьере кирпичного завода у ст. Шестихино, в 35 км к западу от г. Рыбичска. Фракция $\geq$ I мм	19420 $\pm$ 610
ЛУ-14В	Там же, из того же слоя. Фракция $\leq$ I мм	49000 $\pm$ 1530
ЛУ-113А	Рыбинский кирпичный карьер. Торф, взятый на высоте 0,4 м над дном карьера. Фракция $\geq$ I мм	31970 $\pm$ 1000
ЛУ-113В	Там же, из того же слоя. Фракция $\leq$ I мм	37710 $\pm$ 490
ЛУ-129А	Землистый торф из озерных отложений, перекрытых мореной, у дер. Янонис Аникшчяйского района Литовской ССР. Фракция $\geq$ I мм	20670 $\pm$ 270
ЛУ-129В	Там же, из того же слоя. Фракция $\leq$ I мм	23380 $\pm$ 170

Как видно из таблицы, крупная фракция всех этих образцов загрязнена корешками более молодых или современных растений. Возраст мелкой фракции образцов, для которых зафиксировано загрязнение, следует считать лишь минимальным, так как часть разложившегося молодого углерода могла пройти через сито в мелкую фракцию, уменьшая ее действительный возраст.

В тех случаях, когда образец представляет собой порошкообразный уголь с возможной примесью растительного материала (корешков) и почвенного органического вещества применяется химический способ очистки угля путем окисления и нитрования растительных остатков и почвенного органического вещества [89-93].

Шульц и др. [89] применили нитрование образца кипячением его в 70 % HNO_3 . При такой обработке корни разрушаются, тогда как элементарный углерод существенно не изменяется.

В работе [90] корни из угля удаляли путем окисления растительных остатков гипохлоритом натрия. Некоторые исследователи одновременно применяют окисление гипохлоритом натрия или кальция и нитрование смесью азотной и серной кислот [91-93]. Например, по методике, предложенной Хейнсом [92], промытый и высушенный образец угля для удаления гуминовых кислот и лигнина обрабатывается горячим 15 % раствором NaOH в течение одного часа. Дальнейшее удаление лигнина осуществляется обработкой осадка 150 мл раствора гипохлорита натрия в 200 мл 6н HCl при кипячении в течение 20 мин. Оставшийся осадок целлюлозы удаляется нитрованием смесью (400 мл) концентрированной H_2SO_4 и HNO_3 (1:1) на холоду, в течение 10 мин. Нитроцеллюлоза удаляется экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета и уголь высушивается. Когда образцы представляют собой разнодисперсный уголь, применяется просеивание. Например, Траутман [94] применяет для датирования фракции ≥ 30 меш. Мелкая фракция (< 30 меш) отбрасывается.

О загрязнении органических образцов гуминовыми кислотами, приносимыми почвенными и грунтовыми водами, отмечалось еще в ранних работах по радиоуглеродным исследованиям [95-96]. Выделение гуминовых кислот из почвы, глины, торфа, древесины и других органических остатков в большинстве случаев производится обработкой

образца разбавленным раствором NaOH , при котором образуются растворимые в воде гуматы. Однако при непосредственной щелочной обработке образца можно выделить только собственно ауминовые кислоты, находящиеся в образце в свободном состоянии и растворенных гуматов. Значительная часть гуминовых кислот в почве, глине, гиттии, минерализованном торфе, а иногда и в других органических остатках находится в виде труднорастворимых гуматов Mg , Ca , Fe , Al и труднорастворимых соединений с минеральной частью породы. Кроме того, часть гуминовых кислот в образце может находиться в виде труднорастворимых комплексов с фульвокислотами [97-98]. Извлечение гуминовых кислот раствором щелочи в этих случаях возможно только после предварительной обработки образца горячими разбавленными растворами кислот и последующего удаления таких ионов, как Mg^{++} , Ca^{++} , Fe^{+++} , Al^{+++} . При такой обработке последующая щелочная экстракция наиболее полно позволяет извлечь гуминовые кислоты. В соответствии с этими свойствами гуминовых кислот, в большинстве радиоуглеродных лабораторий применяется стандартная методика извлечения их путем последовательного кипячения органического образца в растворах 2-5 % HCl , 2-3 % NaOH и 2-5 % HCl . Однако время обработки образца раствором NaOH в различных лабораториях сильно различается и составляет от 10-15 минут [86, 99] до нескольких десятков часов [100, 101].

Проведенные опыты [102] по извлечении гуминовых кислот в зависимости от времени обработки раствором щелочи показали, что большая часть гуминовых кислот извлекается из древесины и торфа при обработке пробы горячим 2 % раствором NaOH в течение 30-90 минут. Однако некоторая часть гуминовых кислот извлекается только после 2-3 кратной обработки раствором щелочи, как это видно из результатов табл. 12 [102].

Таблица 12

Извлечение гуминовых кислот из древесины при трехкратной обработке 2 % NaOH в течение 5 часов (навеска 10 г, объем раствора щелочи 150 мл, температура 90-100°C)

Образец	Количество гуминовых кислот и лигнина г		
	1-е извлечение	2-е извлечение	3-е извлечение
Полуразложившаяся древесина, порошок	1.72	0.29	0.21
Полуразложившаяся древесина, стружки	1.56	0.32	0.18
Твердая древесина, стружки	0.45	0.06	0.03
Свежесрубленная сосна, опилки	0.43	0.09	0.04
Свежесрубленная ель, опилки	0.20	0.03	0.01

Полученные данные свидетельствует, что из свежих опилок сосны и ели лигнин выделяется в небольших количествах. Поэтому щелочные извлечения разложившейся древесины, по-видимому, в основном представлены гумусовыми веществами. Исходя из этих данных и учитывая то, что с увеличением возраста увеличивается степень искажения возраста одним и тем же количеством молодого загрязняющего углерода, Х.А. Арслановым и др. [102] предложено из органических образцов произвести однократное извлечение гуминовых кислот горячим 2 % раствором NaOH в течение 2-3 часов из молодых образцов (до 20 тыс. лет), двукратное извлечение по 5 часов из образцов с возрастом 20000-50000 лет и трехкратное - из образцов возрастом свыше 50 тыс. лет.

Поскольку извлечение гуминовых кислот из древних проб длительный процесс, целесообразно найти ускоренный способ надежной очистки пробы от гуминовых кис-

лот. Так авторы [103] используют фракцию целлюлозы при работе с образцами древесины и торфа, так как она менее загрязнена гуминовыми кислотами и выделение целлюлозы производится окислением древесины хлоритом натрия. В работе [104] для выделения целлюлозы был применен более простой способ — обработка древесины или торфа 3 % раствором HNO_3 при 75–85°C в течение 2-х часов. Продукты нитрования лигнина и гуминовых кислот после промывания в воде растворяются обработкой горячим 2 % раствором NaOH в течение 1 часа. Карбонаты удаляются кипячением с 5 % HCl , оставшаяся целлюлоза промывается и высушивается. Выход целлюлозы — 80–90 % от количества целлюлозы в древесине. Применяя эту методику, из древних образцов древесины и торфа в течение 3 часов можно получить целлюлозу, свободную от лигнина и гуминовых кислот. Простота и эффективность методики [104] при наличии достаточного количества образца позволяет применять ее при серийных определениях возраста древних проб.

Следует отметить, что вышеописанные методы удаления гуминовых кислот последовательной обработкой растворами HCl — NaOH — HCl или HNO_3 — NaOH — HCl , по-видимому, позволяют удалить основную часть гуминовых кислот.

Таким образом, приводимые выше методики удаления гуминовых кислот являются эффективными для удаления загрязнений органических проб гуминовыми кислотами. Однако не ко всем образцам можно применить обработку горячим раствором щелочи. Так, некоторые образцы торфа, гиттии и угля практически полностью растворяются в горячем растворе щелочи. В этом случае целесообразно определять возраст образца по растворимой в горячей щелочи фракции. Если возраст окажется древним и конечным, для контроля необходимо определить возраст растворимой в холодной щелочи фракции. Если окажется, что эта фракция будет иметь меньший возраст, то возраст, определенный по растворимой в горячей щелочи фракции, следует считать лишь минимальным.

Основная часть органического углерода в современных и ископаемых почвах и гумусированных породах сосредоточена в виде гуминовых кислот, фульвокислот и их солей [97]. Фульвокислоты и их соли (количество их в этих пробах доходит до 50 % и более от общего содержания гуминовых кислот) хорошо растворимы в воде, и обладая большой подвижностью, способны проникать в другие слои, являясь таким образом ненадежным для определения возраста материалом, и их следует удалить. Отделение фульвокислот от гуминовых кислот не вызывает никаких трудностей: в процессе выделения гуминовых кислот разбавленным раствором NaOH и последующего их осаждения кислотами фульвокислоты остаются в фильтрате.

Извлечение гуминовых кислот из почвы и гумусированных пород осуществляется, как правило, разбавленным раствором NaOH [97] и смесью 0,1 М $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 0,1 н NaOH [105].

Методика выделения углерода из костей, оленых рогов, зубов мамонта подробно рассмотрена в работе [106]. В настоящее время в большинстве радиоуглеродных лабораторий определение содержания C^{14} в костях и аналогичных материалах осуществляется по коллагену, очищенному от гуминовых кислот обработкой раствором 0,1 NaOH [24]. Некоторые новые результаты по выделению углерода из костей, рогов, зубов мамонта рассмотрены в работах [107–109].

Кратко рассмотрим вопрос о предварительной химической подготовке древесных колец. Основной задачей химической подготовки древесных колец является удаление экстрактивных веществ — смол, жиров, воска, красящих веществ, а также легко растворимых в разбавленных кислотах и щелочах компонент древесины. Для экстракции смол, жиров и воска наиболее часто применяется смесь этилового спирта и бензола (в соотношении 1:2) [110]. Экстракция измененного и просеянного через сито 1–2 мм порошка древесины проводится на аппарате Сохслета. После отделения от растворителя

и высушивания до исчезновения запаха бензола и спирта образец обрабатывается при кипении 2 % раствором NaOH в течение полутора часов, промывается водой и обрабатывается при кипении 5 %-м раствором HCl в течение 30 мин. После промывания и высушивания образец подвергается сухой перегонке и из полученного угля синтезируется бензол по стандартной методике. Детально методика описана в работе [111].

Загрязнение образцов бактериями и грибами. Преобладающая масса бактерий, плесневых грибов и актиномицетов (лучистых грибов), которым принадлежит основная роль в разложении органического вещества почвы, относятся к гетеротрофным организмам, т. е. таким организмам, которые подобно животным и человеку, при своем развитии усваивают готовые органические вещества. Поскольку бактерии и грибы не содержат хлорофилла, до недавнего времени считали, что они не способны к синтезу органического вещества из углекислоты и синтезируют углерод в результате переработки органических веществ. Однако впоследствии оказалось, что многие гетеротрофные бактерии и грибы в небольших количествах усваивают CO_2 , который служит дополнительным источником углерода при биосинтезе клеточного вещества [112]. К.И. Сорокин [113], путем выращивания бактерий и грибов в питательной среде, состоящей из органических веществ и бикарбоната, меченого C^{14} , показал, что гетеротрофные бактерии и грибы усваивают 2-3 % углерода из CO_2 . По его мнению, гетеротрофные бактерии и грибы, развивающиеся в природных условиях на сложных питательных средах, по-видимому, фиксируют углерод из CO_2 в количестве не более 2-3% от общего углерода клеток бактерий. Наименьший процент усвоения углерода из CO_2 показали плесневые грибы и актиномицеты [113]. Подобные результаты получил Олсон [86], который измерил активность C^{14} плесневых грибов, росших на древесине, срубленной в 1950 г. Из-за испытаний ядерного оружия ко времени развития грибов содержание C^{14} в атмосфере увеличилось на 30 %. Поэтому, если бы грибы при своем развитии ассимилировали CO_2 из воздуха, они бы показали повышенную активность C^{14} . Однако активность C^{14} плесневых грибов оказалась даже на 4 % меньше современной активности C^{14} , что свидетельствует о том, что плесневые грибы для построения своих клеток использовали в основном органический углерод древесины. В работе [114] определен возраст древесины, свободной от плесени (3660 $\pm$ 130 лет) и заплесневевшей древесины (3610 $\pm$ 130). Полученные данные подтверждают мнение, что рост современной плесени на древней древесине не изменяет возраст образца.

В верхних слоях почвы происходит интенсивное разложение органических остатков под действием бактерий и грибов, эти слои содержат громадное количество бактерий и грибов. При содержании живых бактерий $1 \cdot 10^9$ на 1 г почвы, общая масса их в 30 см слое почвы определяется в 5 тонн/га [97]. В нижних горизонтах количество бактерий и грибов резко уменьшается. Поэтому органические остатки (радиоуглеродные образцы) в наибольшей степени подвергаются распаду микроорганизмами в начальный период захоронения. Установлено, что основная компонента растительных остатков — целлюлоза и гемицеллюлоза преимущественно разлагаются в аэробных условиях, при свободном доступе кислорода. Большинство радиоуглеродных образцов после попадания их в более глубокие слои, преимущественно находятся в анаэробных условиях (без доступа воздуха), при этом разложение растительных остатков бактериями и грибами резко замедляется и осуществляется гетеротрофными микроорганизмами с минимальной ассимиляцией CO_2 .

Следует отметить, что для предотвращения загрязнения бактериями и грибами, отбор древних проб следует осуществить из глубоких расчисток, где жизнедеятельность бактерий и грибов сведена к минимуму. Образцы, зараженные плесневыми грибами и актиномицетами, можно легко отличить по характерному белому налету на поверхности образца и этот слой необходимо удалить.

Идентификация загрязнения в карбонатных пробах. Основным процессом загрязнения карбонатных образцов (раковины моллюсков, кораллы, известковый туф, карбонат кальция океанических осадков и т. д.) является обмен между карбонатом кальция образца и растворенными карбонатами и бикарбонатами грунтовых вод или газовой двуокиси углерода. Найдено, что поверхностный обмен происходит быстро, но диффузия поверхностных молекул внутрь кристалла в твердых известковавшихся и неперекристаллизовавшихся образцах карбоната кальция происходит медленно [86, II4-II7]. Исходя из этого, основным способом обнаружения загрязнения карбонатных проб является их послойное датирование [II8, II9]. Результаты многочисленных определений возраста раковин по внешней и внутренней фракциям в большинстве случаев показывают хорошее согласие возраста этих фракций в интервале до 20 тыс. лет [I00, II4, II8]. Но для древних раковин внешняя фракция часто имеет заниженный возраст, чем внутренняя. Полученные результаты определения возраста древних раковин (табл. I3) являются убедительным примером загрязнения древних раковин.

Таблица I3

Возраст древних раковин по внешней и внутренней фракции^{х)}

Лабор. номер	Описание образца	Возраст внешней фракции (фр. А), лет	Возраст внутренней фракции (фр. В), лет
ЛУ-136	р. М. Качковка, Кольский п-ов	35540 ± 510	≥ 43700
ЛУ-137	Святоносский залив, "	41900 ± 1290	46540 ± 1770
ЛУ-142	"	38850 ± 970	44200 ± 1770
ЛУ-173	р. В. Гельза "	34050 ± 400	38520 ± 1270
ЛУ-192	пос. Луванный, Аз. ССР	13200 ± 230	13740 ± 150
ЛУ-193	мыс Амия, "	11750 ± 120	12480 ± 150
ЛУ-198	Разрез Личупе, Латв. ССР	34300 ± 2320	≥ 41160
ЛУ-302	р. Детляжка, Кавк. побер. Черн. моря	33600 ± 570	35100 ± 1200
ЛУ-303	разрез № 28А "	33600 ± 570	≥ 43120

х) 30 % (по весу) поверхностного слоя раковин удалено растворением в соляной кислоте.

Полученные данные убедительно свидетельствуют, что загрязнение древних раковин происходит очень часто. Поэтому послойное датирование древних раковин является непременным условием при изучении хронологии верхнего плейстоцена. При этом приемлемыми могут быть лишь запредельные определения возраста и одинаковый возраст по обеим фракциям. Если зафиксировано загрязнение внешней фракции, возраст внутренней фракции следует считать как минимальный. Кроме раковин, определение возраста, по внешней и внутренней фракциям применяется к образцам озерных (туфы, мергель) и океанических осадков (форамениферы) [II4, I20-I22]. Для молодых образцов морских карбонатов в большинстве случаев наблюдается хорошее согласие возраста крупной (≥ 44-74 м) и мелкой (≤ 44-74 м) фракций, однако для древних образцов в результате загрязнения мелкая фракция часто имеет меньший возраст, чем крупная [I23, I24].

При разделении океанических осадков на фракции и при их дальнейшей обработке необходимо применить кипяченую или подкисленную дистиллированную воду [I00], так как использование некипяченой воды загрязняет древние пробы растворенной в воде CO₂. Наиболее эффективным способом для удаления поверхностного слоя туфов является термическое разложение проб [I22], так при нагревании до 700°C более 95 % загрязняющего углерода было удалено из туфов с первыми несколькими

процентами выделяющегося CO_2 .

Получение достоверных возрастов для пресноводных карбонатов (раковины моллюсков, известковая глина (мергель), туфы и т. д.) затруднено из-за жестководного эффекта – внедрения в образец неактивного углерода в результате растворения древнего известняка. В результате этого возраст проб может быть завышен до 2000 лет. Определение возрастов органической и карбонатной фракции туфов для некоторых проб [125] дало большое несоответствие возраста этих фракций из-за внедрения древнего углерода в карбонатную фракцию. Например, для туфов из Калифорнии были получены следующие датировки: $\text{UCLA} - \text{II18-I}$ неорганическая фракция 24500 ± 1000 лет; $\text{UCLA} - \text{II18-0}$ органическая фракция 12500 ± 800 лет; $\text{UCLA} - \text{II2I-I}$ неорганическая фракция 8000 ± 500 лет; $\text{UCLA} - \text{II2I-0}$ органическая фракция 3150 ± 150 лет. Авторы [125] приходят к заключению, что для обнаружения внедрения древнего углерода, желательно определить возраст туфов по органической и карбонатной фракциям, выделение органической фракции происходит при разложении сырого туфа раствором I и HCl . Осадок органической фракции промывали и высушивали. По-видимому, было бы желательно эту органическую фракцию обработать раствором 2 % NaOH для извлечения гуминовых кислот аналогичным способом, как в случае почв и гумусированной породы. Это позволило бы идентифицировать загрязнение органической фракции гуминовыми кислотами.

Следует отметить, что приведенное аномальное удревание карбонатной фракции возможно, обусловлено образованием туфов поблизости от выхода подземного источника, воды которого содержат мертвый карбонат. В большинстве же случаев увеличение возраста озерных карбонатов не превышает 1000–1500 лет. Например, в работе [126] определен возраст 23 пар озерного ила – озерный карбонат и найдена, что карбонатная фракция имеет больший возраст на 600–1100 лет, чем органическая.

§ 2. Химическая подготовка образцов для измерения C^{14} сцинтилляционным методом.

Сцинтилляционный метод наряду с методом пропорционального счетчика для измерения естественного C^{14} был предложен вскоре после открытия радиоуглеродного метода [127, 128]. При этом указывалось, что путем введения в счетчик большого количества измеряемого образца в виде жидкости, можно значительно расширить предел датирования. Однако, из-за трудности синтеза из образца вещества, пригодного для введения в состав жидкого сцинтиллятора, применение сцинтилляционного метода задерживалось и в 1954–1960 гг. датирование в подавляющем большинстве радиоуглеродных лабораторий осуществлялось при помощи пропорциональных счетчиков. Но уже в 1960–1963 гг. были разработаны пригодные для серийных определений возраста методы приготовления бензола и этилбензола, являющиеся хорошими растворителями жидкого сцинтиллятора [129–132]. К носителю активности C^{14} в сцинтилляционном методе предъявляются следующие основные требования:

1). Синтезированное органическое вещество должно быть эффективным растворителем жидкого сцинтиллятора;

2). Должен содержать в молекуле максимальное количество атомов углерода из образца;

3). Синтез этого вещества должен осуществляться по простой методике с хорошим выходом (не менее 80–90 %).

В начальный период применения сцинтилляционного метода для счета естественного C^{14} были разработаны методы синтеза разбавителей – органических жидкостей, введение которых в жидкий сцинтиллятор вызывает не слишком резкое падение эффективности сцинтиллятора. К разбавителям относятся: эфиры, спирты, нитрилы, парафиновые и олефиновые углеводороды [133]. Для счета C^{14} различными авторами были

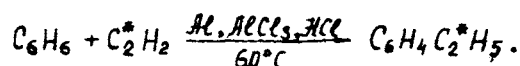
предложены метанол [134], триметилборат [135], смесь гексана и октана [136] и паральдегид [137]. Ввиду сложности и многостадийности синтеза и небольшого выхода конечного продукта эти разбавители, за исключением метанола, не были применены для серийных определений возраста. Кратко рассмотрим синтезы только тех носителей активности C^{14} , которые применялись для радиоуглеродного датирования.

Метанол [134] синтезировался восстановлением CO_2 , полученного при сжигании образца, при помощи литийалюминийгидрида в диэтилкарбитоле. После поглощения всего количества CO_2 (0,8 моль) к раствору добавлялось 1700 г н-бутилкарбитола. Метанол из реакционной колбы выделялся перегонкой и очищался фракционированием на ректификационной колонке. Лийва и Ильвес [138] нашли, что вместо диэтилкарбитола и н-бутилкарбитола могут быть применены более доступные реагенты — соответственно н-бутиловый эфир и бензиловый эфир, при этом выход метанола составлял 62 %. Для измерения C^{14} метанол вводился в сцинтиллятор в количестве 30 %, что вызывало понижение сцинтилляционной эффективности в два раза. Содержание углерода из образца в сцинтилляторе составляло 11,25 %. Из-за плохой сцинтилляционной эффективности метанольного сцинтиллятора и малого содержания углерода в сцинтилляторе метанол в настоящее время не применяется для счета C^{14} .

Как известно, из всех органических жидкостей наиболее эффективными сцинтилляционными растворителями является бензол и алкилбензолы [133]. При счете углерода образца в виде сцинтилляционного растворителя, образец становится необходимой составной частью сцинтилляционного детектора. Для счета C^{14} различными исследователями были предложены методы синтеза 4-х сцинтилляционных растворителей: пара-цимола, толуола, этилбензола и бензола. Впервые измерение естественного C^{14} в виде сцинтилляционного растворителя — п-цимола было успешно осуществлено в работе [139]. П-цимол может быть легко синтезирован из многих терпеновых масел. Методика [139] была применена для определения удельной активности C^{14} современного углерода. Позже п-цимол был одновременно применен [140-141] для изучения увеличения концентрации C^{14} в атмосфере вследствие ядерных взрывов.

Толуол в качестве носителя активности C^{14} был предложен Пригглем и др. [134]. Частичный синтез толуола (углерод из пробы вводится только в метильную группу) ими осуществлялся взаимодействием CO_2 с фенилмагниибромидом, при котором образуется бензойная кислота. Последняя восстанавливалась при помощи литийалюминийгидрида до бензилового спирта, который после бромирования превращался в толуол восстановлением литийалюминийгидридом. Выход толуола составлял 50 %. Из-за сложности и многостадийности синтеза, толуол также не был применен для серийных определений возраста.

Сцинтилляционный растворитель этилбензол в качестве носителя активности был предложен И.Е. Стариком, Х.А. Арслановым и др. [129, 142]. По сравнению с толуолом этилбензол содержит почти в два раза больше углерода из образца (22,3 %) и синтез его проводится в одну стадию путем гидроалкилирования бензола ацетиленом по реакции [143, 142]:



Синтез этилбензола осуществлялся пропусканием ацетилена через трехгорлую колбу, содержащую 350 мл бензола, 20 г порошка алюминия и 1 г $AlCl_3$ при $60^\circ C$. Вместе с ацетиленом через реакционную смесь пропусклся хлористый водород со скоростью 4 л/час. По окончании синтеза этилбензол ($t_{кип.} = 136^\circ C$) выделялся перегонкой, очищался концентрированной серной кислотой, перегонялся над натрием и готовился сцинтиллятор состава 4 г/л PPO + 0,1 г/л $POROR$ в этилбензоле. При помощи этилбензола в течение 1959-1962 гг. в радиоуглеродных лабораториях СССР был определен возраст нескольких сотен образцов [144-147].

Наибольшая чувствительность сцинтилляционного метода достигается при полном синтезе из образца сцинтилляционного растворителя. В этом случае углерод всего жидкого сцинтиллятора (за исключением углерода активатора и сместителя спектры, составляющих 0.05 %) происходит из углерода образца. Наиболее простым соединением среди ароматических углеводородов, имеющим свойства сцинтилляционного растворителя, является бензол, что было отмечено еще в 1953 г. [148]. Целесообразность счета C^{14} в виде бензола отметил в 1955 г. Калп [149], который указал, что при использовании 80 г бензола на сцинтилляционной установке на совпадениях могут быть измерены образцы с возрастом до 65 тыс. лет. Однако в то время еще не было удобных способов получения бензола из углерода пробы. Но уже в 1960–1963 гг. были разработаны несколько способов синтеза бензола, пригодных для серийных определений возраста [129, 132, 142]. Во всех случаях исходным продуктом для синтеза бензола является ацетилен. Перед описанием методов синтеза бензола рассмотрим способы синтеза ацетилена.

Синтез ацетилена. Методы синтеза ацетилена, разработанные [150, 151], впоследствии получили широкое применение для измерения C^{14} при помощи пропорциональных счетчиков и для синтеза бензола в сцинтилляционном методе.

По методу Зисса [151] CO_2 из пробы поглощается безугольным аммиаком. Прибавлением аммиачного раствора карбоната к горячему раствору $ZrCl_2$ производится осаждение $ZrCO_3$. После высушивания карбонат стронция смешивается с избытком порошка магния (на 30 г $ZrCO_3$ берется 35 г магния дисперсности 80 меш) и в стальном откачанном реакторе смесь нагревается до начала реакции ($650^\circ C$). Реакция образования карбида протекает мгновенно и сопровождается выделением большого количества тепла. Разложение карбида осуществляется высыпанием измельченного карбида в воду (при разложении прибавлением воды в карбид происходит воспламенение реакционной смеси, особенно если применяется мелкодисперсный магний). Ацетилен отделяется от водорода замораживанием его в ловушке, охлажденной жидким азотом. Выход ацетилена составляет 90–100 %. При синтезе ацетилена по методу Зисса возможно некоторое фракционирование изотопов. На основании определений отношения C^{13}/C^{12} 150 синтезированных образцов ацетилена (из древесных колец), Зисс [152] показал, что отношения C^{13}/C^{12} этих проб укладываются в пределы 3,9–12,8 ‰ относительно РЛВ-стандарта. В работе [142] этот метод был модифицирован для синтеза больших количеств ацетилена (из 300 г $ZrCO_3$) для синтеза бензола. В лаборатории ГЕОХИ им. В.И. Вернадского при синтезе ацетилена вместо $ZrCO_3$ был применен $CaCO_3$ [153]. Кохль и Миллер [154] для синтеза применили меньшее количество порошка магния (60 г $ZrCO_3$ и 40 г Mg), считая целесообразным предварительно $ZrCO_3$ нагреть до $500^\circ C$ для удаления следов влаги и аммиака.

По методу Баркера [150] карбид лития получается при взаимодействии металлического лития и CO_2 пробы при $700^\circ C$. При избытке лития в 50 % над стехиометрическим количеством выход ацетилена составлял 65 %. Позднее для получения более высокого выхода ацетилена Баркер предложил применить большой избыток лития (до 200 % над стехиометрическим количеством). Применяя такой избыток и проводя реакцию при 600 – $700^\circ C$, был достигнут выход ацетилена 95–98 % [155, 156]. Однако применение большого избытка лития сильно затрудняет разложение карбида, увеличивает продолжительность процесса. Ввиду того, что с увеличением концентрации LiOH в реакторе скорость разложения резко уменьшается, для разложения карбида с избытком лития необходимо применить большое количество воды. Эти недостатки делают практически невозможным при большом избытке лития получить достаточные количества ацетилена (10–20 л), необходимого для датирования древних проб. Однако вскоре этот недостаток был устранен. Было найдено [157], что если реакционную смесь после

поглощения CO_2 выдерживать в течение 15-30 мин при 800-900°C, выход ацетилена можно увеличить до 98 %, применяя всего 10 % избыток лития. Реакция образования карбида лития из CO_2 с количественной оценкой продуктов реакции в широком температурном интервале (500-900°C) была изучена Арслановым, Тертычным [158]. Было найдено, что при низких температурах (500-600°C) наряду с образованием карбида лития заметная часть CO_2 (10-15 %) восстанавливается до элементарного углерода по реакции: $\text{CO}_2 + 4\text{Li} = \text{C} + 2\text{Li}_2\text{O}$, однако при дальнейшем увеличении температуры до 800°C этот углерод всецело реагирует с литием, образуя карбид лития [131]: $2\text{C} + 2\text{Li} = \text{Li}_2\text{C}_2$. Если же поглощение CO_2 вести при высокой температуре (800-900°C), часть CO_2 взаимодействует с возгоняемым на более холодных стенках реактора литием, частично образуя уголь. При поглощении CO_2 при 900°C выход элементарного углерода составлял 6,6 %. Для уменьшения влияния возгонки лития целесообразно проводить поглощение CO_2 при более низкой температуре - 500-600°C с последующим увеличением температуры в конце реакции до 800°C и выдерживать реактор при этой температуре в течение 30 мин. В этих условиях выход ацетилена практически не зависит от скорости поглощения CO_2 и составляет не менее 95 % при избытке лития всего 10 %.

Получение карбида лития поглощением CO_2 литием при более низкой температуре и последующее выдерживание реакционной смеси при более высокой температуре (800°C) является стандартной методикой синтеза ацетилена по методу Баркера. Изотопное фракционирование при синтезе ацетилена по методу Баркера оказывается ниже, чем при синтезе по методу Эксса. Синтез 4 образцов ацетилена по методу Баркера из одной и той же древесины и определения $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ отношения этих проб, выполненные в работе [159] показал, что $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ значения укладывались в пределы от - 23,79 % до - 24,50 % относительно PDB - стандарта, т. е. изотопное фракционирование в данном случае практически не происходило.

В настоящее время синтез ацетилена из CO_2 практически во всех радиоуглеродных лабораториях осуществляется по модифицированному варианту метода Баркера. Метод Эксса, из-за многостадийности и трудоемкости процесса, а также из-за возможности загрязнения карбоната посторонним углеродом, для получения ацетилена применяется лишь в единичных случаях [154, 160].

В 1959 г. был предложен метод синтеза карбида кальция спеканием эквивалентных количеств угля и металлического кальция в течение 2-х часов при 1050°C [161], выход ацетилена при этом составил 80 %. В 1963 г. был предложен метод синтеза карбида лития взаимодействием угля, полученного сухой перегонкой органических проб, с металлическим литием при 800-900°C [131]. В этих условиях карбид лития образуется из элементов практически с количественным выходом. В настоящее время эта реакция проводится нагреванием угля и крупных кусков лития (10 % избыток) в течение 30 мин. при 750-800°C [158]. При этих условиях смесь $\text{Li} + \text{Li}_2\text{C}_2$ плавится и образуется благоприятная для реакции гомогенная среда. Следует отметить, что для этой же цели в методе Баркера реакционная смесь выдерживается при 800°C. При выдерживании реакционной смеси при более низкой температуре (600°C) выход ацетилена не увеличивается [158]. Применяя для реакции более гомогенизированную смесь угля и мелких кусков лития, по-видимому, можно получить хороший выход ацетилена и при более низкой температуре (500-550°C) [162]. Однако гомогенизация реакционной смеси, на наш взгляд, целесообразно осуществить термическим путем - сплавлением карбида при более высокой температуре (750-800°C), чтобы избежать загрязнения лития диоксидом углерода из атмосферы в процессе измельчения лития.

При синтезе ацетилена через карбид лития поверхностный слой лития должен быть удален. При контакте с воздухом литий адсорбирует влагу из воздуха, образуя LiOH , который в свою очередь взаимодействует с CO_2 воздуха, образуя карбонат

лития. По мнению Гея [163], загрязнение всегда происходит, если образуется корка на литии. Исследуя автообразование карбида в металлическом литии, он нашел, что литий, который хранится в парафине, может содержать до 3 мг углерода на 1 г Li , который сосредоточен на поверхности. Вообще, каждая банка лития перед применением в серийных синтезах должна быть испытана на загрязнение радиоуглеродом или тритием синтезом бензола из кокса и сопоставлением скорости счета этого бензола со скоростью счета криоскопического бензола. Поскольку уголь с литием взаимодействует полностью, и в реакции не образуется других углеродсодержащих соединений, кроме Li_2C_2 , в данной реакции, по-видимому, не происходит заметного фракционирования изотопов углерода. В.А. Алексеев и др. [164] измерили отношение $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ в 5 образцах бензола, синтезированных из годичных колец одного и того же ствола. Для получения ацетилена применялся синтез карбида лития через уголь. Полученные $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ отношения укладывались в пределы от $-24,4 \pm 0,4 \%$ до $-26,4 \pm 0,4 \%$ со средним значением $-25,9 \pm 0,6 \%$. $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ отношения угля и бензола из годичного кольца 1905 г. оказались одинаковыми.

Метод получения ацетилена через уголь и литий, наряду с методом Баркера, в настоящее время является основным способом получения ацетилена для радиоуглеродных исследований. Он успешно применяется во всех отечественных радиоуглеродных лабораториях, а также в некоторых зарубежных лабораториях, использующих сцинтилляционный метод [155, 165]. Тамерс [165] отмечает, что получение карбида взаимодействием лития с углем является гораздо более быстрой процедурой, чем сжигание. По данным [155], этот метод удобно применять при синтезе сравнительно больших количеств ацетилена (5–25 л). При однократном синтезе в реакторе объемом 3 л Х.А. Арслановым и др. [102] получено до 100 л ацетилена, необходимого при определении возраста древних образцов (возраст 60–62 тыс. лет). Получить большие количества ацетилена через сжигание пробы во много раз труднее.

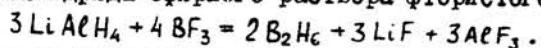
В заключение кратко рассмотрим метод синтеза ацетилена, предложенный Тамерсом [165]. По этому методу карбонат кальция (раковины моллюсков, кораллы) при нагревании взаимодействует с литием, образуя карбид лития: $2\text{CaCO}_3 + 10\text{Li} = \text{Li}_2\text{C}_2 + 2\text{CaO} + 4\text{Li}_2\text{O}$. Реакция образования карбида протекает мгновенно и сопровождается выделением большого количества тепла. О.П. Парунин и И.В. Гракова [166], исследовавшие эту реакцию, отмечают, что для количественного выхода ацетилена необходимо применить минимально 15 % избытка лития от стехиометрического количества. После реагирования карбоната с литием реактор выдерживался в печи при 700°C в течение 1 часа. Данный метод может представить интерес при исследовании содержания C^{14} в молодых раковинах моллюсков, когда нет необходимости в раздельном датировании внешней и внутренней фракций карбоната.

Синтез бензола. Для синтеза бензола, предназначенного для измерения радиоуглерода, в работах [161, 167] применен метод пиролиза, пропуская ацетилен через нагретую кварцевую или фарфоровую трубку. Однако при этом не было достигнуто удовлетворительного выхода бензола; выход бензола в работе [161] составлял всего 5 %, а в работе [167] – 10 %. Позже Тамерсу и др. [130] удалось повысить выход бензола по методу пиролиза до 30 %, осуществляя синтез путем циркуляции ацетилена через трубку Вихора длиной 30 см и диаметром 25 см, нагретую до 600°C . Продукты реакции на выходе трубки улавливались в ловушке, охлаждаемой смесью сухого льда и ацетона. Скорость конденсации ацетилена составляла приблизительно 1 л/час. Бензол из реакционной смеси выделялся путем перегонки на ректификационной колонке.

В 1960 г. удалось [129, 142] разработать способ синтеза бензола по методу Реппе [168] с выходом очищенного бензола 50 %. Синтез бензола осуществлялся в

реакторе, рассчитанном на высокое давление. В реактор загружалось 50 г ацетонитрила и 1 г катализатора Реппе - трифенилфосфинбикарбонил никеля - $Ni(CO)_2[P(C_6H_5)_3]$. Затем воздух из реактора вытеснялся сухим азотом, очищенным от кислорода. После этого в реактор при помощи компрессора нагнетался азот до 3 атм. и ацетилен до 15 атм. Реактор нагревался до начала реакции (100-120°C), которое отмечалось резким понижением давления в реакторе. Синтез бензола проводился при 65-70°C. Бензол из реакционной смеси выделялся в составе тройной азеотропной смеси бензол - ацетонитрил - вода ($t_{кип.} = 66^\circ C$). Для отделения бензола от ацетонитрила азеотропная смесь обрабатывалась водой. Бензол очищался концентрированной серной кислотой. Указанная методика синтеза бензола в 1960-1961 гг. была применена для датирования большого количества образцов из четвертичных отложений и океанических осадков [169, 170], представляющих собой первые практические результаты по использованию бензола в качестве носителя активности C^{14} .

В последующие годы (1963-1965) развитие методов синтеза бензола осуществлялось по двум направлениям. В США для получения бензола был применен метод Шапиро и Вейса, в отечественных лабораториях - каталитический метод Циглера. Шапиро и Вейс [171] предложили осуществить циклизацию ацетилена в бензол на синтетическом алюмосиликатном крекирующем катализаторе Гудри-М-46, обработанном дибораном. Через активированный катализатор циркулирует ацетилен. После завершения реакции бензол выделялся при нагревании катализатора. Жидкие продукты всецело состоят из бензола. Выход бензола составлял 50 %. Диборан был приготовлен путем прибавления к эфирному раствору литийалюминийгидрида эфирного раствора фтористого бора



Образующийся диборан из реакционной колбы уносился азотом и конденсировался в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Перед каждым употреблением диборан подвергался очистке путем фракционной перегонки в вакууме при низкой температуре, так как при хранении из B_2H_6 образуются бораны с большим содержанием атомов бора. Большим недостатком применения диборана является его неустойчивость, токсичность и необходимость хранения при температуре $-20-40^\circ C$. Для радиоуглеродных исследований метод Шапиро и Вейса был применен в ряде лабораторий США [132, 172].

За последнее время для промышленного производства полиэтилена, полипропилена, полиизопренового каучука и других нужных полимеров широкое применение получили металлоорганические катализаторы, открытые Циглером. Катализаторы Циглера обычно состоят из триалкила алюминия (наиболее часто $(C_2H_5)_3Al$ и $(i-C_4H_9)_3Al$) и галогенидов переходных металлов IV-V групп периодической системы (чаще $TiCl_4$). Впервые синтез бензола из ацетилена на катализаторе Циглера был осуществлен Лютцем [173] в 1961 г. Пропуская ацетилен при комнатной температуре через раствор н-гептана, содержащего катализатор триэтилалюминий и четыреххлористый титан в молярном соотношении 3:1, Лютц получил бензол с выходом 49,1 %. Скорость поглощения ацетилена была весьма малой (30 см³/мин.). Каталитическая система $(i-C_4H_9)_3Al + TiCl_4$ для циклической тримеризации производных ацетилена была применена рядом исследователей [174-176], причем выход целевого продукта (замещенных бензола) оказался более высоким, чем выход с применением системы $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$. Каталитическая система $(i-C_4H_9)_3Al + TiCl_4$ для синтеза бензола из ацетилена была предложена в 1963 г. [131]. Бензол синтезировался в среде толуола или м-ксилола при $-(6-10)^\circ C$ и концентрации триизобутилалюминия 0,006-0,03 %. При этом выход бензола в толуоле составлял 60 % при скорости тримеризации около 10 л/час. Позже [177] удалось значительно улучшить этот синтез. В новом варианте синтез проводился в среде м-ксилола или ксилола, состоящего из смеси трех изомеров, при температуре $-(6-10)^\circ C$, отношении $(i-C_4H_9)_3Al : TiCl_4 = 3,2:1$ и концентрации триизобу-

тиалюминия в зависимости от количества исходного ацетилена от 3.2 г до 9.6 г на 600 мл ксилола. Для подачи ацетилена из полихлорвинилового мешка применялся стеклянный циркуляционный насос. Ацетилен перед подачей в реакционную колбу пропускался последовательно через два барботера, содержащих растворы состава:

1. 3 объема 30 % раствора CuCl_2 , 7 объемов 30 % раствора FeCl_3 и 1 объем концентрированной HCl . Этот раствор предназначен для очистки C_2H_2 от H_2S , PH_3 и AsH_3 [178].

2. 16 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 13,3 г NaOH и 4 г натриевой соли антрохинон- β -сульфокислоты (очистка от кислорода).

Для осушки ацетилен пропусклся через две U-образные трубки, наполненных гранулированным KOH и P_2O_5 , смешанный со стекловатой. После окончания реакции в реакционную колбу для разложения катализатора вводился 2-2,5 мл метанола. Бензол из реакционной смеси выделялся путем перегонки на ректификационной колонке эффективностью 34 теоретических тарелок, затем очищался концентрированной серной кислотой и перегонялся над металлическим натрием. Выход очищенного бензола составлял 80 % при очень высокой скорости тримеризации ацетилена (30-40 л/час). Данный метод позволяет легко синтезировать большие количества бензола при датировании древних проб. Этот метод в 1963-1966 гг. широко применялся для синтеза бензола в отечественных радиоуглеродных лабораториях, в которых налажен сцинтилляционный метод. Данный метод выгодно отличается от всех предыдущих методов по следующим данным: 1). Синтез осуществляется по простой методике и не требует сложной аппаратуры и труднодоступных реактивов (катализатор выпускается промышленностью). 2). Синтез характеризуется высоким выходом бензола (80 %) и высокой скоростью реакции (30-50 л/час на 500-600 мл реакционной смеси). 3). По данному методу при однократном синтезе можно получить до 60 мл бензола.

Однако этот метод имел и некоторые недостатки - необходимость отделения бензола от растворителя, хотя и высокой, но не количественный выход бензола и необходимость обращения с катализатором в инертной атмосфере. Поэтому были продолжены исследования по усовершенствованию метода синтеза бензола. Внимание исследователей было обращено на твердые окиснометаллические катализаторы. В настоящее время, кроме металлоорганических катализаторов Циглера, для полимеризации олефинов широко применяются окиснометаллические катализаторы. Это окислы металлов переменной валентности (Cr , Mo , W , Ni , Co , V и др.) в совокупности с подходящими носителями и промоторами. В мягких условиях (невысокое давление, небольшая температура) эти катализаторы позволяют получить жидкие низкомолекулярные продукты полимеризации олефинов. Панченков и др. [179, 180] показали, что алумоникельмолибденовый и хромалюмосиликатный катализаторы при атмосферном давлении и невысокой температуре позволяют получить низкомолекулярные (до димерной фракции) продукты при полимеризации олефинов. Можно было предположить, что подобные свойства эти катализаторы проявляют и в реакции тримеризации ацетилена и его производных.

С целью применения для синтеза бензола в НИГЭИ ЛГУ была изучена реакция тримеризации ацетилена и метилацетилена на трех окиснометаллических катализаторах: алумоникельмолибденовом ($\text{NiO} + \text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$), хромалюмосиликатном ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) и ванадийалюмосиликатном ($\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) [181, 183]. Катализаторы готовились пропиткой обезвоженных при 500°C в течение двух часов гранулированной активной окиси алюминия и крекирующего широкопористого алюмосиликатного катализатора соответственно растворами солей нитрата никеля и парамolibдата аммония, раствором хромовой кислоты и раствором, полученным при взаимодействии метаванадата аммония с павелевой кислотой. После осушки катализаторы прокаливались в муфельной печи при определенном режиме для каждого катализатора. Исследо-

вались зависимость выхода бензола и производительности катализатора от температуры активации, процентного содержания окислов металлов, их молярного соотношения и способа приготовления катализатора [181-183]. Известно, что условия термической активации сильно влияют на активность катализатора. Прежде всего при этом происходит дегидратация и активность одного из компонентов катализатора окиси алюминия и алумосиликата зависит от количества остаточной воды. Большое ее количество действует как яд, но и полное обезвоживание нежелательно, так как удельная поверхность и удельная активность катализатора возрастают в некоторых пределах с увеличением содержания остаточной воды [184, 185]. Окись алюминия в зависимости от температуры прокаливается кристаллизуется в нескольких полиморфных структурах. Наиболее активными являются γ - и θ -фазы, образующиеся при прокаливании Al_2O_3 от $400^\circ C$ до $950^\circ C$ [106]. Выше $950^\circ C$ образуется неактивная крупнокристаллическая α -фаза [186]. В случае алумосиликатного катализатора при температуре выше $950^\circ C$ разрушается пористая структура и образуется кристаллический муллит. Кроме этого, при термической активации катализатора происходят химические изменения окислов металлов; при $800-900^\circ C$ образуется из окислов NiO и MoO_3 соединение $NiMoO_4$, при увеличении температуры выше $800^\circ C$ резко уменьшается содержание шестивалентного хрома в катализаторе, при прокаливании катализатора до температуры, превышающей $550^\circ C$, V_2O_5 разлагается с образованием неактивных окислов.

По данной программе исследований разработаны два новых катализатора для синтеза бензола из ацетилена - алумоникельмолибденовый и ванадийалумосиликатный, а также изучены условия синтеза и предложена методика приготовления высокоактивного хромалюмосиликатного катализатора [181-183]. Промышленный хромалюмосиликатный катализатор ранее был предложен для синтеза бензола [187]. Пятиокись ванадия, нанесенная на Al_2O_3 , успешно была применена для синтеза бензола Ноуксом и др. [155].

Проведенные исследования показали, что высокоактивный алумоникельмолибденовый катализатор может быть приготовлен пропиткой активной окиси алюминия раствором нитрата никеля и парамолибдата аммония, содержащим 10 % по весу $NiO + MoO_3$ (молярное отношение $NiO : MoO_3 = 2 : 1$) и прокаливанием катализатора при $900^\circ C$. Такой катализатор позволяет синтезировать бензол из ацетилена при комнатной температуре с выходом 95 % при производительности 18,4 г бензола на 100 г катализатора [137, 188]. Высокоактивный хромалюмосиликатный катализатор можно получить пропиткой широкопористого алумосиликатного катализатора раствором хромовой кислоты, полученной растворением CrO_3 в воде. Хромовый ангидрид наносится в количестве 5-10 весовых процентов. Катализатор прокаливается в течение 4-х часов при $500-600^\circ C$. Данный катализатор сохраняет высокую активность в широком интервале температуры активации ($400-900^\circ C$) и позволяет синтезировать бензол с выходом 96-97 % при производительности около 60 г бензола на 100 г катализатора [183]. Аналогичный высокий выход (95-98 %) и высокая производительность (50-60 г C_6H_6 /100 г катализатора) достигнута при синтезе на ванадийалумосиликатном катализаторе (V_2O_5 5-10 вес. %), широко применяемом в отечественных радиоуглеродных лабораториях. Верхний предел температуры активации данного катализатора ограничен $500^\circ C$. Синтез бензола осуществляется в трубке из пирексового стекла, запаянной с одного конца и снабженной шлифом на другом. Перед синтезом катализатор (50-100 г) активируется нагреванием в вакууме при $400-450^\circ C$ в течение 30 мин. Ацетилен из полихлорвинилового резервуара через 2 осушительные U-образные трубки, наполненные гранулированным KOH и P_2O_5 , поступает в трубку с катализатором при комнатной температуре. При разложении карбида лития ацетилен для очистки пропускается через раствор $CuCl_2 + FeCl_3 + HCl$ [178]. Бензол из катализатора

улавливается в откачанной ловушке, охлаждаемой жидким азотом при нагревании трубки с катализатором до 150°C в течение 20 мин.

Недавно в НИГЭИ ЛГУ удалось упростить метод синтеза бензола путем исключения применения жидкого азота. В зависимости от различных причин трудно бесперебойно обеспечить лаборатории жидким азотом. В связи с расширением исследований океана, в настоящее время рассматриваются варианты радиоуглеродной лаборатории на борту экспедиционного судна, что в значительной степени повысило бы эффективность исследований (А.П. Лисицын, частное сообщение). Для осуществления этого варианта большим препятствием было использование жидкого азота.

По новому варианту синтеза ^{x)} ацетилен и водород, получающиеся при разложении карбида лития, пропускаются через две склянки Тищенко, содержащие те же растворы для очистки от кислорода и сернистых соединений, которые применялись ранее [89]. Затем газы проходят через склянку Тищенко (для твердых поглотителей), наполненную гранулированным КОН. До разложения карбида вся система осторожно откачивается. Ацетилен и водород после очистки и осушки собираются в полихлорвиниловый резервуар емкостью 30-40 литров. Затем водород и ацетилен на установке для синтеза бензола пропускаются через барботер, наполненный раствором для поглощения кислорода, затем газы после осушки над КОН и P_2O_5 поступают в трубку с активированным катализатором. Ко дну реакционной трубки припаяна изогнутая трубочка для подачи газов. В начале синтеза система откачивается, наполняется смесью водорода и ацетилена. После достижения в реакционной трубке давления 1 атм. открываются кран на выходе реакционной трубки и газы пропускаются через катализатор со скоростью около 5 л/час. Выходные газы для анализа собираются в полихлорвиниловый резервуар. В опытной синтезе карбида из кокса через широкопористый ванадийалюмосиликатный катализатор весом 50 г со скоростью 5 л/час была пропущена смесь 19,5 л ацетилена и 9,7 л водорода. Выход бензола в этом синтезе составлял 92 %. Газы после пропускания через катализатор состояли из 9,4 л водорода и 0,1 конденсируемых в жидком азоте газов. При серийных синтезах, по-видимому, смесь водорода и ацетилена целесообразно пропустить через катализатор в стадии разложения карбида, дополняя осушительную систему пятиокисью фосфора. Для замораживания бензола в стадии его выделения применяется охлаждающая смесь ацетон + сухой лед.

Синтезированный бензол после перегонки над металлическим натрием или перегонки в вакууме над осушителем — CaSO_4 , ангидрон Л.Т. Сулержицкий, частное сообщение) применяется для приготовления жидкого сцинтиллятора.

§ 3. Химическая подготовка образцов для счета C^{14} при помощи пропорциональных счетчиков

Выбор газа для счета C^{14} при помощи пропорционального счетчика определяется следующими основными требованиями:

1. Газ должен обладать хорошими счетными характеристиками, должен иметь длинное плато с наклоном не более 1-2 % на 100 вольт, должен быть устойчивым к электроотрицательным примесям и иметь невысокое рабочее напряжение. 2. Методы получения и очистки газа должны быть простыми, а выход счетного газа максимальным (не менее 90-95%). 3. Газ должен содержать высокий процент углерода.

В настоящее время для наполнения пропорциональных счетчиков применяются двуокись углерода, ацетилен, метан и этан. Рассмотрим методы получения и очистки этих газов.

Получение и очистка двуокиси углерода. Двуокись углерода получила самое широкое применение для счета C^{14} при помощи пропорциональных счетчиков. Это связано с относительной простотой получения CO_2 , наличием хорошо разработанных методов его очистки до требуемой чистоты и возможностью работать при высоком давлении.

^{x)}Метод, описываемый в данной работе предложен Х.А. Арслановым и Б.А. Филоновым.

нии. Еще в начальный период применения пропорциональных счетчиков [189] удалось разработать методику получения и очистки двуокиси углерода и показать, что CO_2 имеет хорошие счетные характеристики, если он свободен от электроотрицательных газов, таких как кислород, хлор, окислы азота, сернистые соединения и пары воды. По данным [190] для надежной работы счетчика, наполненного двуокисью углерода, концентрация кислорода в счетном газе должна быть не более $10^{-4}\%$, а хлора - $10^{-5}\%$.

По методике [189] продукты сжигания и сухой перегонки в присутствии избытка кислорода окисляются до CO_2 при прохождении над платинированным асбестом и окисью меди, нагретых до 700°C . Затем CO_2 в той же трубке пропускается через нагретые до 700°C серебряные ленты, которые в присутствии кислорода окисляют SO_2 в SO_3 , последний улавливается в виде Ag_2SO_4 . Серебро также улавливает хлор. Затем для очистки от электроотрицательных газов и радона CO_2 поглощается раствором NaOH . Карбонат разлагается лимонной кислотой, выделяющийся CO_2 высушивается в спиральной трубке, охлажденной смесью сухого льда и ацетона, замораживается жидким азотом, откачивается и испаряется в сосуд для хранения.

Впоследствии Фриз и Барендсен [189] применили другую методику очистки CO_2 , по которой CO_2 после удаления воды и воздуха поглощается окисью кальция при 800°C . После поглощения CO_2 температура печи понижается до 450°C и система откачивается при высоком вакууме в течение 1 часа. На этой стадии откачиваются электроотрицательные примеси и радон. Затем температура печи повышается до 900°C и CO_2 , выделяющаяся при термическом разложении CaCO_3 , замораживается жидким азотом. После этого газ переносится в наполняющую систему счетчика. В настоящее время очистка CO_2 как методом осаждения, так и методом поглощения примесей при помощи жидких и твердых поглотителей значительно усовершенствована. Для поглощения CO_2 в методе осаждения в большинстве случаев применяется безугольный аммиак [191-195]. В некоторых лабораториях поглощение CO_2 осуществляется барботированием через насыщенный раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$. До поглощения раствором NH_4OH или $\text{Ba}(\text{OH})_2$ двуокись углерода подвергается очистке от сернистых соединений одним из следующих способов: пропусканием через трубку с хроматом свинца при 450°C [192], пропусканием через очистительную склянку с концентрированной серной кислотой, насыщенной окисью хрома [196] или склянку с раствором KMnO_4 [193]. Эти окислители эффективно окисляют SO_2 в SO_3 . Очистить CO_2 от хлора и окислов азота нет необходимости, так как эти примеси эффективно удаляются при промывании осадка карбоната.

После поглощения CO_2 производится осаждение CaCO_3 , SrCO_3 или BaCO_3 прибавлением аммиачного раствора карбоната к горячему раствору CaCl_2 [191-194], SrCl_2 [195] или BaCl_2 [197]. Температура при осаждении должна быть не менее 70°C , иначе осадок карбоната получается мелкодисперсным и плохо фильтруется [55]. После осаждения и фильтрования на воронке Бюхнера осадок карбоната промывается горячей водой, причем принимаются меры, чтобы аммиачный раствор не подвергался воздействию CO_2 воздуха. Для этого осаждение проводится либо в инертной атмосфере, либо в среде воздуха, очищенного от CO_2 пропусканием его через трубку с натронной известью или аскаритом. Промытый осадок карбоната в большинстве случаев разлагается серной кислотой, но в некоторых лабораториях для разложения карбоната применяется фосфорная кислота [193-195]. Двуокись углерода, выделяющаяся при разложении карбоната, высушивается при -80°C , замораживается жидким азотом или жидким кислородом, откачивается диффузионным насосом, подвергается физической очистке путем перемораживания из одной ловушки в другую и откачки диффузионным насосом и замораживается в сосуд для хранения.

Метод очистки CO_2 путем пропускания через твердые и жидкие реагенты для по-

глошащих примесей, за последние годы также существенно изменился. Большинство радиоуглеродных лабораторий, в том числе и Гронингенская лаборатория, где был предложен метод очистки при помощи CaO , отказались от метода очистки CO_2 . Двухкись углерода при сжигании последовательно пропускается через CaO при $600-700^\circ\text{C}$, склянку с $0,1-0,2$ в растворе AgNO_3 (очистка от хлора), склянку с концентрированной H_2SO_4 , насыщенной CzO_3 или склянку с раствором KMnO_4 (очистка от сернистых соединений), затем CO_2 высушивается в спиральной ловушке, охлаждаемой до -80°C смесью сухого льда и ацетона, проходит через трубку с серебряной ватой при 500°C и замораживается жидким азотом или жидким кислородом. На этом завершается первая стадия очистки. На этой стадии очистки некоторые авторы дополнительно применили платинированный асбест [198-201], но в более поздних работах этот реагент исключен, так как газ и без него получался чистый [202]. Во второй стадии очистки применяются два способа:

1. Конвекционная циркуляция CO_2 через трубку с нагретой до 500°C восстановленной медью^{х)}, при которой газ очищается от окислов азота и следов кислорода [203]. По некоторым методикам очистка при помощи серебряной ваты переносится во вторую стадию очистки. В этом случае CO_2 циркулирует через горячую медь и серебряную вату [200-201]. В работе [201] медь нанесена на алумосиликате.

2. Адсорбция CO_2 при низкой температуре активированным углем [204] или окиси алюминия [205], и последующая десорбция CO_2 при комнатной температуре в случае окиси алюминия или слабом нагревании (до 100°C) в случае активированного угля. Для поглощения 5 л CO_2 применяется 50 г активированного угля. Десорбируемая CO_2 замораживается в ловушке, охлаждаемой жидким азотом, откачивается диффузионным насосом до высокого вакуума и переводится в наполняющую систему счетчика.

Следует отметить, что в адсорбционном способе необходимо очистить CO_2 от окислов азота. Для связывания окислов азота Виллком и Эрленкейзер [204] в первой стадии очистки пропустили CO_2 через склянку с дифениламином в серной кислоте. Для улавливания влаги при наполнении счетчика CO_2 пропускается через спиральную трубку, охлаждаемую смесью сухого льда и ацетона, либо пропускается через трубку, наполненную пятиокисью фосфора [193, 196, 206] или ангидроном [198].

Для удаления радона применяется два способа: 1) медленная конденсация CO_2 и откачка некоторой части CO_2 , обогащенного радоном [207]; 2) выдерживание газа до изменения в течение 15-30 дней для распада радона. Как уже отмечалось, в методе осаждения можно отделить радон от CO_2 , если при осаждении применяются хлориды щелочноземельных металлов, свободные от радия.

Способ очистки CO_2 осаждением карбоната и способ очистки путем пропускания CO_2 через твердые и жидкие поглотители в настоящее время одинаково успешно применяются в радиоуглеродном методе. Однако при определении возраста образцов торфа, гиттин и костей, содержащих значительные количества серы и азота, некоторые авторы дают предпочтение методу очистки путем осаждения, как, например, Нидал [193] и Ловдон и др. [195].

Хотя двухкись углерода все еще широко применяется в качестве наполняющего газа, она имеет существенный недостаток - высокую чувствительность к электроотрицательным примесям. По этой причине ряд исследователей считает, что химические и физические методики очистки CO_2 являются довольно сложными [208]. С увеличением давления CO_2 требование к чистоте газа возрастает. На наш взгляд, наиболее крупным недостатком при использовании CO_2 в качестве наполняющего газа является его высокая чувствительность к загрязнению кислородом воздуха, в результате чего не-

^{х)} Восстановленная медь получается пропусканием водорода через нагретую окись меди.

обходимо откачивать систему, включая и счетчик, до высокого вакуума (около 10^{-5} мм рт. ст.). Как известно, обеспечение высокого вакуума вызывает много технических трудностей. Из-за указанных недостатков многие исследователи для наполнения пропорциональных счетчиков применяют насыщенные углеводороды метан и этан, менее чувствительные к электроотрицательным загрязнениям.

Прежде чем перейти к метану и этану, кратко остановимся на применении ацетилена, приготовление которого для синтеза бензола рассмотрено в предыдущем параграфе.

После того, как Баркеру [150] и Эсссу [151] удалось разработать методы синтеза ацетилена, этот газ стал широко применяться для счета C^{14} при помощи пропорциональных счетчиков. Однако, начиная с 1962-1963 гг., после того как были разработаны каталитические методы синтеза метана, этана и бензола, многие лаборатории перешли на эти носители активности C^{14} [154, 209-212]. Основными причинами малопригодности ацетилена как наполняющего газа являются: опасность взрыва при счете, невозможность счета при давлении больше 1,5 атм., большую трудоемкость синтеза ацетилена по сравнению с синтезом метана. Немецкие исследователи отмечают [154, 210], что ацетилен в ряде случаев показывал плохое плато и поэтому он превращался в этан. В настоящее время лишь единичные лаборатории [154] применяют ацетилен в качестве наполняющего газа, причем для синтеза ацетилена применяется метод Эсса.

Синтез и очистка метана. Насыщенные углеводороды, как известно, имеют очень хорошие счетные характеристики. Как отмечают Бейнбридж и др. [213], длинное плоское плато, низкое рабочее напряжение, малая чувствительность к загрязнениям делают метан и этан идеальными для газового счета. Условия простоты синтеза, необходимому при серийных определениях возраста, пока что удовлетворяют наиболее простые соединения этого класса - метан и этан. По данным [208], метан и этан имеют еще хорошее плато при содержании кислорода и паров воды 0,05-0,1 %. Согласно [214], допустимый предел содержания воздуха в метане составляет 0,35 %. Это значит, что допустимая концентрация электроотрицательных загрязнений для метана и этана на 2-3 порядка больше, чем для CO_2 , что благоприятно при счете их при более высоком давлении.

Впервые метан для датирования по C^{14} был предложен в работе [215]. Гидрогенезация CO_2 по реакции $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$ осуществлялась на рутениевом катализаторе на силикагеле при $475^\circ C$. Выход при синтезе 2,2 литров метана составлял 99 %. Однако этот катализатор не был эффективен при синтезе больших количеств метана. Позже синтез метана был значительно усовершенствован [216]. Они [216] нашли, что промышленный рутениевый катализатор (0,5 % рутения на активной окиси алюминия) позволяет в течение короткого времени количественно синтезировать метан из больших количеств CO_2 (около 18 л CO_2). Они разработали аппаратуру для синтеза метана при высоком давлении, фирменный вариант которой широко применяется во многих зарубежных радиоуглеродных лабораториях. По их методике [216] синтез метана осуществляется в цилиндре из нержавеющей стали диаметром 10 см и длиной 75 см, с фланцами и крышкой с вакуумным уплотнением на обоих концах. К цилиндру приварены два отростка, один из которых задерживает выделяющуюся в реакции воду при охлаждении смесью ацетон + сухой лед, другой служит для замораживания жидким азотом CO_2 в начале синтеза и конденсации метана в конце синтеза. В центре цилиндра в медной сетке помещается 100 г катализатора, который во время синтеза нагревается до $475^\circ C$ нагревательными элементами. В откачанный цилиндр замораживается около 18 л CO_2 , затем CO_2 размораживается, катализатор нагревается до $475^\circ C$ и из баллона в цилиндр вводится водород до давления 100 фунтов/дюйм². Реакция гидрогенезации проходит в течение 20 мин. По окончании синтеза метан конденсируется в

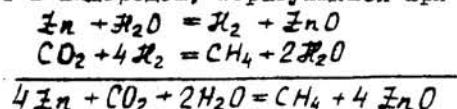
ловушке, охлаждаемой жидким азотом и частично замораживается в ловушке с активированным углем, также охлаждаемой жидким азотом. Окончательно метан замораживается в ловушке, охлаждаемой испаряющимся при откачке жидким азотом, позволяющим получить более низкую температуру. После выдерживания для распада радона, метан вводится в счетчик.

За последние годы были применены различные варианты методики синтеза метана. Они подразделяются на реакторный вариант высокого [157, 216-219] и низкого давления [220] и вариант синтеза, где через рутениевый катализатор циркулирует смесь $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ при обычном давлении [221-222]. Температура катализатора при синтезе по данным различных авторов варьирует от 300°C до 600°C [217], но в большинстве случаев синтез проводится при $400-500^\circ\text{C}$. Одна и та же порция рутениевого катализатора применяется многократно для синтеза метана, если он не подвергается отравлению сернистым газом [219]. Чтобы избежать загрязнения сернистыми соединениями, CO_2 после сжигания пробы или разложения карбоната пропускается через склянку с 0,1 М раствором KMnO_4 , который окисляет SO_2 в SO_3 , а далее SO_3 остается в растворе в виде серной кислоты [222-223].

Для успешного проведения реакции гидрогенезации CO_2 над рутениевым катализатором необходимы два условия [157]: хорошее перемешивание газовой смеси и удаление воды, выделяющейся в реакции. Быстрое перемешивание газовой смеси в реакторном варианте осуществляется конвекцией над нагретым катализатором. Влага, выделяющаяся в процессе реакции, улавливается замораживанием в ловушке смесью ацетона + сухой лед. Для более полного протекания реакции берется избыток водорода на 10-20 % от стехиометрического количества. Для отделения метана от водорода применяется ловушка с силикагелем (7 г силикагеля на 1 л CH_4 [116]) или активированным углем [216], охлаждаемым жидким азотом, или метан замораживают испаряющимся при пониженном давлении жидким азотом [219]. Такой способ выделения обусловлен тем, что жидкий метан при температуре жидкого азота и давлении 1 атм. имеет парциальное давление паров 12 мм рт. ст. и поэтому невозможно непосредственно откачивать ловушки с жидким метаном.

Для удаления водорода из реакционной смеси в работе [219] применили диффузионные камеры из сплава палладия. По этой методике смесь метана и водорода при помощи соленодного насоса циркулирует над нагретыми до 375°C трубками из сплава палладия. При первоначальном парциальном давлении водорода 3-4 атм. скорость диффузии водорода через палладиевую мембрану составляет 0,5 л/мин. При синтезе метана по методу высокого давления ряд исследователей встретились с трудностью отбора баллонов с бестритиевым водородом [218]. С этой точки зрения синтез при обычном давлении, по-видимому, более выгодный, так как бестритиевый водород может быть получен в лаборатории из артезианской воды электролизом или взаимодействием с литием или кальцием.

Ананд и Лал [223] разработали метод синтеза метана на рутениевом катализаторе в реакторе, в который вводится двуокись углерода, цинковая пыль и ампула с бестритиевой водой. При достижении температуры в реакторе 490°C ампулу с водой разбивают и CO_2 реагирует с водородом, образующимся при взаимодействии воды с цинком:



Этот метод является удобным при синтезе метана для измерения трития, так как здесь водород из воды полностью внедряется в молекулу метана, тогда как при гидрогенезации CO_2 водородом 50 % водорода идет на образование воды. В результате этого возможно фракционирование трития. Некоторым недостатком метода [223], на

наш взгляд, является применение больших количеств цинковой пыли. На 6,3 л берется 11 см³ воды и 400 г цинковой пыли [211]. Этот метод для радиоуглеродного датирования применяется в редких случаях. В настоящее время и те радиоуглеродные лаборатории, которые синтезировали метан по методу [223], перешли на непосредственную гидрогенезацию CO₂ водородом [220].

Для удаления радона из метана применяется два способа: выдерживание в течение 15-30 дней или медленное пропускание метана через ловушку с активированным углем, охлажденным до -30-40°C [157, 217].

Синтез и очистка этана. При сравнении счетных характеристик CO₂, CH₄, C₂H₂ и C₂H₆ найдено, что счетчик, наполненный этаном, имеет самое низкое рабочее напряжение и позволяет получить наиболее длинное плато с малым наклоном [224]. По сравнению с двуокисью углерода и метаном этан в молекуле содержит два атома углерода, и при одинаковом давлении и объеме он позволяет ввести в счетчик в два раза больше углерода. Впервые этан для определения возраста был применен в радиоуглеродной лаборатории ГЕОХИ им. В.И. Вернадского [153]. В настоящее время он нашел широкое применение в качестве счетного газа при измерении трития [225-227] и стал широко применяться для определения возраста по C¹⁴ [224, 228-229]. Гей [224], применяя счетчик чувствительным объемом 4,5 л, наполненный этаном, получил наилучшие параметры ($N_{\text{фон.}} = 4$ имп./мин., $N_{\text{Совр.}} = 130$ имп./мин.).

В лаборатории ГЕОХИ синтез этана осуществлялся циркуляцией ацетилена и водорода в соотношении C₂H₂ : H₂ = 1 : 3 при помощи циркуляционного насоса через никелевый катализатор [153]. Об окончании реакции гидрирования судят по прекращению уменьшения давления газов в системе. Этан из реакционной смеси выделялся замораживанием в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Водород для гидрогенезации получался взаимодействием цинка с соляной кислотой.

Авторы [213] отмечают, что никель для гидрирования ацетилена является не очень подходящим катализатором. Основной трудностью при использовании никелевого катализатора, по их мнению, является образование углеродородов с большим числом атомов углерода. Эти авторы наиболее удовлетворительные результаты получили при применении палладиевый катализатор. Для получения этана, предназначенного для измерения трития, они применили следующую методику. В калиброванную 12 л колбу из пирекса, на дне которой помещается 300 мг коллоидного палладия, вводится 6,6 л водорода. В отдельной колбе измеряется 3,3 л ацетилена, который затем вводится в реакционную колбу путем замораживания в отстойке реакционной колбы. Реакция гидрирования протекает при комнатной температуре и завершается в течение 2-4 часов. Объем газа к концу реакции уменьшается до первоначального объема ацетилена. Водород для гидрирования получается из пробы воды при взаимодействии металлическим магнием при 600°C. Коллоидный палладий получается восстановлением хлористого палладия формальдегидом и добавлением небольших количеств K₂CO₃. Палладий на фильтре озоняется и готовый катализатор применяется для синтеза. Для каждого синтеза применяется свежая порция катализатора.

В работе [224] для синтеза этана применяли палладированный асбест, но не приводится описания методики синтеза, за исключением указания того, что для очистки этана применяется активированный уголь.

Приведенные методы получения этана для серийных радиоуглеродных определений, на наш взгляд, являются довольно сложными: для проведения реакции необходимо выделить ацетилен из смеси газов, отдельно получить водород, дозировать газы и лишь после этого осуществить реакцию гидрирования. Недавно удалось разработать более простую методику синтеза этана [229]. По этой методике необходимое соотношение ацетилена и водорода достигается в стадии синтеза карбида лития взятием

рассчитанного количества избытка лития. При разложении артезианской водой сплава $\text{Li}_2\text{C}_2 + \text{Li}$ образуется ацетилен и водород в соотношении 1:2,2 (10 % избыток водорода), которые реагируют при прохождении через U-образную трубку с 7 %-ым палладированным асбестом (содержащим 0.5 г палладия), образуя этан. По окончании разложения карбида этан выделяется замораживанием в ловушке, охлаждаемой жидким азотом; при этом гомогенно смешанная смесь этана и водорода с примесью ацетилена и этилена из полихлорвинилового резервуара повторно проходит через трубку с катализатором, где происходит полное гидрирование ацетилена и этилена.

Для очистки от примесей (в основном от этилена и бутана) и электроотрицательных загрязнений этан замораживается жидким азотом в ловушке, содержащей 15 г активированного угля (на 3 л этана). Ловушка с углем предварительно нагревается с откачкой при 300°C в течение 30 мин. Этан десорбируется с угля при комнатной температуре.

Для получения ацетилена применяется два метода: усовершенствованный вариант метода Баркера [158] при синтезе через CO_2 и метод, предложенный И.Е. Стариком, Х.А. Арслановым, И.Р. Кленером [131], при синтезе через уголь. При синтезе по методу Баркера на 1 г CO_2 берется 1,13 г лития, а при синтезе через уголь на 1 г угля — 1,86 лития. В обоих случаях смесь карбида и лития разлагается водой из артезианской скважины с глубины 320 м.

Таким образом, в данном методе совмещены стадии получения ацетилена и последующего его гидрирования и исключены стадии выделения ацетилена из реакционной смеси, получения водорода и дозирование газов. По существу здесь этан получается в процессе разложения карбида лития. Одна и та же порция катализатора применяется для многократных синтезов этана. Методика получения катализатора и детальное описание синтеза приведены в работе [229]. После выдерживания для распада радона этан через осушитель P_2O_5 вводится в счетчик. По данному методу в настоящее время продатировано около 30 образцов органического вещества, выделенного из современных почв. Хотя из почвенных проб CO_2 получается менее чистый, чем из древесины, угля, торфа, и карбонатов, во всех случаях получены воспроизводимые счетные характеристики этана. При давлении 2 атм. длина плато счетчика объемом 1 л составляет около 1300–1500 вольт с наклоном не более 1 % на 100 вольт.

В заключение следует отметить, что выбор того или другого счетного газа зависит от ряда обстоятельств: установленной в лаборатории традиции, наличия экспериментальной базы и от научной тематики. Для применения CO_2 требуется хорошо развитая экспериментальная база, так как работа связана с высоким вакуумом и значительным объемом стеклодувных работ. Многие вновь организуемые зарубежные лаборатории предпочитают применить фирменную установку для синтеза метана. В тех лабораториях, где необходимо датировать древние пробы или осуществить астрофизические или геофизические исследования с высокой статистической точностью счета предпочтительно использование этана.

Глава IV. ИЗМЕРЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ C^{14} В ОБРАЗЦАХ С ВЫСОКОЙ ТОЧНОСТЬЮ

§ I. Сцинтилляционный детектор для счета радиоуглерода

Для счета радиоуглерода в образцах можно применять три вида детекторов: твердый - счет элементарного углерода; газовый - счет CO_2 , C_2H_2 , C_2H_6 , C_3H_8 ; сцинтилляционный - счет бензола C_6H_6 .

В последнее время для измерения C^{14} в природных объектах наиболее широко используются сцинтилляционные счетчики. Технические сложности, возникающие при таком методе определения радиоуглерода, обусловлены, в основном, низкой энергией β -излучения ($E_{\text{макс.}} = 156$ кэв) и часто крайне малой активностью, которую необходимо измерить (до 10^{-1} имп./мин.). Низкая энергия β -излучения требует применения счетчиков, в которых измеряемый углерод введен непосредственно в сцинтиллятор для того, чтобы исключить потери в эффективности регистрации из-за самопоглощения β -излучения в образце.

Малая активность C^{14} (при датировании образцов с высоким возрастом - 40-60 тыс. лет) требует длительных измерений (по нескольким суткам) для достижения точности несколько процентов. Длительные измерения необходимы также и в тех случаях, когда требуется измерить с высокой точностью ($\sim 0,2 - 0,3\%$) концентрацию C^{14} в образцах с небольшим возрастом (~ 100 лет), в которых удельная активность близка к удельной активности современного стандарта ($\sim 13,6$ расп./мин. на 1 г C [230, 231]). Необходимость в таких измерениях возникает при исследовании временных вариаций содержания C^{14} в атмосфере Земли, когда для этой цели применяются дендрохронологически датированные кольца деревьев. Все это требует высокой стабильности параметров радиометрической установки, чтобы можно было получить воспроизводимые результаты при многократных измерениях отдельных образцов данной серии. Высокие требования предъявляются как к сцинтиллятору, так и ко всем отдельным электронным блокам и узлам установки.

Сцинтиллятор. Есть некоторые научные задачи, для решения которых необходимо определять возраст относительно молодых объектов, имея в распоряжении очень небольшое количество исходного органического материала. Для этой цели метод жидкого сцинтиллятора и даже метод пропорционального счетчика (по крайней мере в современном их варианте) оказываются технически сложными.

В 1965 г. Л.Г. Линесман [232] разработал сравнительно простой метод радиоуглеродного датирования, основанный на использовании фотографической эмульсии и пригодный для работы с малым количеством исходного материала. Этот метод заключается в том, что углерод, содержащийся в исследуемом материале, извлекается из образца, переводится в карбид кальция, а затем смешивается с люминофором, после чего с помощью наполнителя (раствора оргстекла в дихлорэтане) готовится тонкая пленка, содержащая углерод образца и люминофор.

Пленка с углеродом образца, а также еще две, аналогичным образом приготовленные пленки: эталонная, содержащая углерод современного материала и фоновая, содержащая "мертвый" углерод - все вместе и одновременно, заключаются в свинцовую защиту, вместе с прижатой к ним фотопленкой. Экспозиция длится в течение 10-20 суток. После проявления фотопленок, отдельные потемнения на них подсчитываются с помощью бинокулярного микроскопа с увеличением в 45-50 раз. Искомый абсолютный возраст определяется по обычным расчетным формулам.

Недостатками этого метода являются: низкая эффективность и относительно большой уровень фона, а как следствие этого: относительно большая погрешность измерений и малая верхняя возрастная граница. Кроме того, работа по этому методу требует затрат большого времени и большого труда. Положительная сторона заклю-

чается в том, что метод относительно прост в техническом исполнении, позволяя при столь малом количестве исходного материала (~ 150 мг) все же извлекать информацию, достаточную для определения возраста образцов вплоть до 10–15 тысяч лет с относительной погрешностью около 10–20 %.

Использование твердых сцинтилляторов не позволяет добиться эффективной регистрации C^{14} , так как равномерно распределить исследуемый углерод по всему объему сцинтиллятора технически сложно, а расположение измеряемого образца вне сцинтиллятора приводит к значительному самопоглощению β -излучения и, вследствие этого, к низкой эффективности регистрации C^{14} . Так, например, при использовании пластического сцинтиллятора (диаметром 17 мм и толщиной 0,3 мм) эффективность регистрации C^{14} составляет от 4 до 20 % (в зависимости от режима измерения) при сравнительно высоком и нестабильном фоне: (2–4) имп./мин. [233]. В то же время с помощью жидких сцинтилляторов легко достигнуть эффективности регистрации (60–75)% при стабильном фоне меньшей величины (в пересчете на единицу веса исследуемого образца).

Первоначально к жидкому сцинтиллятору, приготовленному на основе технического ("мертвого", не содержащего C^{14}) толуола или ксилола, добавляли органическую жидкость (так называемый разбавитель), синтезированную из исследуемого углерода, т. е. радиоуглерод исследуемого образца вводился в состав молекулы разбавителя и затем равномерно распределялся по всему объему сцинтиллятора. Таким образом были использованы для измерения C^{14} , как указывалось выше, метанол, этанол, триметилборат и другие соединения [234]. Но все эти вещества при введении в сцинтиллятор только ухудшали сцинтилляционные свойства последнего. Намного предпочтительней было из исследуемого углерода освоить синтез таких соединений, на основе которых можно приготовить сцинтиллятор. С этой целью были разработаны методики синтеза и использованы для измерения C^{14} этилбензол, толуол и бензол. Из этих соединений бензол наиболее предпочтителен для измерения C^{14} , так как в нем содержится максимальная концентрация углерода из образца (92 %) и на его основе можно приготовить сцинтиллятор с хорошими сцинтилляционными свойствами: бензол с добавкой 3 г/л РРО имеет сцинтилляционную эффективность 0,85 относительно жидкого сцинтиллятора, приготовленного на толуоле – одном из лучших растворителей [235]. В настоящее время разработаны легко доступные методики синтеза бензола, как указано в главе III, из ацетилена на твердых катализаторах при комнатной температуре и атмосферном давлении с выходом, близким к 100 % [155, 183]. Это позволило успешно применять сцинтилляционные счетчики с жидким сцинтиллятором на основе бензола во многих лабораториях мира как для датирования, так и для исследования вариаций содержания C^{14} в атмосфере Земли в прошлом.

Радиометрические установки. Рассмотрим кратко принципы, положенные в основу установок для регистрации C^{14} , и схемы этих установок. Световая вспышка в сцинтилляторе, обусловленная распадом ядра C^{14} , попадает на фотокатод фотоумножителя (ФЭУ). В результате этого на выходе ФЭУ возникает электрический сигнал, величина которого прямо пропорциональна интенсивности вспышки. Световые вспышки в сцинтилляторе появляются не только при распаде ядер C^{14} , но и при прохождении через сцинтиллятор заряженных частиц от космического излучения и от радиоактивных примесей, содержащихся в окружающих материалах. На выходе ФЭУ могут быть также сигналы, обусловленные внутренними процессами в самом фотоумножителе – так называемые шум ФЭУ. Эти два источника сигналов обуславливают фон установки. Условно энергетический спектр фона и β -частиц C^{14} представлен на рис. 27. При регистрации C^{14} задача сводится к выбору таких двух уровней дискриминации Д1 и Д2 (нижний и верхний "пороги"), чтобы соотношение скоростей счета эталона и фона в

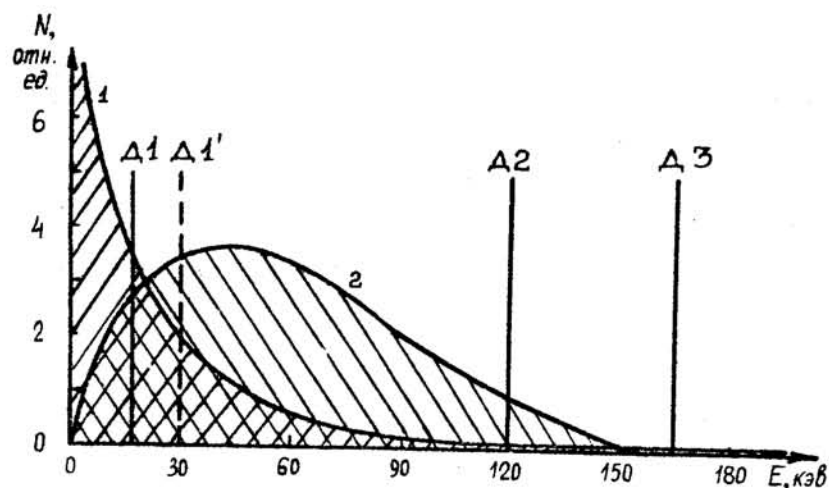


Рис. 27. Схематическое изображение энергетического спектра фона (1) и β -частиц C^{14} (2) при измерениях на сцинтиляционном счетчике.

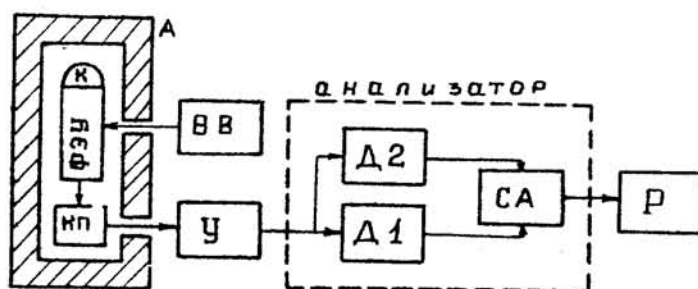


Рис. 28. Одноканальный вариант сцинтиляционного счетчика для измерения C^{14} . А - защита; К - кристалл; КП - катодный повторитель; ВВ - высоковольтный выпрямитель; У - усилитель; Δ1, Δ2 - дискриминаторы; СА - схема анти-совпадений; Р - регистратор.

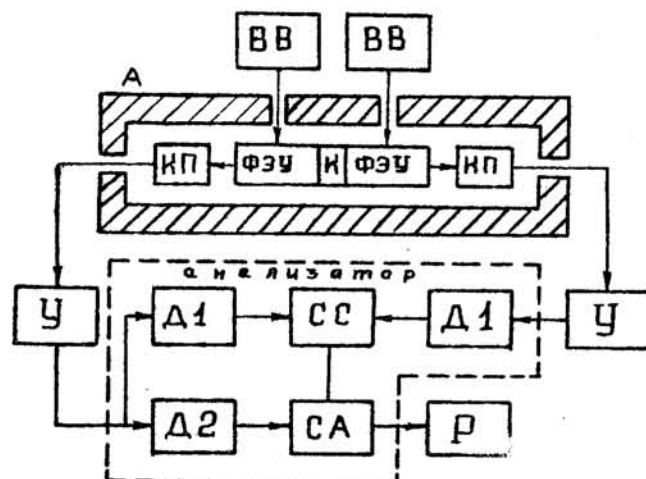


Рис. 29. Двухканальный вариант сцинтиляционного счетчика для измерения C^{14} . СС - схема совпадений (остальные обозначения те же, что и на рис. 27).

выбранном "окне" (Δ2 - Δ1) было оптимальным.

Для измерения C^{14} широко используются два варианта радиометрических установок: одноканальный (рис. 28) и двухканальный (рис. 29). В одноканальной установке сигналы с ФЭУ после усиления поступают на анализатор, который позволяет выделить для регистрации только те импульсы, которые попали в выбранное окно (Δ2 - Δ1). При этом регистрируются импульсы, обусловленные не только световыми вспышками в сцинтиляторе, но и собственными шумами ФЭУ. Для уменьшения этой компоненты фона обычно производят отбор ФЭУ по шумам, а также устанавливают более высоким нижний порог (Δ1, рис. 27). Последний путь приводит к дополнительной

потере полезной информации: при этом уменьшается эффективность регистрации C^{14} . Одноканальная установка проста в изготовлении и широко используется для регистрации C^{14} .

В двухканальной установке сцинтиллятор просматривается двумя фотоумножителями. Сигналы, величина которых после усиления превысила нижний порог (Δ1), поступают на схему совпадений, которая практически полностью исключает из дальнейшего анализа импульсы, обусловленные собственными шумами ФЭУ. За счет этого уменьшается величина фона установки и появляется возможность вы-

брать нижний порог такой величины, чтобы большая часть импульсов от C^{I4} попадала в окно. Этим достигается более высокая эффективность регистрации C^{I4} по сравнению с одноканальной установкой.

Иногда регистрируют также импульсы в контрольном канале, с нижним порогом выше 155 кэв (ДЗ, рис. 27) [236]. Это позволяет контролировать величину фона в процессе измерения образца, а также быстро обнаружить какое-либо загрязнение сцинтиллятора радиоактивной примесью с энергией излучения выше 155 кэв (например, родоном [237]).

Регистрирующее устройство представляет из себя пересчетный прибор (типа ПС-100, ПС-20, ПП-16 или др.), на выходе которого часто устанавливается дополнительное устройство, позволяющее фиксировать распределение импульсов счетчика во времени. Это существенно при длительных круглосуточных измерениях для оценки достоверности полученных результатов. Для этих целей применяются самописцы или цифропечатающие устройства.

Электронные блоки, используемые для создания установок, могут быть как стандартными (усилитель - УИС-2; анализатор - ААДО-1, АДЛ-1, ПД-2 и др.) [238-240], так и изготовленными в лабораторных условиях [177, 241-244]. Успешно используются для измерения C^{I4} установки, собранные на полупроводниках [241-244].

Для снижения фона датчик обычно располагают в массивной защите, состоящей из ртути, стали, парафина с бором и других компонент для поглощения космического излучения и излучения радиоактивных примесей окружающей среды.

Режим измерения. Обычно установки для измерения C^{I4} характеризуются показателем качества: $N_0/\sqrt{N_\phi}$, где N_0 и N_ϕ - соответственно скорости счета эталонного и фоновых образцов. Эта же величина характеризует и максимальный возраст (T_m), который можно определить на данной установке:

$$T_m = 18500 \lg \frac{N\sqrt{t}}{3\sqrt{2N_\phi}}, \quad (30)$$

где t - длительность отдельного измерения (обычно принимается равной 48 часам). Отсюда следует, что при датировании образцов желателен такой выбор режима регистрации C^{I4} , чтобы показатель качества был максимальным. Методика выбора такого режима заключается в изучении зависимостей скорости счета эталонного и фоновых образцов от основных параметров установки: коэффициента усиления системы ФЭУ-усилитель и величины окна анализатора [245]. Особенно такой режим регистрации C^{I4} удобен при датировании древних образцов, когда превышение активности C^{I4} над фоном незначительно. Иная методика требуется в том случае, когда приходится измерять образцы с относительно высокой активностью (~100 имп./мин.), но при этом требуется высокая точность измерений ($n \sim 0,1\%$). Здесь особенно существенно, чтобы во время всего цикла измерения серии образцов изменение параметров установки наименьшим образом сказывалось на скорости счета образца. Зависимость скорости счета образца от коэффициента усиления усилителя или ФЭУ при фиксированном окне будет иметь вид, изображенный на рис. 30. Ясно, что если рабочая точка будет выбрана в максимуме счета C^{I4} (а это не всегда соответствует максимуму показателя качества), то изменения усиления ФЭУ или усилителя в ту или иную сторону наименьшим образом скажутся на скорости счета образца по сравнению в том случае, когда рабочая точка выбрана в другом месте приведенной зависимости. Таким образом удается значительно стабилизировать скорость счета при измерениях C^{I4} на сцинтилляционных счетчиках и достигнуть воспроизводимых результатов при точности измерения до 0,3 % [246-247].

Другой путь для получения воспроизводимых результатов - это стабилизация параметров или отдельных блоков, или всей установки в целом [241, 243].

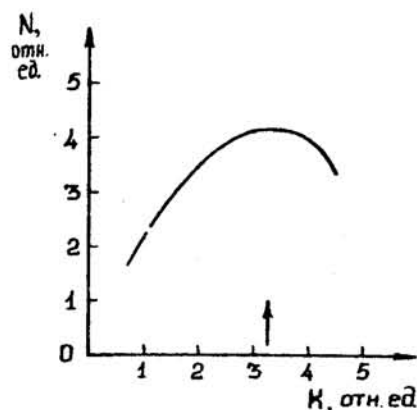


Рис. 30. Зависимость скорости счета C^{14} (N) от коэффициента усиления (K) ФЭУ или усилителя при фиксированной величине окна анализатора

Остановимся кратко на вопросе принудительной стабилизации счетного окна одноканальной радиоуглеродной установки в спектре C^{14} . В спинтиляционной установке для счета радиоуглерода основными элементами, определяющими стабильность параметров, являются ФЭУ с источником питания, линейный импульсный усилитель и дифференциальный дискриминатор. Нестабильность параметров блоков, входящих в состав счетной установки, влечет за собой нестабильность положения счетного окна в спектре C^{14} , а это в свою очередь приводит к тому, что погрешность измерения определяется не только статистической, но и аппаратурной ошибками [248]:

$$\delta_{\text{общ.}} = \sqrt{\delta_{\text{ст.}}^2 + \delta_{\text{апп.}}^2}, \quad (31)$$

где $\delta_{\text{общ.}}$, $\delta_{\text{ст.}}$, $\delta_{\text{апп.}}$ — относительные величины общей, статистической и аппаратурной ошибок соответственно.

но.

Величина аппаратурной ошибки определяется как нестабильностью параметров анализирующего и усилительного устройств, так и положением счетного окна в спектре. При прочих равных условиях счет радиоуглерода на плато счетной характеристики при газовом счете [153] или на максимуме счетной характеристики для схемы совпадений [245] обуславливает меньшую аппаратурную ошибку, чем счет C^{14} одноканальной установкой, у которой ограниченный шумами ФЭУ нижний порог дискриминации не позволяет вести измерения на максимуме счетной характеристики. При длительных (4–6 месяцев) серийных измерениях большое значение имеет надежность применяемой счетной установки, а также удобство ее обслуживания и контроля основных параметров. Наибольшей надежностью обладает менее сложная по устройству и в обслуживании одноканальная счетная установка. Однако для уменьшения величины ее аппаратурной ошибки, которая для нормально работающей установки составляет $\sim 1\%$, необходимо применение принудительной стабилизации положения счетного окна в спектре C^{14} . При линейной амплитудной характеристике усилителя и дискриминатора (характеристика ФЭУ и спинтилятора линейна для спектра радиоуглерода) имеется возможность стабилизировать положение счетного окна в спектре автоматическим изменением порогов дискриминации по амплитуде стабилизирующих импульсов света (рис. 31).

Такой способ стабилизации [241] освобождает нас от необходимости применения дорогостоящих и сложных спектрометрических усилителей и позволяет контролировать коэффициент усиления установки по показанию прибора, измеряющего величину опорного напряжения. Блок-схема одноканальной спинтиляционной установки приведена на рис. 32. На фотокатод ФЭУ смешиваются спинтиляции и импульсы стабилизации генератора импульсов света. Электрические импульсы тока усиливаются ФЭУ и на его выходе появляются импульсы напряжения. Следует иметь в виду, что амплитуда импульсов от спинтиляций определяется выходной емкостью ФЭУ и входной емкостью эмиттерного повторителя, а амплитуда стабилизирующих импульсов определяется входным сопротивлением эмиттерного повторителя. Поэтому для стабилизации положения счетного окна в спектре необходимо обеспечить постоянство произведения $R_{\text{вх.}} (C_{\text{вых.}} + C_{\text{вх.}})$, где $R_{\text{вх.}}$ — входное сопротивление эмиттерного повторителя, $C_{\text{вых.}}$ — выходная емкость ФЭУ, $C_{\text{вх.}}$ — входная емкость эмиттерного повторителя. В тех случаях, когда счетная установка должна работать при перепадах температур

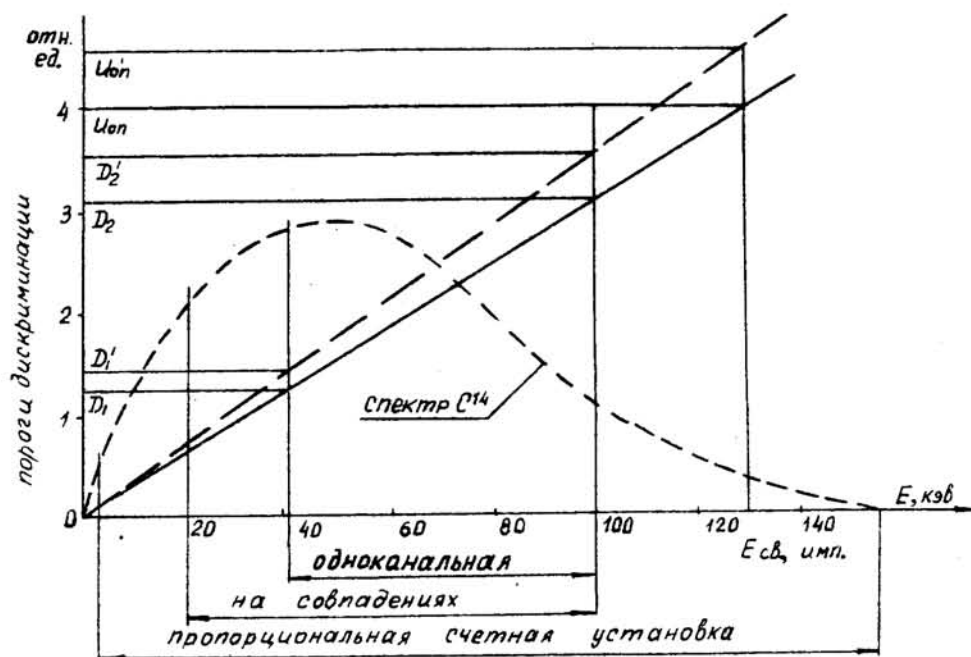


Рис. 31. Амплитудная характеристика радионуклидной установки.

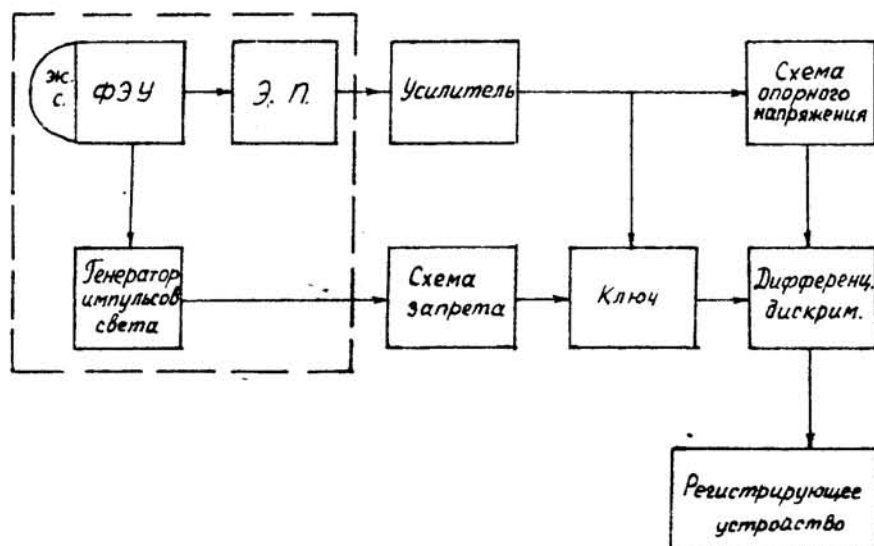


Рис. 32. Блок-схема спинтилляционной счетной установки со стабилизацией положения счетного окна в спектре C^{14} стабильными импульсами света.

больше, чем на 10^0 С, для согласования ФЭУ с усилителем следует применять катодный повторитель. Стабилизирующие импульсы проходят через усилитель и поступают в схему опорного напряжения, в которой формируется напряжение, соответствующее амплитуде приходящих импульсов. Этим напряжением питается делитель дифференциального дискриминатора.

Электронный ключ, управляемый схемой запрета, не пропускает стабилизирующие импульсы на вход дифференциального дискриминатора. Потеря времени на прохождение стабилизирующих импульсов составляет $\sim 1\%$. Генератор световых импульсов [243] работает на флуоресценции стекла миниатюрной электронной лампы, изменением напряжения питания анода которой плавно регулируется амплитуда световых импульсов. Величина аппаратурной ошибки определялась по формуле [248]:

$$\delta_{\text{амп.}} \% = \frac{100}{\bar{n}_{\text{эм}} \sqrt{m}} \sqrt{\frac{\sum (n_{\text{эм}} - \bar{n}_{\text{эм}})^2}{m-1}} - \sqrt{\bar{n}_{\text{эм}} \cdot t}, \quad (32)$$

где $n_{э,1}$ и $\bar{n}_{э,т}$ – скорость счета эталона одного измерения и средняя арифметическая по m измерениям, m – количество измерений, t – длительность измерения.

Величина аппаратной ошибки при непрерывном (без перезаливки эталона) измерении в течение 13 суток для вышеописанной установки составила 0,073 %. При длительности измерения 48 часов с перекалибровкой в середине измерения аппаратная ошибка равна 0,19 %. Вследствие ошибок, имеющих место при заливке образца, вызываемых, по-видимому, в основном большим, чем у стекла коэффициентом температурного расширения бензола [249], аппаратная ошибка, рассчитанная по 11 отдельным измерениям эталона двух серий измерений, оказалась большей, чем в первом случае и равной 0,25 % для 2-суточных измерений. Величина аппаратной ошибки при длительности измерений 24 часа равна 0,35 %.

Крайне важным и ответственным моментом при точных измерениях радиоуглерода является калибровка, т. е. устанавливание счетного окна установки на выбранный участок спектра C^{14} . Эту операцию совершенно необходимо проводить при измерении "молодых" образцов и при измерении радиоуглерода в дендрохронологически датированных кольцах древесины, так как из-за различия сцинтилляционных свойств приготовляемых сцинтилляторов возможны значительно большие ошибки, чем статистическая и аппаратная.

Калибровка установки производится, как правило, по спектру комптоновского рассеяния γ -квантов Co^{60} или Cs^{137} (рис. 33). При этой операции совершенно не-

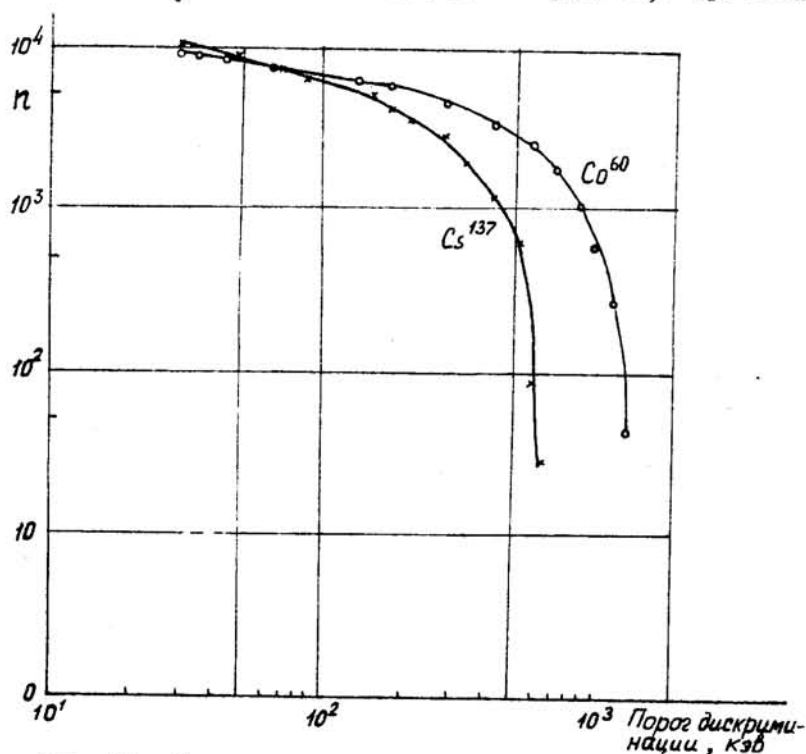
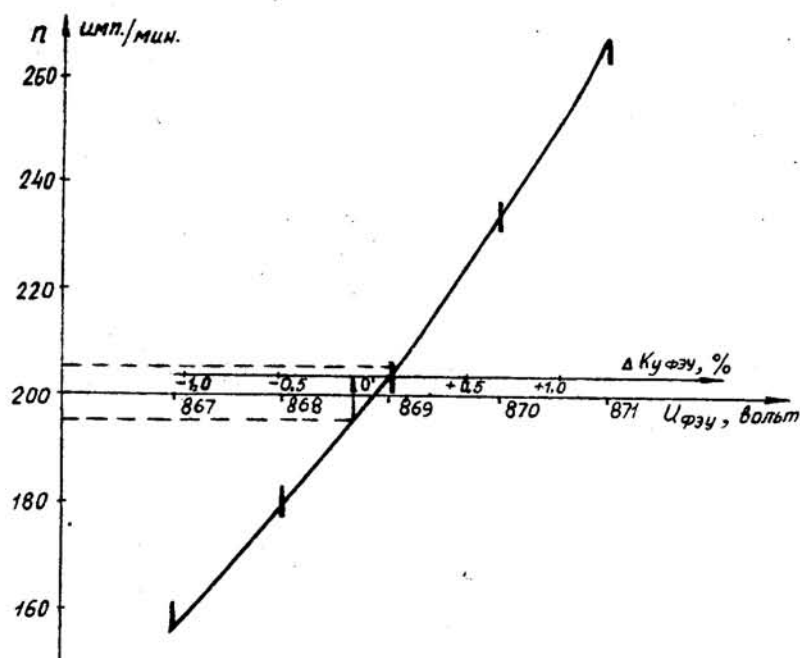


Рис. 33. Интегральный спектр комптоновских электронов в жидком сцинтилляторе от прохождения γ -квантов Co^{60} и Cs^{137} .

(величина условная) и длительности калибровки 10 минут удается выставить счетное окно на выбранный участок спектра с точностью $\pm 0,1$ %. Вклад этой погрешности в величину аппаратной ошибки будет тем меньше, чем ближе шум ФЭУ позволяют работать к максимуму счетной характеристики. Наиболее подходящими для работы в одноканальных счетных установках следует считать ФЭУ-93 с собственным уровнем шумов $E_{ш} < 1$ кэВ. Конструкция этих умножителей позволяет подсвечивать фотокатод

обходима точная фиксация применяемого источника γ -излучения относительно сцинтиллятора. На рис. 33 показан интегральный спектр комптоновских электронов Co^{60} и Cs^{137} . Очевидным является тот факт, что калибровку следует вести по краю спектра, где крутизна спектра очень велика. На рис. 34 показана зависимость скорости счета Co^{60} от приложенного напряжения к ФЭУ и в зависимости от изменения его коэффициента усиления.

При скорости счета 200 имп./мин.



стабилизирующими импульсами через баллон ФЭУ (сбросу).

Рис. 34.
Зависимость скорости счета S_{60}^{60} от напряжения питания ФЭУ (край спектра)

Возможности метода.

Сцинтилляционные счетчики для измерения C^{14} успешно используются во многих лабораториях мира. При этом, в зависимости от поставленных задач, используются счетчики с различным объемом кювет для сцинтиллятора, т. е. для измерения требуется разное количество исходного материала. Одно из преимуществ сцинтилляционного метода регистрации C^{14} заключается в том, что в единице объема датчика (сцинтиллятора) достигается максимальная концентрация углерода исследуемого образца ($\sim 0,8 \text{ г/см}^3$), а C^{14} образца сосчитывается в 4π -геометрии. При этом, чем большее количество углерода исследуется, тем выше показатель качества установки и тем более высокий возраст можно на данной установке определить, а также с более высокой статистической точностью за данное время можно измерить концентрацию C^{14} . Параметры некоторых сцинтилляционных установок приведены на рис. 35, где в полулогарифмическом масштабе построена зависимость максимального возраста (T_m), который можно определить на данной установке (критерий 3б, при длительности измерений - 48 часов), от количества углерода (P) исследуемого образца. Значения T_m и P были получены на основе данных, приведенных в работах [102, 238-239, 242, 244, 250-266]. Естественно, что для одного и того же количества исследуемого углерода максимальный возраст, доступный измерению, будет тем выше, чем выше эффективность регистрации C^{14} и чем ниже при этом фон. Поэтому различие в конструктивных особенностях установок и в выборе режима регистрации C^{14} обусловило значительный разброс данных приведенных на рисунке. Тем не менее, видна явная линейная в выбранных координатах зависимость T_m от P . Приближенно эту зависимость можно выразить уравнением:

$$T_m = 33,5 + 13 \lg P, \quad (33)$$

где T_m выражено в тыс. лет, а P - в граммах.

Если предположить, что эта закономерность сохранится и для больших навесок углерода, то можно определить, что, например, для определения максимального возраста в 75 тыс. лет необходимо ввести в сцинтиллятор 1,6 кг углерода, т. е. объем сцинтиллятора должен быть около 2 л. Для увеличения возрастного предела метода до 100 тыс. лет потребуется для анализа около 130 кг углерода из образца, введенного в

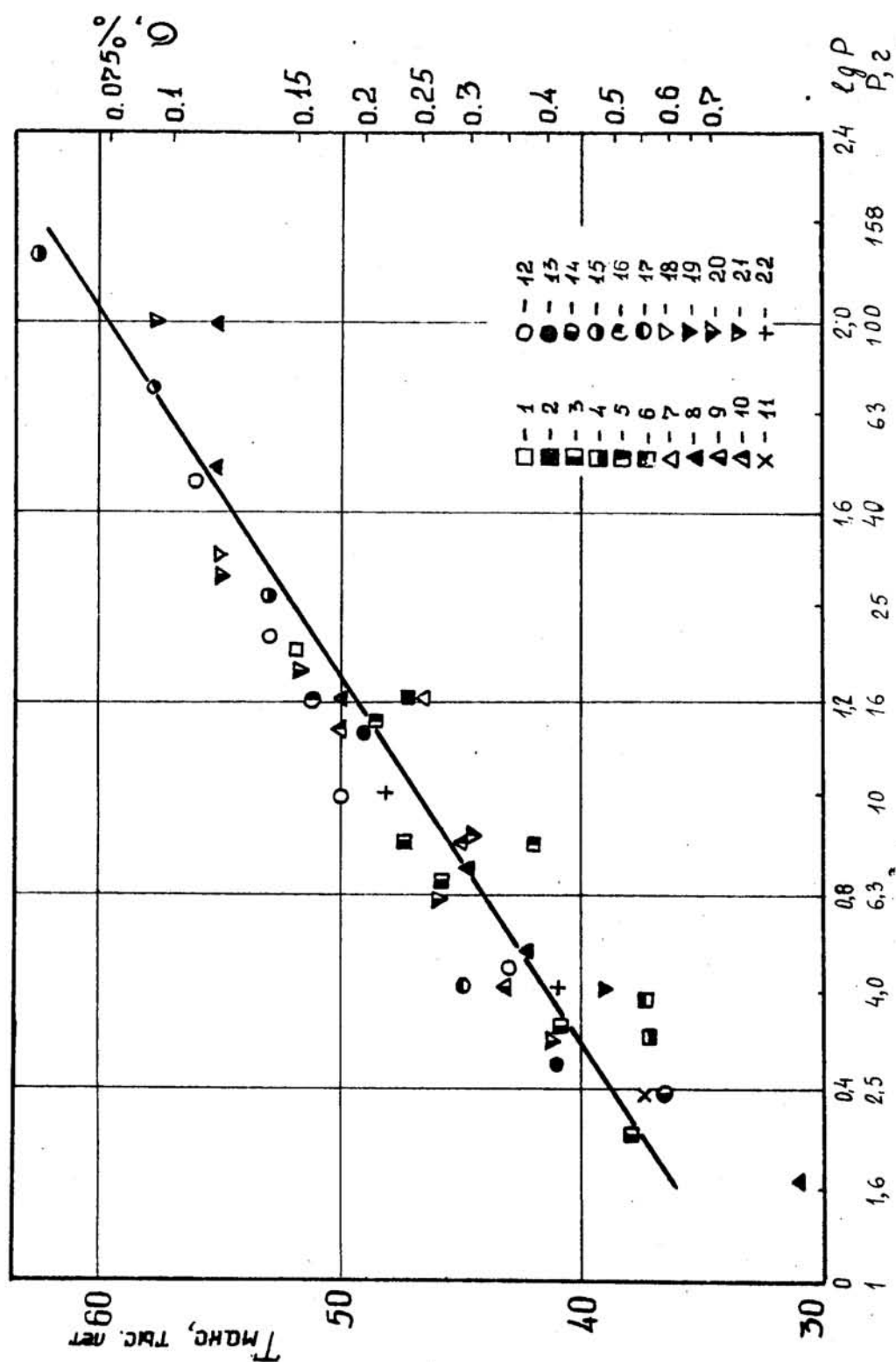


Рис. 35. Зависимость максимального возраста, логарифма определения (36 - критерий, длительность измерения фона и об-
разца - по 48 часов) и величины среднеквадратичной ошибки σ от веса исследуемого углерода. Данные получены
на основании результатов оптимизированных работ: 1 - [251]; 2 - [266]; 3 - [245]; 4 - [252]; 5 - [253]; 6 -
[254]; 7 - [242]; 8 - [255]; 9 - [244]; 10 - [239]; 11 - [256]; 12 - [257]; 13 - [258]; 14 - [259]; 15 - [102];
16 - [250]; 17 - [260]; 18 - [261]; 19 - [262]; 20 - [263]; 21 - [264]; 22 - [265].

состав ~160 л бензола. (На самом деле приведенные числа будут выше, т. к. химический выход при синтезах меньше 100 %). Из этих оценок можно сделать вывод, что по-видимому, из-за технических сложностей (большого объема сцинтиллятора) реальный предел датирования по C^{14} составляет около 75 тыс. лет, если существенно не изменятся методы измерения C^{14} . Помимо технических сложностей, датирование образцов с возрастом ~70-100 лет связано с трудностью очистки углерода образца от примесей современного углерода (а чем древнее образец, тем тщательней должна быть эта очистка) [85], а также с "фоновым" образованием C^{14} под действием нейтронов в образцах после их захоронения [267]. Радиоуглерод, поступающий в организм из внешней среды, генерируется из ядер азота во всей толще земной атмосферы, а тот, который образуется в самом организме ("собственный C^{14} "), производится лишь у ее дна, где плотность потока тепловых нейтронов очень мала. Поэтому при жизни организма вклад собственного C^{14} в общую радиоуглеродную активность органического материала образца очень мал. Однако после отмирания количество радиоуглерода, попавшего в организм во время его жизни только убывает, а количество собственного C^{14} постепенно возрастает (рис. 36). Таким образом, спустя 80-90 тысяч лет после

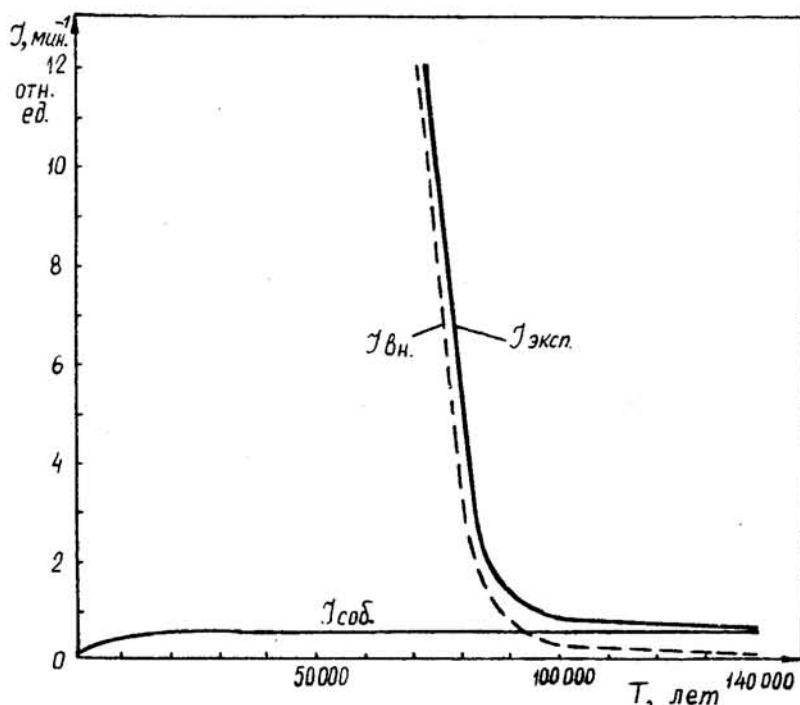


Рис. 36. Изменение удельной активности углерода в образце с течением времени.

$J_{вн.}$ — удельная активность "внешнего" C^{14} ,
 $J_{соб.}$ — удельная активность "собственного" C^{14} ,
 $J_{эксп.}$ — суммарная или экспериментальная удельная активность углерода.

Либби [55] располагал измерительными приборами, которые позволили определить абсолютный возраст примерно до 30-40 тысяч лет, а экспериментальную проверку метода производил на образцах не старше 10 000 лет. Поэтому он был вполне прав, утверждая, что в измеренных образцах с течением времени уменьшение удельной активности углерода происходит по экспоненциальному закону. Арнольд [268] в 1954 г. упоминает о возможности образования радиоуглерода и в самом образце, а Олсон [269] в 1963 г. уже оценивает влияние этого эффекта на отчет радиоуглеродных

отмирания организма активность собственного C^{14} сравнивается с активностью радиоуглерода, полученного извне, а затем и превосходит ее. При лабораторных исследованиях образцов, "внешний" и "собственный" C^{14} неразличимы и измеряется их суммарная активность. Поэтому абсолютный возраст образцов, определяемый без поправки на собственный C^{14} , оказывается фиктивно омоложенным.

Интересно отметить, что разрабатывая в 40-е годы нашего века физические основы радиоуглеродного метода,

часов, однако, приходит к заключению, что в количественном отношении он не существен. Для уровня измерительной техники тех лет это тоже было правильно. Между тем в настоящее время, когда техническая верхняя возрастная граница уже поднята до 50-70 тысяч лет и ставится вопрос о ее дальнейшем повышении, этот вопрос должен быть пересмотрен.

Соответствующие расчеты [267] для разных органических материалов и различных горных пород [270] показали, что для образцов, истинный возраст которых меньше 50 000 лет, эффект от собственного C^{14} пренебрежимо мал, а для образцов, истинный возраст которых 100 000 лет, искажение возраста составляет около 10 %. При истинном возрасте образца равном 120 000 лет поправка на собственный C^{14} достигает 23 %. Если бы истинный возраст образца составлял миллионы лет, то фиктивный, т. е. определенный радиоуглеродным методом без поправки на собственный C^{14} , не превышал бы 93 000 лет.

Определение содержания в образце азота и углерода [40, 271] и измерение плотности потока нейтронов в месте залегания образца дают возможность определить величину этого эффекта, а затем внести соответствующую поправку. Однако, во время пребывания образца в грунте уровень нейтронного излучения мог меняться. В результате этого величина поправки оказывается несколько неопределенной. Поэтому, когда величина поправки на собственный C^{14} становится такого же порядка величины, как и остаточная внешняя удельная активность углерода, то достоверность радиоуглеродного датирования резко снижается. Это обстоятельство кладет уже не технический, а принципиальный предел дальнейшему повышению верхней возрастной границы.

Не получило широкого распространения и термодиффузионное обогащение исследуемого углерода тяжелым изотопом, поскольку оно также связано с большими техническими трудностями [268].

В тех случаях, когда требуется с высокой точностью измерить содержание C^{14} в сравнительно молодых образцах (например, в годовых кольцах недавно срубленных деревьев), установки с более высоким показателем качества позволяют быстрее получить необходимый результат. На рис. 35 приведена ориентировочная точность, которую можно достигнуть при измерении данного количества углерода при длительности измерения 48 часов (на шкале отложены значения одной средней квадратичной ошибки σ). Для расчета значений шкалы точности использовались скорости счета эталона и фона, соответствующие проведенной на рисунке прямой линии. При этом учитывалось, что эффективность регистрации C^{14} для большинства сцинтилляционных счетчиков лежит в пределах $(50 \pm 10) \%$. Из рисунка видно, что, например, при весе углерода ~16 г (~18 мл бензола) за 48 часов измерения можно получить точность 0,2 %, и достижение высокой статистической точности технически несложно. Но при этом существенно, чтобы в процессе исследования всей серии образцов (а на это могут потребоваться недели и месяцы измерений) воспроизводимость результатов, как уже отмечалось выше, была достаточно высокой, чтобы полученные данные были достоверными. Дальнейшие улучшения параметров сцинтилляционных счетчиков и выбор лучших условий измерения C^{14} позволит уверенно исследовать эффекты, приводящие к изменению содержания C^{14} в атмосфере на доли процента.

§ 2. Газовые детекторы для счета природного C^{14} .

Все три варианта счета радиоуглерода: твердый, газовый и сцинтилляционный испытаны в лаборатории геохимии изотопов ГЕОХИ АН СССР.

Первая установка для определения возраста по C^{14} археологических и геологических объектов с помощью сетоchno-стенного счетчика была построена у нас в стране А.В. Трофимовым с сотрудниками [153]. Установка включала стальной экран, толщиной 22 см, в котором располагался сетоchno-стенный счетчик, защитное кольцо от космических лучей из промышленных счетчиков Гейгера и напускной вакуумной системы, связанной со счетчиком. В качестве наполняющего счетчик газа использовали аргон и этилен (C_2H_4). Сетоchno-стенный счетчик работал в импульсном, гейгеровском режиме, для которого характерно независимость выходной амплитуды импульса от первоначальной ионизации. Образцы сжигались в токе кислорода до CO_2 и после очистки газ восстанавливался металлическим магнием при температуре $900^\circ C$ до элементарного углерода. После окончательной очистки углерод наносился на внутреннюю поверхность металлического цилиндра и вставлялся в сетоchno-стенный счетчик. В отличие от более распространенного счетчика Гейгера, в сетоchno-стенном счетчике между катодом и анодом устанавливалась сетка. На электроды подавались соответствующие напряжения и счет β -частиц C^{14} велся из нанесенного на цилиндр слоя углерода в пространстве между сеткой и нитью.

Чистый счет современного углерода составлял 6 имп./мин., фон счетчика был 9 имп./мин. На этой установке определялся возраст мамонта, найденного на Таймыре. Полученный результат около 12000 лет [273] проверялся в дальнейшем по газовому варианту счета (C_2H_6) и имел удовлетворительное согласие (11700 ± 300 , $M_0 = 3$) [153].

Вариант регистрации с помощью сетоchno-стенного счетчика имел существенные недостатки: на угле сорбировались радиоактивные газы и осколки, эффективность счета не превышала 5%; работа в гейгеровской области не позволяла делать амплитудный анализ при регистрации. Поэтому твердый вариант счета не получил дальнейшего развития, как у нас в стране, так и за рубежом.

К этому времени уже было известно, какие углеродосодержащие газы обладают хорошими счетными свойствами и могут оказаться подходящими для радиоуглеродного датирования. Наиболее перспективными считали CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , и C_2H_6 . Ясно, что наиболее простой способ — это получать CO_2 из древесины, торфа и др. материалов. Однако было известно, что CO_2 плохой счетный газ и без смеси с другими газами не использовался. Некоторые успехи в счете CO_2 были достигнуты путем добавления к CO_2 гасящего газа CS_2 , а также благодаря применению электронной схемы для гашения разряда в счетчике [274]. Датирование с помощью CO_2 (95%) + CS_2 (5%) гейгеровского счетчика проводится и сейчас [275].

Было показано [276-277], что если тщательно очистить CO_2 от посторонних примесей, то можно работать и с CO_2 без примесей и схемы гашения, получая хорошую воспроизводимость. С тех пор и по настоящее время во многих лабораториях мира используют CO_2 для радиоуглеродного датирования.

В лаборатории геохимии изотопов ГЕОХИ АН СССР из природных образцов получают следующие газы: CO_2 , C_2H_2 , C_2H_6 , и C_3H_8 . Этими газами наполняют пропорциональные счетчики без применения дополнительных газовых добавок. Конструкция одного из пропорциональных счетчиков представлена на рис. 37. Такой газовый пропорциональный счетчик устанавливается в ртутную защиту толщиной 2,5 см, окруженную защитными промышленными счетчиками типа ГС-60. Это устройство размещается в стальном экране (камере) толщиной 25 см. На вершине камеры толщина экрана до 35 см. Счетчик включается с защитным кольцом по схеме антисовпадений.

Работе пропорционального счетчика посвящено большое количество работ [278-

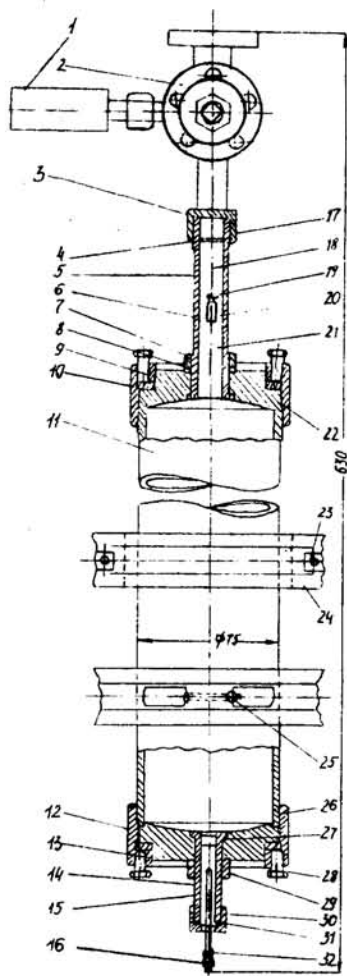


Рис. 37.
Пропорциональный счетчик, чертёж: 1 - манометр; 2 - кран счетчика; 3 - прокладка; 4 - Кольцо; 5, 14 - штуцер; 6, 19 - резьбовая втулка и пробка; 7, 16, 29 - гайка; 8, 10, 28 - шайба; 9 - болт; 11 - труба; 12, 22 - изолятор нижний и верхний; 13, 23 - винт; 15 - электрод; 17 - среднее кольцо; 18 - пружина; 20 - втулка; 21 - нить; 24, 27 - изолирующее кольцо и втулка; 25 - фишка с резьбой; 26 - фланец с резьбой; 30 - накидная гайка; 31 - уплотнитель; 32 - наконечник.

ся газовое усиление, которое можно характеризовать коэффициентом умножения. При достижении нити лавина прекращается и вдоль нити не распространяется. Если на своем пути к нити каждый электрон при соударении с молекулами газа создает A пар ионов, то величину импульса напряжения в вольтах можно представить как

$$V_A = 1,6 \cdot 10^{-7} \frac{A \cdot n}{C_0} \quad (34)$$

где n - число первичных электронов (пар ионов), C_0 - общая емкость входной цепи и счетчика. Величина A в данном выражении называется коэффициентом газового уси-

-280 др.]. Следует напомнить, что работа пропорционального счетчика отличается от механизма образования разряда в гейгеровском детекторе. При определенных условиях выходной сигнал на счетчике становится пропорциональным первичной ионизации. Это свойство счетчика используется во многих случаях для анализа энергетического спектра ядерного излучения. Величина сигнала, возникающего на аноде счетчика и время его нарастания, зависит от многих факторов: ионизирующего излучения, электрического поля, рода газа и давления, геометрии и внешней цепи счетчика. При конструировании счетчиков эти факторы учитываются. Схема включения пропорционального счетчика представлена на рис. 38.

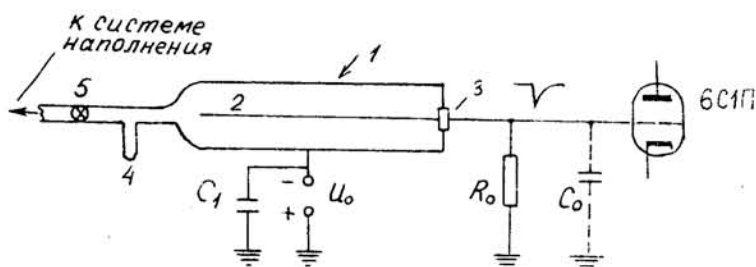


Рис. 38. Электрическая цепь включения счетчика: U_0 - источник питания; R_0 - сопротивление нагрузки; C_0 - общая емкость входной цепи; C_1 - высоковольтный конденсатор; 1 - катод; 2 - анод; 3 - изолятор; 4 - ловушка для замораживания газа жидким азотом; 5 - вакуумный кран.

Когда напряжение на счетчике превышает значение, при котором начинается образование вторичных электронов соударением, то величина импульса на аноде становится больше, т. к. при столкновении образуются добавочные электроны и ионы. Напряженность электрического поля создает условия для ионизации столкновением вблизи нити на расстоянии порядка радиуса нити. Процесс накопления ионизации приводит к созданию "лавин" электронов. Таким путем получается

ления (КТУ) и может меняться в пределах от $A = 1$, когда счетчик работает как ионизационная камера, до значений $A = 10^4$ и более. Для надежного выделения сигнала от самых мягких β -частиц C^{14} из шумов в сравнительно несложных устройствах требуется, чтобы сигнал на нити был бы не менее 1 мв. Тогда при энергии β -частиц, равной 1 кэв, сигнал на аноде, например, этанового счетчика составит $V_a = 2 \cdot 10^{-7} \cdot A$ (в). Следовательно, при $V_a = 1$ мв А должно быть равно $10^{-3} / 2 \cdot 10^{-7} = 5 \cdot 10^3$. Для того, чтобы зарегистрировать сигнал порядка 1 мв требовалось усиление около 5000. Однако было установлено, что желательно работать при более высоких КТУ (~ 20000) и меньшем радиотехническом усилении (K_y) во избежание внешних наводок при непрерывных круглосуточных измерениях.

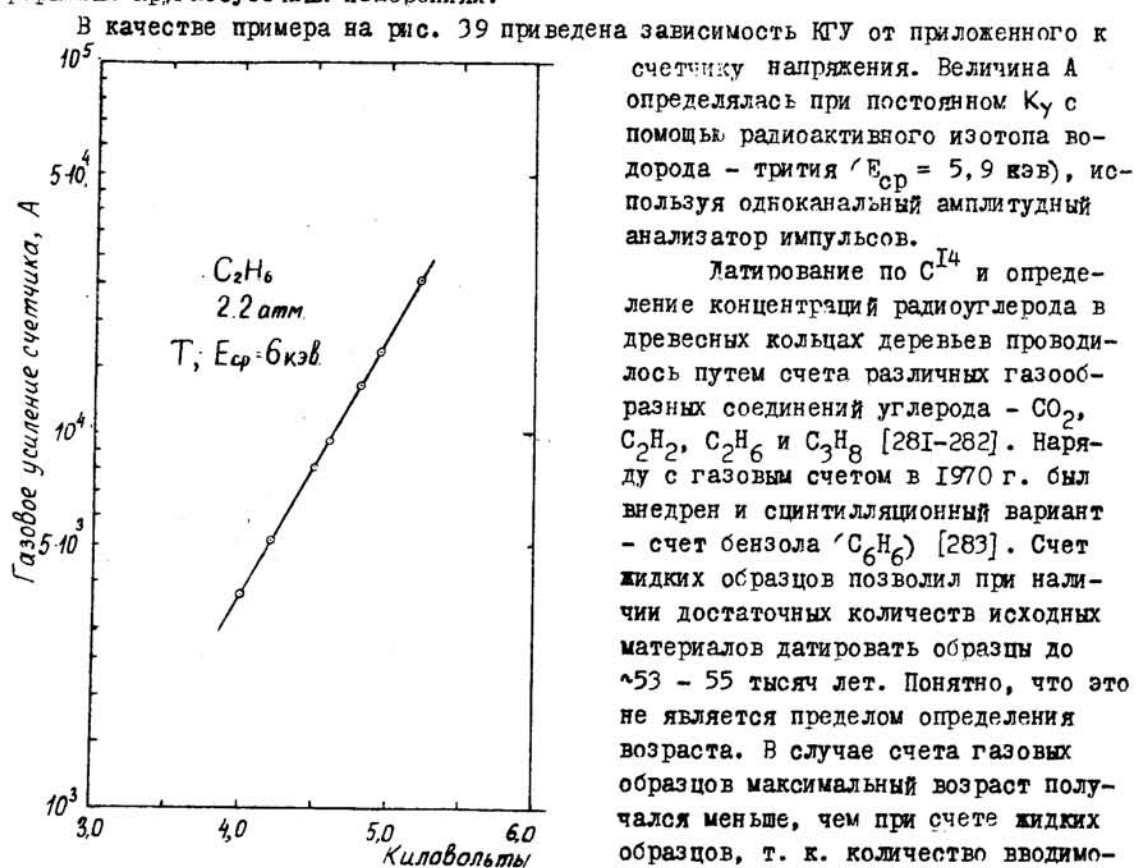


Рис. 39. Зависимость газового усиления от напряжения на счетчике. (Диаметр анода 0,028 мм)

где N_μ - доля μ -мезонной компоненты, не зарегистрированная защитными счетчиками и схемой антисовпадений, которая не превышает 1 % общего фона; N_n - скорость счета импульсов от нуклонной компоненты, возникающей в материале защиты; $N_{\gamma,\mu}$ - скорость счета электронов, генерируемых γ -квантами космического излучения. Величина этой составляющей равна ~ 15 %. Остальные три слагаемых характеризуют часть фона, обусловленную α , β и γ -излучением радиоактивных элементов, содержащихся в конструктивных материалах детекторов. При детальном исследовании трех пропорциональных счетчиков, предназначенных для счета малых количеств при-

$$N_\phi = N_\mu + N_n + N_{\gamma,\mu} + \sum N_{\alpha,i} + \sum N_{\beta,i} + \sum N_{\gamma,i} \quad (35)$$

трих пропорциональных счетчиков, предназначенных для счета малых количеств при-

родного C^{14} , было установлено, что остаточный фон в высокоэффективной защите состоит из α , β и γ -излучения естественных радиоактивных изотопов, входящих в урановый и ториевый ряды, а также из излучения калия-40 (табл. 14).

Таблица 14

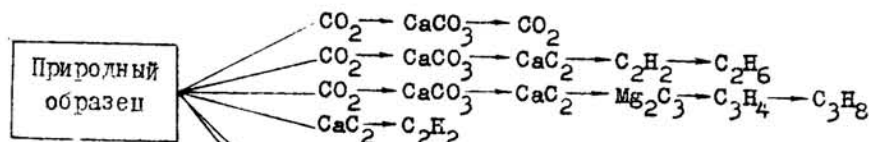
Суммарная радиоактивность от естественных радиоэлементов в исследуемых счетчиках [284]

Материал счетчика	Доля фона от радиоактивных излучений, %
Нержавеющая сталь	77
Электролитическая медь	82
Кварц	96

Таким образом, для дальнейшего снижения фона детектора имеются следующие пути: подбор более чистых конструктивных материалов, лучшее экранирование, либо использование счетчиков иной конструкции [285]. Последний тип счетчика позволяет исключить фон от катода детектора, т. к. в общем объеме находятся основной и защитные счетчики.

На практике были проверены химические синтезы для газового и сцинтилляционного вариантов счета C^{14} (рис. 40).

ГАЗОВЫЙ ВАРИАНТ



СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ ВАРИАНТ

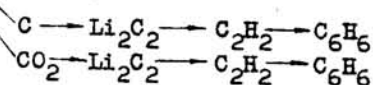


Рис. 40. Схемы химических синтезов соединений для счета C^{14} , применяемые в лаборатории Геохимии изотопов ГЕОХИ.

Самый простой способ в газовом анализе - это получение двуокси углерода. Наиболее подходящими условиями при серийных измерениях оказалась работа с пропорциональными счетчиками при давлении 2 атмосферы в объеме детектора 1,6 литра. При этом возрастной предел не превышал 36000 лет, но малое количество исходного углерода (1,5 грамма) делает этот способ незаменимым. Недостатком CO_2 является ухудшение счетных характеристик с течением времени (после 2-х суток) в металлических счетчиках из-за газовыделений материалов. Однако кварцевые CO_2 -счетчики не имели этого недостатка и счетная характеристика у них сохранялась устойчивой более месяца. В кварцевые счетчики счетный газ - CO_2 вводился только до давления в одну атмосферу, что лимитировало количество исследуемого образца. Переход к использованию углеводородов в металлических счетчиках устранил недостаток CO_2 из-за меньшей чувствительности их к примесям. Однако химические процедуры при синтезе углеводородов занимают больше времени, чем получение счетного газа CO_2 . Между тем получение C_2H_2 из карбонатного материала не трудоемко и в случае ракушечного материала нередко использовался ацетилен (C_2H_2).

Проверка работы пропановых пропорциональных счетчиков проводилась вначале с коммерческим газом-пропаном. Синтез пропана проводился по схеме, представленной на рис. 40. Из всех применявшихся в лаборатории синтезов углеводородов, самым трудоемким оказался синтез пропана [281, 283]. Применение пропановых

счетчиков для датирования не нашло пока практического применения.

Широкое использование в лаборатории получили этановые счетчики. Синтез этана не намного труднее, чем синтез ацетилена. Наполнение счетчиков этаном возможно при больших давлениях, чем ацетилена и пропана. Обычно счетчики наполнялись до двух атмосфер, за исключением газа ацетилена, где это было нежелательно по причине взрывоопасности. Пропан при давлении более 8 атм. превращается в жидкость. Газ этан лишен этих недостатков и при введении образца в больших количествах (до 5–10 грамм углерода) начинает конкурировать со счетом жидкого образца – бензолом (C_6H_6) [283, 286] при датировании древних материалов. Подробное описание синтеза этана приведено в работе [282].

Принципиальных технических ограничений при измерении β -частиц C^{14} в виде CO_2 и C_2H_6 при значительных давлениях не имеется. Была проведена оценка на основании экспериментальных и литературных данных о необходимом напряжении на счетчик при давлении газов от 3,5 до 15 атмосфер. Результаты приведены на рис. 41. Уве-

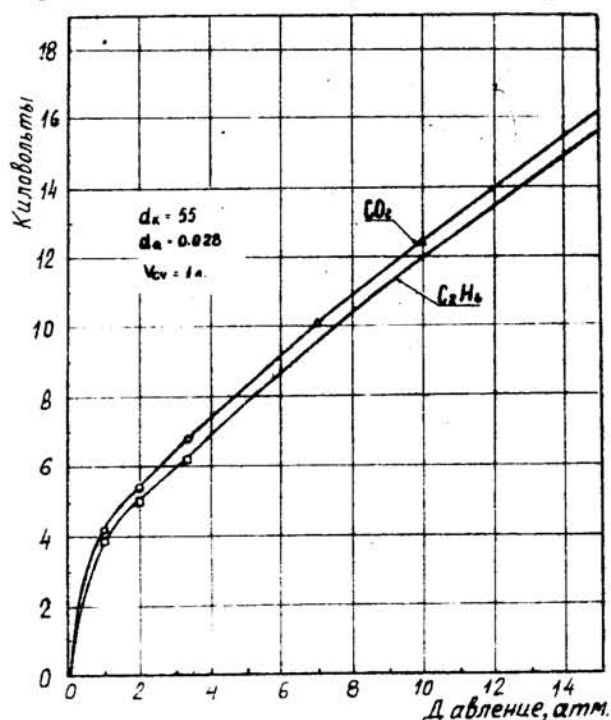


Рис. 41. Экспериментальные и предполагаемые величины напряжений на счетчике в зависимости от давления газа (точки Δ — по данным [287]).

данным [156] схема антисовпадений снижала фон спинтилляционного детектора на 24 %. Ширина окна лампового амплитудного дискриминатора выбиралась 5,5–26 вольт, что соответствует энергии β -частиц C^{14} , равной 30–140 кэв. При этих условиях счета основная часть шумов ФЭУ и регистрация β -частиц трития исключалась, даже если бы радиоактивный водород был введен в молекулу бензола.

Кюветы для жидких образцов изготавливались из различных материалов и разных объемов. Наименьший фон имела кювета из меди с оптическим кварцем. Малая кювета из дюрала показала завышенный фон за счет радиоактивности оптического стекла и металла. Кювета из фторопласта-4 одевалась плотно на ФЭУ, обеспечивая непосредственный контакт спинтиллятора с фотокатодом.

В табл. 15 представлены основные параметры газового и спинтилляционного вариантов счета, за исключением твердого счета радиоуглерода, который в настоя-

увеличение давления до 8–12 атмосфер связано в основном с усложнением эксплуатации. Поэтому оказалось целесообразным при наличии большого количества углерода в образцах синтезировать из них бензол.

Синтез бензола проводился также, как и в большинстве радиоуглеродных лабораторий и описан выше. Выход бензола составлял до 98 % и после осушения перхлоратом магния, и перегонки готовился спинтиллятор двух составов: PRO (5 г/л) + $ROPOR$ (0,1 г/л) и PRO (4 г/л) + $ROPOR$ (0,1 г/л) в бензоле. Измерения производились на одноканальном спинтилляционном счетчике с использованием ФЭУ-93 и ФЭУ типа ЕМ1 6097. Спинтилляционный датчик включался в схему регистрации природного C^{14} вместо пропорционального счетчика без применения схемы антисовпадений, как это делается в случае счета газовых образцов. По

Таблица 15

Основные параметры счетных систем

Счетное вещество	C ₂ H ₂	CO ₂		C ₂ H ₆		C ₃ H ₈	C ₆ H ₆		
Давление в счетчике, атм	1	2	3	2	3	1			
Материал счетчика или кюветы	Нержавеющая сталь	Медь	Медь	Медь	Медь	Медь	Дюраль с оптическим стеклом	Медь с оптическим кварцем	Фторопласт 4 (без стекла)
Экранирование детектора	23 см Fe - 2,5 см H ₂ + 15 см Fe на вершине			30 см Fe + 15 см парафина с борной кислотой + 10 см Fe и 2,5 см H ₂ с боков 23 см Fe + 10 см парафина + борная кислота			23 см Fe 2,5 см H ₂ + 15 см Fe на вершине		
Объем счетчика ³ (л) или кюветы (см)	0,9	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2,5	17,5	28,5
Содержание углерода, г (при 20°C)	0,9	1,5	2,25	3,0	4,5	2,25	2,20	15,4	25,0
Счет современного углерода - n ₀ , имп./мин	10,7	16,0	21,6	36,5	54,5	27	16,0	80,0	156,6
Фон детектора - n _ф , имп./мин.	6,8	6,3	6,3	2,7	2,7	9,0	6,0	4,5	9,0
n ₀ / √n _ф , П.К.	4,1	6,4	8,6	12,4	18,5	9,0	6,5	37,7	52,2
Эффективность счета, %	36,8	77,9	70,1	88,8	88,4	87,6	53,0	37,9	45,7
Химический выход, %	~100	~100	~100	~90	~90	~90	60 + 90		
A _{max} (46, 48 г), лет	32100	35700	38100	41000	44200	38500	35000	49000	52600

шее время не применяется. Эффективность регистрации β -частиц C^{14} рассчитана на основе вычисленного ранее значения удельной активности современного углерода равного 13,7 расп./мин. на грамм углерода. Следует отметить, что эффективность счета газового варианта обычно выше, чем сцинтилляционного, поскольку в газовом методе нижний порог дискриминации меньше. В обоих вариантах счета эффективность регистрации возможно увеличить без введения усложнений в схему электроники. Другой путь увеличения эффективности регистрации в сцинтилляционном счете - работа по схеме совпадений на двух фотоумножителях.

В табл. 15 приведены значения A_{max} , рассчитанные из следующего выражения: $A_{max} = \tau \cdot \ln \frac{N_0}{4\sqrt{N_\phi}} \cdot \sqrt{t}$, где N_0 и N_ϕ - число имп./мин. для счета стандарта и фона; t - время в мин., τ - среднее время жизни атомов $C^{14} = 8033$ лет.

В той же таблице видна связь между количеством углерода, вводимого в детектор и предельным возрастом независимо от варианта счета. Однако, в газовом варианте всегда использовались меньшие количества углерода (от 1 до 4,5 грамм) и соответствующий интервал A_{max} колебался от 32000 до 44000 лет. В сцинтилляционном варианте счета в кюветы вводили от 2-х до 25 грамм углерода и предельный возраст (конечно, с учетом и других параметров) составлял от 35000 до 53000 лет. В последнем случае за счет увеличения объема кюветы нетрудно получить и большие пределы возрастостойкости до ~60000 лет. Фон счетчика при этом увеличивается незначительно.

Использование большой кюветы (25 мл) с бензолом или счет этана при трех атмосферах позволяет получать статистическую ошибку счета за 48 часов, равную соответственно 0,16 и 0,29 %. Статистические ошибки в радиоуглеродных измерениях перекрывают аппаратную погрешность в два и более раз. Как правило, при датировании современных образцов измерения проводятся с точностью около 1 % и менее. Применение в одноканальном сцинтилляционном варианте принудительной стабилизации позволило надежно получать результаты с точностью около 0,2 % [250]. Однако не следует забывать, что стремление к лучшей точности измерения требует и более строгого подхода к синтезу образцов. Известно, что при синтезе бензола химические выходы менее 100 % и ниже, чем в газовом варианте счета. Поэтому возможны неточности за счет изотопного фракционирования при синтезе. Воспроизводимость, как было показано, может достигать, вероятно, 0,5 % (или 40 лет) [288]. Измерения с лучшей точностью требуют еще более тщательного контроля исследуемого материала. Если возможные ошибки при синтезе не так важны для задач радиоуглеродного датирования, то при решении астрофизических проблем они становятся существенными.

Итак, были рассмотрены основные варианты счета природного C^{14} . При организации радиоуглеродной лаборатории часто возникает вопрос: какой из вариантов следует налаживать. Опыт работы в нашей лаборатории показал, что желательно иметь оба варианта счета — газовой и сцинтилляционный. Практически большинство решаемых проблем осуществляется с помощью газовых счетчиков, но эксплуатация газового варианта более трудоемка по сравнению со счетом жидких образцов.

§ 3. Об учете влияния фракционирования изотопов углерода на результаты измерения содержания радиоуглерода в природных материалах

Анализ изотопного состава химических элементов выполняется при помощи масс-спектрометра, который в электрическом и магнитном полях осуществляет разделение ионов по массе.

Как показано в табл. 7, природный углерод состоит из нескольких изотопов, два из которых C^{12} и C^{13} являются стабильными.

Содержания стабильных изотопов углерода в изучаемых материалах выражаются либо в абсолютных значениях отношения C^{13}/C^{12} , либо (гораздо чаще) в относительных величинах δC^{13} , выражающих относительное отклонение отношения C^{13}/C^{12} от стандарта. В последнем случае результаты измерений представляются в следующем виде [289–290]:

$$\delta C^{13} = \left[\frac{(C^{13}/C^{12})_{\text{образца}}}{(C^{13}/C^{12})_{\text{стандарта}}} - 1 \right] \cdot 100 (\%). \quad (36)$$

Обычно различные лаборатории пользуются собственными стандартами. Крейг [291] сравнил стандарты, применявшиеся различными исследователями, и предложил пользоваться единым стандартом, используя для этого углерод мелового белемнита (*Belemnitella americana*) формации Пи-Ли (Южная Каролина, США). Соотношение C^{13}/C^{12} этого — т. наз. Чикагского или PDB — стандарта равняется 1123,72 [290]. Последняя величина принимается за "нуль" ($\delta C^{13} = 0,00$). Величины δC^{13} со знаком "плюс" соответствуют избытку, а со знаком "минус" — дефициту изотопа C^{13} в исследуемом образце по сравнению со стандартом. Стандарт любой лаборатории путем пересчета может быть приведен к стандарту PDB.

Многочисленными исследованиями [289–290, 292–296 и др.], выполненными в основном за последние два десятилетия, было показано, что изотопный состав углерода земных природных материалов неодинаков, средние значения δC^{13} у них различаются на несколько процентов. Наиболее интенсивное фракционирование изотопов углерода наблюдается в поверхностных геосферах Земли, где отчетливо проявляются

два геохимических процесса, приводящие к разделению изотопов углерода природных объектов. Первый процесс — это фотосинтез, в результате которого из углерода атмосферной углекислоты ($\delta C^{13} = -0,7\%$) органическим веществом преимущественно поглощается и связывается легкий изотоп C^{12} . Это, в свою очередь, ведет к тому, что во всех продуктах, генетически связанных с органическим миром — живом веществе растительного и животного происхождения, торфах, углях, жидких и твердых битумах и т. д., содержится минимальное количество изотопа C^{13} (δC^{13} в них колеблется вблизи значения $-2,5\%$). Второй процесс — противоположный первому — это накопление C^{13} в углекислоте разнообразного генезиса — карбонатных и гидрокарбонатных ионах гидросферы, современных и древних карбонатных отложениях (известняках, доломитах) и др. δC^{13} последних природных соединений близко к $0,0\%$ [290].

Кроме фракционирования изотопов углерода в природных условиях, оно также может происходить и во время лабораторного приготовления изучаемых материалов. Исходя из того, что разность масс отношения C^{14}/C^{12} вдвое превышает разность масс отношения C^{13}/C^{12} , эффект фракционирования изотопов C^{14} и C^{12} должен в два раза превысить эффект фракционирования изотопов C^{13} и C^{12} [297]. Вышеупомянутые процессы фракционирования изотопов углерода могут внести некоторую ошибку при определениях содержания C^{14} в природных материалах, в том числе и при определениях абсолютного возраста радиоуглеродным методом, поэтому их следует учитывать.

Содержания радиоуглерода в природных объектах лучше всего было бы выражать в абсолютных единицах радиоактивности. Однако, вследствие возможности целого ряда систематических погрешностей, выполнение абсолютных измерений C^{14} является весьма нелегкой задачей. Поэтому с практической точки зрения более удобно результаты измерений содержания C^{14} выражать в виде отклонения (в процентах или промиллях) от принятого стандарта [298]:

$$\delta C^{14} = \left[\frac{A^x - A^0}{A^0} \right] \cdot 1000 \quad (36)$$

где δC^{14} — отклонение содержания C^{14} от стандарта (в промиллях), A^x — активность C^{14} образца, в имп./мин., A^0 — активность C^{14} стандарта, имп./мин.

Некоторое время различные радиоуглеродные лаборатории (в СССР — до сих пор) пользовались своими собственными эталонами (стандартами) современного углерода. Последними обычно служит углерод древесных колец, образовавшихся до начала так называемой индустриальной революции, с конца 19-го столетия. Экземпляры деревьев, углерод древесных колец которых используется в качестве эталона современного углерода, должны быть срублены до начала испытаний атомного и термоядерного оружия. Так как, радиоуглеродные возрасты отсчитываются от 1950 г. н. э., в окончательный результат вводится возрастная поправка, соответствующая разности в годах между 1950 г. н. э. и годом образования эталонных древесных колец. В Национальном бюро стандартов США в начале 1958 г. было изготовлено большое количество павелевой кислоты, активность C^{14} которой, помноженная на коэффициент 0,950, соответствует активности C^{14} эталона современного углерода радиоуглеродной лаборатории Ламонтской геологической обсерватории Колумбийского университета США. Эталон павелевой кислоты (или эталон NBS) многими исследователями используется в качестве единого межлабораторного эталона (стандарта) активности C^{14} современного углерода.

Брекер и Олсон [298–299] рассчитали следующие уравнение, позволяющее учесть влияние фракционирования изотопов углерода на результаты измерения активности собственного C^{14} природных материалов, т. е. и на результаты радиоуглеродного датирования:

$$\Delta = \delta C^{14} - (2\delta C^{13} + 50) \left(1 + \frac{\delta C^{14}}{1000} \right) \quad (37)$$

где Δ - величина абсолютной поправки активности C^{14} исследуемого материала на фракционирование изотопов углерода (в промилях), δC^{14} - относительная активность C^{14} образца в отношении стандарта NBS (в промилях). $\delta C^{14} = \left[\frac{A^* - A^0}{A^0} \right] \cdot 1000$,

(A^* - активность C^{14} образца после возрастной поправки, $A^* = A_m \cdot e^{\lambda t}$, где: A_m - измеренная активность C^{14} образца, λ - постоянная распада C^{14} , t - время, прошедшее между образованием образца и измерением активности; A^0 - активность C^{14} стандарта NBS, помноженная на коэффициент 0,950, после поправки на распад C^{14} , $A^0 = 0,950 A'_{ox} = 0,950 A_{ox} \cdot e^{\lambda t'}$, где A_{ox} - измеренная активность стандарта NBS, t' - время, прошедшее между 1.1.1958 г. и годом измерения). δC^{13} - относительное содержание изотопов C^{13} и C^{12} в отношении стандарта PDB (в промилях). $\delta C^{13} = \left[\frac{R_{обр.} - R_{ст.}}{R_{ст.}} \right] \cdot 1000$, где: $R_{обр.}$ - отношение C^{13}/C^{12} образца, $R_{ст.}$ - отношение C^{13}/C^{12} стандарта PDB.

Путем подстановки в уравнение (38) значений δC^{13} и δC^{14} изучаемого образца, установленных экспериментальным путем (в случае отсутствия возможности выполнить масс-спектрометрический анализ значение δC^{13} может быть взято из таблиц для аналогичного материала), рассчитывается значение Δ (в процентах или промилях), характеризующее величину поправки на фракционирование изотопов углерода. Если Δ положительная, поправка положительная, и наоборот. В случае измерения содержания C^{14} в современных природных объектах, величина δC^{14} увеличивается или уменьшается на величину Δ (в процентах или промилях). В случае радиоуглеродного датирования, величина радиоуглеродной даты увеличивается или уменьшается на величину Δ (в процентах или промилях), причем поправка на 1 % соответствует поправке на 80 лет. В случае радиоуглеродного датирования поправка на фракционирование изотопов углерода Δ обычно не превышает ± 100 лет [85, 300 и др.] .

§ 4. Обработка результатов радиоуглеродных измерений и учет поправок

При обработке результатов радиоуглеродных измерений ставятся задачи: а) получить значение измеряемой величины возможно более близким к истинному, б) определить величину стандартной погрешности этого значения, для чего проводится анализ искажений и вводятся соответствующие поправки.

Рассмотрим некоторые основные виды искажений и способы их устранения. Содержание радиоуглерода в органическом материале зависит от целого ряда причин, рассмотренных выше, и не одинаково для образцов разного типа и возраста. Эти различия могут достигать единиц и даже десятка процентов и, если они должным образом не учитываются, то возраст образца может быть искажен на сотни и даже тысячи лет, что было установлено с помощью дендрохроннологического метода (удалось определить точные даты появления различных годовичных колец древних деревьев), и радиометрических измерений содержания C^{14} в них [58, 152, 301-303]. Построенной по этим данным калибровочной кривой [304] (рис. 42), можно ввести соответствующие поправки. Правомочность такой калибровки была доказана Элссом [152], который показал, что перенос радиоуглерода между соседними древесными кольцами практически отсутствует.

Таким образом, по крайней мере, в том интервале времени, для которого имеются калибровочные данные, величина искажений возраста от неточности нашего знания начальной удельной активности углерода снижается приблизительно до 20-30 лет, т. е. той погрешности, с которой известна величина самих поправок. Для более отдаленного прошлого имеются некоторые указания на довольно близкое совпадение радиоуглеродных дат с датами, найденными другими методами [305], однако получение надежных калибровочных данных остается актуальным.

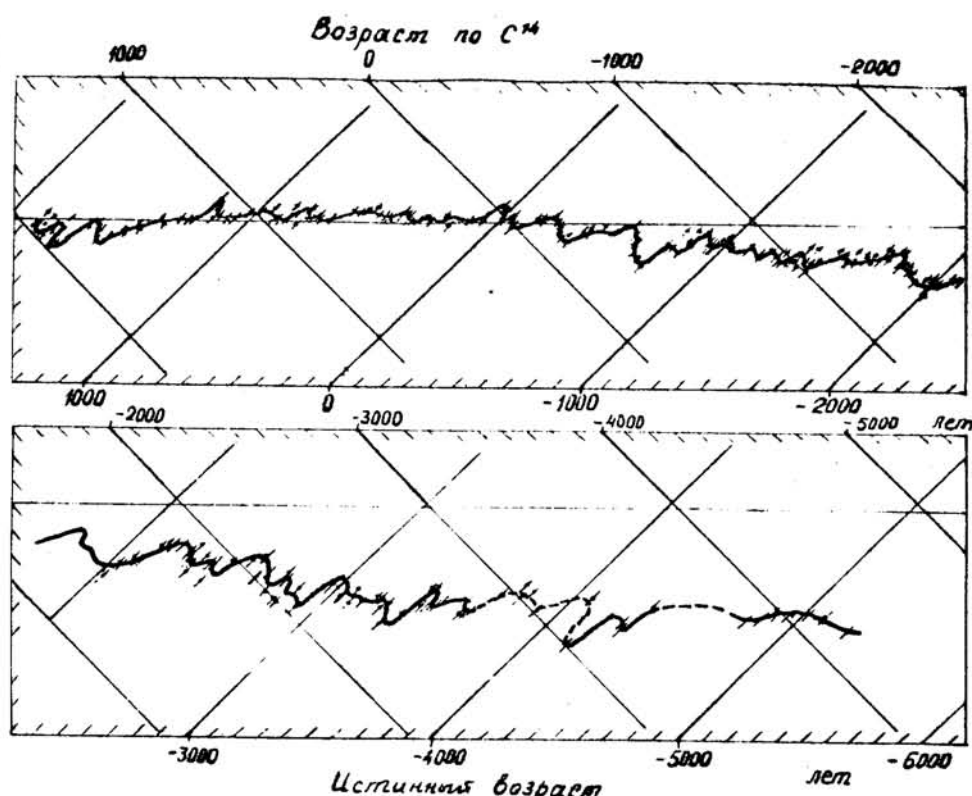


Рис. 42.
Калибровочная радиоуглеродная кривая, построенная на основе определения удельной активности углерода в древесных кольцах известного возраста.

Искажение возраста в результате фракционирования естественной смеси изотопов углерода рассмотрено в § 3.

Следующей существенной причиной искажений радиоуглеродного абсолютного возраста является загрязнение образцов во время их пребывания в грунте, что подробно рассмотрено выше. Напомним, что возможны загрязнения двух видов: органическим веществом иного возраста и различными радиоактивными веществами. Загрязнение образцов посторонним органическим веществом удастся почти полностью исключить путем правильного отбора проб, соответствующей разборки материала, центрифугирования и специальной химической обработки.

Загрязнение радиоактивными веществами происходит относительно редко и приурочено лишь к определенным районам, однако с ним приходится серьезно считаться, т. к. вызываемые им искажения радиоуглеродного возраста могут достигать десятков процентов. Как правило, загрязнение счетного газа или жидкого сцинтиллятора другими радиоизотопами, кроме трития и радона, никем не зафиксировано. В случае загрязнения образцов радоном ($T_{1/2} = 3,825$ дня) для избежания искажений результатов достаточно перед измерениями выдержать препараты в течение месяца. Энергетический спектр загрязнений намного шире радиоуглеродного [237] (рис. 43), поэтому, производя с помощью соответствующей установки [236] одновременные измерения в двух интервалах, радиоуглеродном и контрольном, можно аппаратным путем обнаружить радиоактивное загрязнение, определить его величину и на основании этого ввести соответствующую поправку.

Точность определения возраста зависит также от параметров измерительного устройства и условий, в которых производится измерения образцов. При обычной схеме обработки экспериментальных результатов считается, что искомая величина равна среднему ее значению за все время измерений, а получаемые при измерениях числовые значения могут быть описаны распределением Пуассона. При этом истинный возраст образца, среднее значение возраста и стандартная погрешность среднего

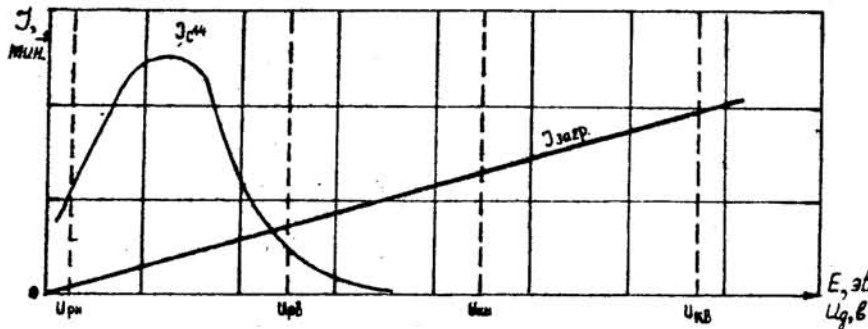


Рис. 43.
Энергетический спектр C^{14} и радиоактивных загрязнений.
 $U_{пр} - U_{рб}$ - интервал энергии, в котором измеряется радиоуглерод;
 $U_{кв} - U_{кв}$ - контрольный интервал энергии, в котором измеряются радиоактивные загрязнения.

значения выражаются в виде:

$$T = \bar{T} \pm b_T, \quad \bar{T} = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(\frac{\bar{N}_3 - \bar{N}_\phi}{\bar{N}_0 - \bar{N}_\phi} \right),$$

$$b_T = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \sqrt{\frac{1}{\bar{N}_3^2} \left(\frac{\bar{N}_3}{t_3} + \frac{\bar{N}_{\phi 3}}{t_{\phi 3}} \right) + \frac{1}{\bar{N}_0^2} \left(\frac{\bar{N}_0}{t_0} + \frac{\bar{N}_{\phi 0}}{t_{\phi 0}} \right)} \quad (39)$$

Далее обычно пользуются обобщенным средним значением фона и для упрощения приближенно считают длительности измерений эталона, образца и фона одинаковыми:

$$\bar{N}_\phi = \bar{N}_{\phi 3} = \bar{N}_{\phi 0}; \quad t = t_3 = t_0 = t_{\phi 3} = t_{\phi 0}. \quad (40)$$

Тогда упрощенная стандартная погрешность определения возраста образца выражается в виде:

$$b'_T = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \sqrt{\frac{\bar{N}_3 + 2\bar{N}_\phi}{t \bar{N}_3^2} + \frac{\bar{N}_0 + 2\bar{N}_\phi}{t \bar{N}_0^2}}, \quad (41)$$

где: $T, \bar{T}$ - истинное и среднее значение возраста образца, $T_{1/2}$ - период полураспада C^{14} ;

$\bar{N}_3, \bar{N}_0, \bar{N}_{\phi 3}, \bar{N}_{\phi 0}$ - среднее значение скорости счета при измерении эталона, образца, а также фона эталона и фона образца, $\bar{N}_\phi$ - обобщенное среднее значение фона, найденное по его величине в начале и конце серии измерений, $\bar{N}_3, \bar{N}_0$ - "чистые" значения скорости счета эталона и образца, т. е. за вычетом фона;

$t_3, t_0, t_{\phi 3}, t_{\phi 0}, t$ - длительности измерений эталона, образца, фона эталона, фона образца и обобщенная длительность измерений;

b_T, b'_T - стандартная погрешность определения возраста образца: полная и упрощенная.

Описанная схема обработки результатов измерений довольно проста и удобна, однако не достаточно эффективна. Кроме того, она основана на предположении о применимости при обработке результатов радиоуглеродных измерений распределения Пуассона, что не всегда верно.

При радиоуглеродных измерениях число исследуемых ядер достаточно велико, а период их полураспада много больше длительности серии измерений. Таким образом, в течение измерений активность препарата практически не изменяется. Отсчет может давать только целые положительные значения. События относящиеся к неперекрывающимся временным интервалам статистически независимы. Таким образом исследуемый процесс описывается распределением Пуассона [306]. Однако, следует учитывать также то, что в измерениях участвует не только источник радиоактивного излучения, но и измерительный прибор, который вносит соответствующие искажения. Известны основные причины аппаратных искажений и способы, применяемые для их устранения или уменьшения, которые здесь не обсуждаем.

Рассмотрим лишь те возможности, которые соответствующая обработка экспериментальных данных открывает для обнаружения аппаратных искажений, а также частичного исключения их влияния на результаты измерений. Для этого вместо суммарного отсчета за все время измерений применяется регистрация отсчетов по отдельным

интервалам. Длительность каждого из них выбирается так, чтобы получить 50-100 равнооточных отсчетов. Далее предполагается, что средняя величина будет ближе к истинной, если исключить некоторые резко выпадающие отсчеты, так называемые - выбросы.

Существенным является вопрос об объективном критерии для их исключения. В данном случае удобно воспользоваться критерием Шовене [307], по которому из полученных значений отбрасываются те, вероятность появления которых меньше: $1/2$. Это делается следующим образом: для данного числа отсчетов по табл. I6 находится соответствующее значение коэффициента Шовене. Затем по среднему за все время измерений значению измеряемой величины определяется ее допустимое отклонение:

$$N_{g.o} = \bar{N} \pm K_{ш} \sqrt{\bar{N}}. \quad (42)$$

Таблица I6

Значения коэффициентов Шовене $K_{ш}$ по [307].

	5	6	7	8	9	10	11	12	13	18
$K_{ш}$	1,68	1,73	1,79	1,86	1,92	1,96	2,03	2,10	2,16	2,20
	20	22	24	26	28	40	50	60	200	500
$K_{ш}$	2,24	2,28	2,31	2,35	2,39	2,50	2,58	2,80	3,02	3,29

Отдельные значения, лежащие за этими пределами, исключаются. После чего определяется "улучшенное" среднее значение искомой величины. Если относительное количество отсчетов, исключенных по критерию Шовене, превышает 3-5 % от их общего числа, то условия измерений нельзя считать удовлетворительными. Нужно эти условия улучшить, а серию измерений повторить.

С помощью соответствующего метода [267] обработки экспериментальных результатов можно определить степень нестабильности измерительного устройства. Метод основан на предположении, что общая погрешность результата радиометрических измерений складывается из погрешности, обусловленной нерегулярности радиоактивного распада и описываемой распределением Пуассона, а также аппаратных искажений и выражается в виде:

$$\delta_{общ} = \sqrt{\delta_{пуасс}^2 + \delta_{апп}}. \quad (43)$$

Систематические искажения при этом не рассматриваются, а для анализа случайных используется та же, что и ранее, серия из 50-100 отдельных равнооточных измерений данной величины. Как известно, для пуассоновского распределения относительная погрешность выражается в виде:

$$\delta_{пуасс} = \frac{100}{\sqrt{n \bar{N}}}, \quad (44)$$

т. е. неограниченно убывает при увеличении числа измерений или общей их длительности.

Если аппаратные искажения имеют нерегулярный характер, то, по крайней мере, в течение некоторого времени, суммарное отклонение показаний измерительного устройства от его начальных показаний увеличивается пропорционально квадратному корню из числа отсчетов или общей длительности измерений:

$$\delta_{апп} = K_{нестаб} \sqrt{n}. \quad (45)$$

Поэтому с течением времени общая относительная погрешность сначала уменьшается, а затем возрастает. При этом оказывается, что при малой длительности измерений аппаратные искажения пренебрежимо малы (рис. 44, сечение Г), а при большой - значимы (рис. 44, сечение Э). Таким образом, в некоторых случаях определение погрешности среднего значения результатов измерений по формулам распределения Пуас-

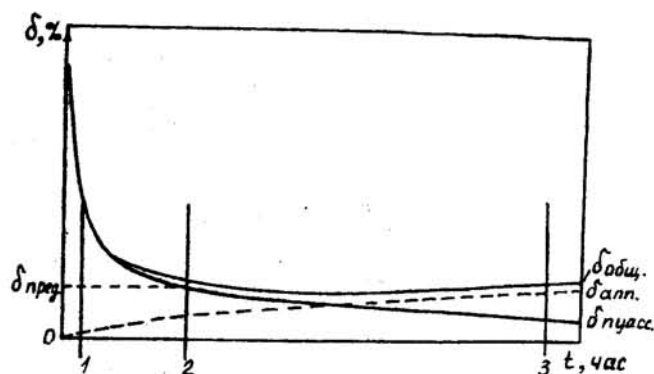


Рис. 44. Зависимость относительной погрешности радиоуглеродных измерений от их длительности.

$\delta_{\text{пуасс}}$ - относительная погрешность, определенная на основе распределения Пуассона,
 $\delta_{\text{апп}}$ - относительная погрешность, обусловленная аппаратными искажениями,
 $\delta_{\text{общ}}$ - общая относительная погрешность измерений,
 $\delta_{\text{пред}}$ - минимальная или предельная относительная погрешность измерений.

По формулам (43), (44), (46) определяется величина относительной аппаратной погрешности, накапливающейся за отдельный интервал времени. Эта величина называется коэффициентом нестабильности измерительного устройства и выражается в виде:

$$K_{\text{нестаб}} = \frac{100}{n\bar{N}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})^2}{n-1}} - N. \quad (\%/\tau) \quad (47)$$

Далее, число отдельных измерений и соответственно общая их длительность выбираются так, чтобы аппаратные искажения равнялись половине пуассоновой погрешности:

$$\delta_{\text{апп}} = 0,5 \delta_{\text{пуасс}} \quad (48)$$

$$t_{\text{раз}} = n_{\text{раз}} \tau. \quad (49)$$

Эти значения называются соответственно: разумным числом измерений и разумной длительностью измерений. Для них общая относительная погрешность измерений близка к минимальной (рис. 44), сечение 2). По формулам: (44), (45), (48) и (49) эти величины выражаются в виде:

$$n_{\text{раз}} = \frac{100}{2 K_{\text{нестаб}} \sqrt{\bar{N}}}, \quad (50)$$

$$t_{\text{раз}} = \frac{100 \tau}{2 K_{\text{нестаб}} \sqrt{\bar{N}}}. \quad (51)$$

При этом минимальное или предельное значение общей относительной погрешности измерений, достижимое на данной измерительной установке, имеет вид:

$$\delta_{\text{пред}} = \sqrt[4]{\frac{4 \cdot 10^4 K^2_{\text{нестаб}}}{\bar{N}}}. \quad (52)$$

где τ, n - длительность отдельного измерения и их число, $N, \bar{N}$ - значения измеряемой величины: отдельное и среднее;

$\delta_{\bar{N}}, \delta_{\bar{N}}$ - абсолютная и относительная погрешности среднего значения данной величины;

$\delta_{\text{пуасс}}, \delta_{\text{апп}}, \delta_{\text{общ}}, \delta_{\text{пред}}$ - относительные погрешности определения данной величины: Пуассоновская, аппаратная, общая и предельная;

$K_{\text{ш}}, N_{\text{доп.о.}}$ - коэффициент Шовене и допустимое отклонение значений, рассчитываемое

совершенно правомочно, а в других приводит к фиктивному преуменьшению реальной погрешности измерений и, соответственно, преувеличению достигнутой достоверности результатов исследования. В последнем случае можно воспользоваться более универсальным биномиальным статистическим распределением, которое при большом числе измерений переходит в нормальное распределение [308]. При этом абсолютная и относительная погрешности среднего значения выражаются в виде:

$$\delta_{\bar{N}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})^2}$$

$$\delta_{\bar{N}} = \frac{100}{\bar{N}} \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})^2} \quad (46)$$

мых по критерию Шовене;

$K_{нестаб}$, $n_{раз}$, $t_{раз}$ — коэффициент нестабильности измерительного устройства, разумное число и разумная длительность измерений.

Указанные расчеты показывают, до каких пределов увеличение длительности измерений приводит к снижению относительной погрешности результата (между тем, как за этими пределами увеличение длительности измерений оказывается сначала бесполезным, а затем даже вредным). Разумеется, нет необходимости для данной измерительной установки проводить все расчеты при каждой серии измерений. Достаточно сделать их один раз и пользоваться ими до тех пор, пока в установке не будет что-либо изменено.

Из изложенного видно, что надлежащая обработка экспериментальных данных позволяет учесть ряд систематических искажений искомой величины и путем введения соответствующих поправок уменьшить эти искажения вплоть до той погрешности, с которой определена величина самих поправок. Таким образом, эти искажения уменьшаются в десятки раз. Проведение радиометрических измерений активности образцов по отдельным временным интервалам позволяет, не увеличивая общей длительности измерений, получить более полную информацию об измерительном устройстве и всем ходе измерений. Применение критерия Шовене для исключения выбросов позволяет несколько улучшить среднее значение и получить некоторое суждение о работе измерительного устройства.

Обработка результатов эксперимента на основе определения коэффициента нестабильности измерительного устройства и разумной длительности измерений, позволяет оценить условия измерений и качество приборов, выбрать оптимальный режим их работы и таким образом, в некоторой мере, увеличить точность и достоверность результатов измерений.

§ 5. Концентрация радиоуглерода в образцах

а) I593 — I615 гг. и I688 — I712 гг.

С 1965 года радиоуглеродная лаборатория Ленинградского отделения Института археологии АН СССР принимает участие в работах по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод". Предполагается, что при вспышках сверхновых звезд часть излучения в виде γ -квантов высокой энергии, достигая атмосферы Земли, вызывает в ней увеличение концентрации радиоуглерода (C^{14}) [1-2]. Для экспериментальной проверки этого предположения производится измерения концентрации C^{14} в годовых древесных кольцах, соответствующих времени вспышек сверхновых звезд.

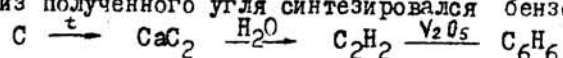
Древесное кольцо запасает в себе сведения о концентрации C^{14} в атмосфере в тот год, когда это кольцо сформировалось. Таким образом, исследуя годовые кольца дерева, росшего в известный интервал времени, можно выяснить, были ли вариации C^{14} в атмосфере в выбранном временном интервале. Большой интерес представляет также детальное исследование временных вариаций C^{14} в атмосфере в сравнительно коротком интервале времени (10-20 лет). При этом можно попытаться обнаружить вариации C^{14} из-за вспышек сверхновых или за счет 11-летнего цикла солнечной активности.

Временный интервал I593-I615 гг. включает в себя дату вспышки сверхновой Кеплера (1604 г.), а интервал I688-I712 гг. соответствует вспышке Кассиопеи А. Точная дата вспышки Кассиопеи А неизвестна. Поэтому измерения концентрации радиоуглерода в древесных кольцах за эти годы должны позволить не только оценить энергию γ -излучения соответствующих сверхновых звезд, но и установить точный год вспышки Кассиопеи А. Древесные кольца за I593-I615 гг. взяты от сосны, срубленной в квадрате II лесничества Лахтколампи Суоярвского лесхоза Карельской АССР. Дерево имело высоту 25 м и диаметр на высоте 1,3 м — 0,7 м. Возраст дерева $525 \pm$

± 3 года.

Древесные кольца за 1688-1712 гг. взяты от сосны, срубленной в квадрате 31 лесничества Мустейка Варенского района Литовской ССР. Дерево высотой 26 м имело средний диаметр 0,8 м и возраст 302 года. Дендрохронологические исследования и отбор колец производились в Дендроклиматохронологической лаборатории Института ботаники АН Литовской ССР.

Предварительная обработка образцов древесины соответствующих древесных колец производилась по методике, предложенной Х.А. Арслановым [III]. Образцы древесины, каждый весом 230 граммов, измельчались на мельнице сухого помола, затем на экстракторе Сокслета производилось экстрагирование смолы из образцов смесью этилового спирта и бензола (1:1). Экстракция велась до получения совершенно неокрашенной смеси и в среднем продолжалась в течение 4-х часов. После экстрагирования смол образцы высушивались в сушильном шкафу при $t = 105^{\circ}\text{C}$ до исчезновения запаха бензола и спирта и далее обрабатывались в 2 %-м растворе NaOH и 3 %-м растворе HCl. После повторной сушки образцы обугливались без доступа воздуха, и из полученного угля синтезировался бензол по схеме:



Бензол обезвоживался и перегонялся над металлическим натрием, а затем из него готовился сцинтиллятор путем добавления 2,5 - дифенилоксазола (PPO) из расчета 4,5 г/литр и 1,4 - (ди - 2'5 - фенилоксазолил) - бензола (POPOP) из расчета 0,1 г/литр.

Измерения концентрации C^{14} проводились на одноканальной сцинтилляционной счетной установке с принудительной стабилизацией положения счетного окна в спектре радиоуглерода [24I]. В детекторе установки использовался фотоэлектронный умножитель ФЭУ-53 с собственным уровнем шумов $E_{\text{ш}} = 1,1$ кэв. При использовании д-ралиминовой кюветы объемом 20 миллилитров скорость счета эталона составляла $424,8 \pm 0,5$ имп./мин. (активность эталона в $5,04 \pm 0,04$ [164] раз выше активности международного стандарта NBS - щавелевой кислоты) при скорости счета фона, равной $3,5 \pm 0,05$ имп./мин.

Длительность измерений зависела от количества синтезированного бензола и составляла двое суток для неразбавленного образца. Если количество синтезированного бензола было менее 20 мл, то образец разбавлялся фоновым бензолом. При этом длительность измерения увеличивалась и для значительно разбавленных образцов достигала 4-х суток. Фон измерялся в течение двух суток: сутки перед измерением образца и сутки после измерения. Один раз в сутки производилась калибровка положения счетного окна в спектре радиоуглерода по краю спектра Co^{60} . После смены образца калибровка производилась через 40 мин. от момента включения питания ФЭУ.

Скорость счета образца определялась выражением:

$$n_o = n_{o+\varphi} - \frac{n_{\varphi 1} + n_{\varphi 2}}{2}, \quad (53)$$

где $n_{o+\varphi} = N_{\Sigma o+\varphi} / t_{\Sigma o+\varphi}$, $N_{\Sigma o+\varphi}$ - суммарное количество сосчитанных импульсов; $t_{\Sigma o+\varphi}$ - суммарное время измерения.

Статистическая ошибка при измерении скорости счета образцов вычислялась по формуле:

$$\Delta n_{o \text{ см}} = \sqrt{\Delta n_{o+\varphi}^2 + \Delta n_{\varphi}^2}, \quad (54)$$

где $\Delta n_{o+\varphi} = \sqrt{N_{\Sigma o+\varphi}} / t_{\Sigma o+\varphi}$; $\Delta n_{\varphi} = \sqrt{N_{\varphi 1} + N_{\varphi 2}} / t_{\varphi 1} + t_{\varphi 2}$.

При разбавлении образца фоновым бензолом коэффициент разбавления определял-

ся выражением:

$$K_p = \frac{P_o + P_{\phi}}{P_o}, \quad (55)$$

где P_o - вес образца; P_{ϕ} - вес добавленного фонового бензола.
Скорость счета образца в этом случае определялась выражением:

$$n_o = (n_{o\phi} - n_{\phi}) \cdot K_p, \quad (56)$$

а статистическая ошибка:

$$\Delta n_{o\phi} = \sqrt{(\Delta n_{o\phi}^2 + \Delta n_{\phi}^2) \cdot K_p}. \quad (57)$$

Относительная величина статистической ошибки измерения

$$\delta_{ст} \% = \frac{\Delta n_{o\phi}}{n_o} \cdot 100. \quad (58)$$

Аппаратурная ошибка для одиночного измерения в течение 24 часов $\delta_{апп1} = 0,35 \%$.
Если измерение велось m суток с перекалибровкой через каждые 24 часа, то величина аппаратурной ошибки для такого измерения составит

$$\delta_{аппm} = \delta_{апп1} / \sqrt{m}. \quad (59)$$

Суммарная погрешность при измерении радиоуглерода определяется выражением:

$$\delta_{\Sigma} = \sqrt{\delta_{ст}^2 + \delta_{аппm}^2}. \quad (60)$$

Результаты измерений приведены в табл. I7 и I8, в которых приведены коэффициенты разбавления образцов фоновым бензолом и длительность измерения каждого

Таблица I7

Скорость счета C^{14} в кольцах сосны за I593 - I6I5 годы

Год	Кр	Длительность измерения, сутки	Скорость счета, имп./мин.	Отклонение от среднего, %	Ошибка, %
I593	I,028	2	83,00	+0,40	0,36
I594	I	3	82,90	+0,28	0,28
I595	I	2	82,90	+0,26	0,36
I596	4,043	3	83,60	+I,09	0,52
I597	I	2	83,10	+0,48	0,36
I598	I	4	82,10	-0,72	0,24
I599	I	2	83,00	+0,32	0,36
I600	I	2	82,13	-0,69	0,36
I601	I,083	3	82,80	+0,10	0,28
I602	I	2	82,90	+0,20	0,36
I603	2,146	3	82,90	+0,20	0,36
I604	I,709	3	82,15	-0,73	0,32
I605	I	4	80,90	-2,30	0,22
I606	I	2	82,86	+0,10	0,36
I607	I,006	2	82,60	-0,24	0,36
I608	I	2	82,80	0,00	0,36
I609	3,862	3	83,25	+0,64	0,48
I610	3,529	3	82,80	0,00	0,48
I611	I,744	4	83,80	+I,17	0,30
I612	I	2	82,70	-0,16	0,36
I614	I	2	83,00	+0,20	0,36
I615	I	2	82,40	-0,53	0,36

образца. Приведенные в них отношения содержания C^{14} в каждом из колец от среднего арифметического вычислены с учетом распада атомов радиоуглерода. Результаты

Таблица 18

Скорость счета C^{14} в кольцах сосны за 1688 - 1712 годы

Год	Кр	Длительность измерения, сутки	Скорость счета, имп./мин.	Отклонение от среднего, %	Ошибка, %
1688	I, 037	4	83,20	-1,20	0,24
1689	I	4	84,55	+0,36	0,22
1690	I	2	83,50	-0,93	0,28
1691	I	2	84,20	-0,10	0,30
1692	I	3	84,10	-0,20	0,30
1693	I	2	83,70	-0,70	0,30
1694	I	2	84,10	-0,24	0,30
1695	I	2	85,00	+0,75	0,28
1696	I	3	84,50	+0,20	0,28
1697	I	2	84,50	+0,20	0,30
1698	I	3	84,59	+0,18	0,28
1699	I	2	84,60	+0,28	0,30
1700	I, 0355	2	84,50	+0,14	0,30
1701	I	2	84,20	-0,24	0,30
1702	I	2	85,05	+0,80	0,30
1703	I, 371	3	84,50	+0,12	0,28
1704	I	2	84,70	+0,32	0,26
1705	I	2	84,40	-0,06	0,30
1705	I	2	85,15	+0,85	0,28
1706	I	2	85,15	+0,85	0,28
1707	I	2	84,50	+0,06	0,28
1708	I	2	85,10	+0,80	0,30
1709	I, 167	3	85,0	+0,62	0,28
1710	I	2	84,55	+0,04	0,30
1711	I, 537	3	82,80	-2,04	0,28
1712	I	3	84,60	+0,10	0,28

измерений в табл. 17 и 18 нуждаются в коррекции на изотопное разделение по измерениям соотношения C^{12}/C^{13} . Разделение изотопов возможно как в процессе фотосинтеза, так и в процессе химической подготовки проб к измерениям. Учитывая опыт измерения радиоуглерода в годичных кольцах секвойи [164, 247], не приходится ожидать существенного смещения точек на рис. 45 и 46.

Значительные отклонения скорости счета радиоуглерода, по-видимому, связаны с неравномерностью выхода обесенного C^{14} вследствие распада углерода погребенного в почве (гумус, торф, сапропель и т. п.).

До окончания масс-спектрометрических измерений C^{12}/C^{13} , которые крайне необходимы в данном случае, можно сделать лишь предварительный вывод о том, что энергия γ -излучения сверхновых звезд Кеплера и Кассиопеи А не превышала 10^{48} и 10^{50} эрг соответственно.

б) 1906 - 1916 гг.

Образование больших количеств C^{14} в атмосфере в результате ядерных взрывов затрудняет исследование незначительных вариаций, обусловленных солнечной деятельностью, после 1955 года. Но древесные кольца, образованные до 1955 года, могут быть привлечены для подобных исследований. Так, например, в работе [309] приводится результат изучения содержания C^{14} в 11-ти образцах древесных колец, отно-

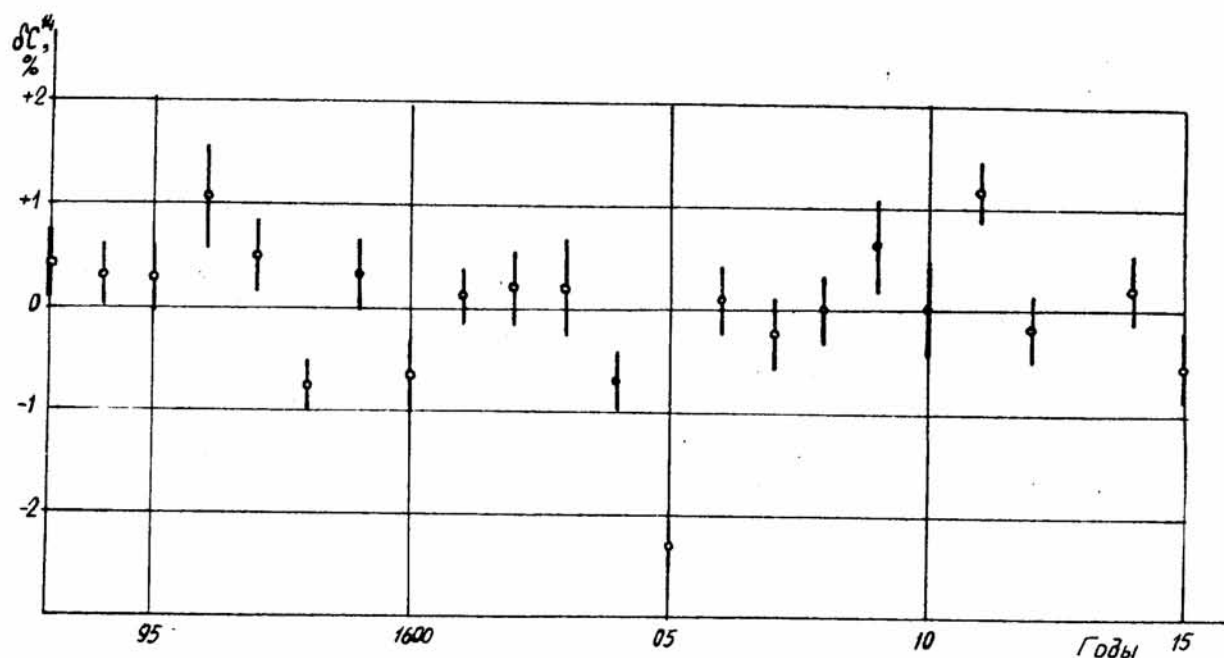


Рис. 45. Вариации радиоуглерода в годичных кольцах сосны за 1593-1615 годы

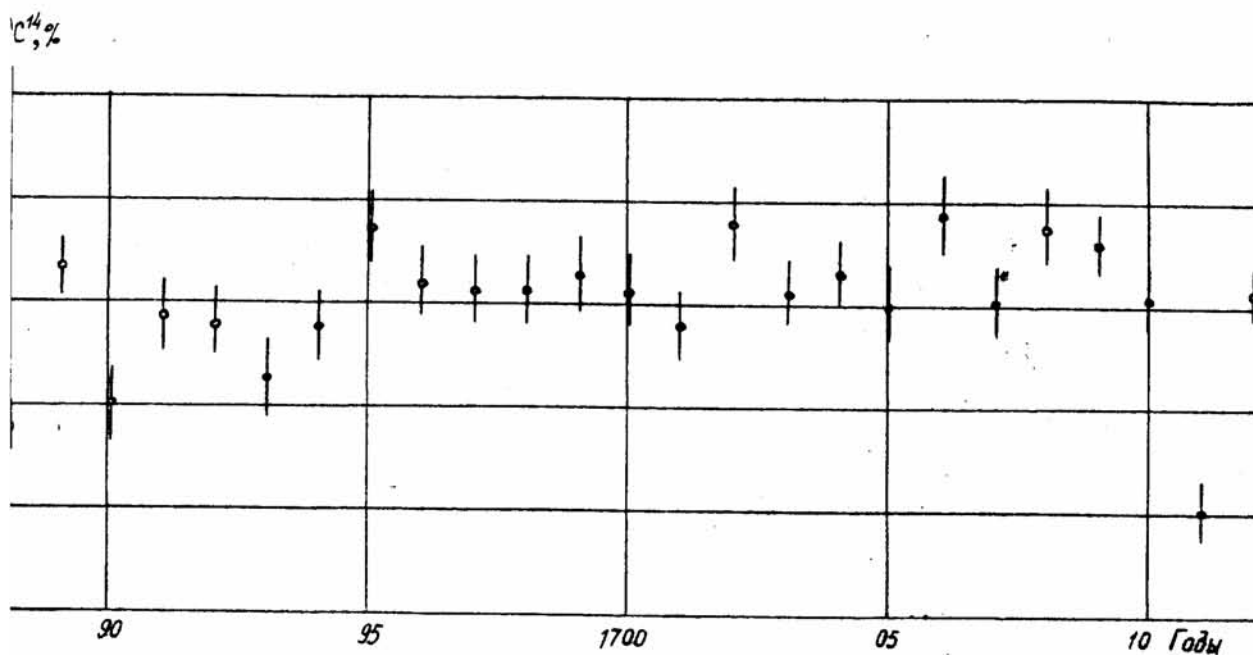
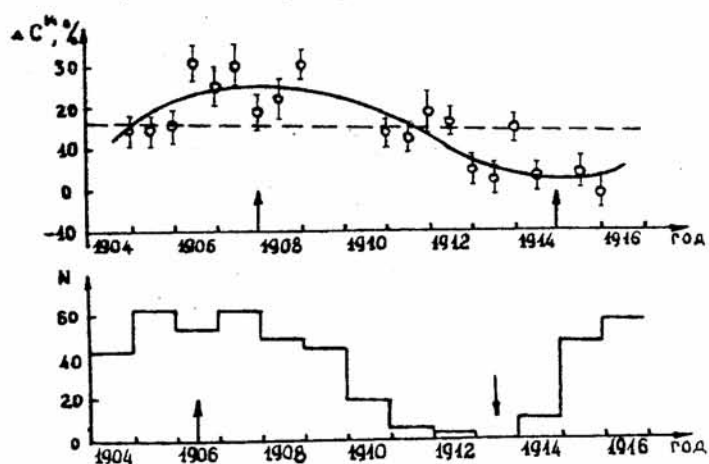


Рис. 46. Вариации радиоуглерода в годичных кольцах сосны за 1688-1712 годы

сящихся к интервалу 1894-1917 гг., и делается вывод, что не обнаружено существенных отклонений, обусловленных солнечной деятельностью. При более детальном исследовании (21 образец древесных колец в интервале 1904-1916 гг. с анализом как весенне-летней, так и осенне-зимней фракций кольца) была найдена [247, 310] положительная корреляция между числом солнечных пятен и изменениями C^{14} в атмосфере-

ре (рис. 47). Коэффициент корреляции составил 0,84 (с учетом задержки в изменении содержания C^{14} примерно на 1,5 года относительно изменения числа пятен на Солнце). Дальнейшие деталь-



ные исследования содержания радиоуглерода в атмосфере, а также процессов, происходящих в околоземном пространстве и на Земле, позволят точнее установить взаимосвязь между вариациями C^{14} в биосфере и деятельностью Солнца.

Рис. 47. Изменение содержания C^{14} в кольцах секвой и числа пятен на Солнце со временем. Стрелками отмечены максимум и минимум приведенных зависимостей.

в) 1955 - 1971 гг.

Испытание термоядерного оружия привело к значительному увеличению радиоуглерода в атмосфере. Многочисленные работы посвящены измерениям концентрации C^{14} в атмосфере, растительности, поверхностных водах морей и океанов.

В работе [311] приведены данные о концентрации C^{14} в приземном слое воздуха на ряде станций в северном полушарии. В 1963 г. отмечен максимум концентрации C^{14} в июле-августе в умеренных и средних широтах, при этом превышение содержания радиоуглерода над естественным уровнем достигло 102 % по сравнению с 42 % в январе 1963 г. В 1964 г. максимум концентрации C^{14} пришелся на июль-июль и был на несколько процентов ниже по сравнению с 1963 годом. Для тропических широт этого полушария концентрация C^{14} возросла с января по сентябрь 1963 г. с 40 % до 80 % над естественным уровнем и оставалась на таком уровне вплоть до апреля 1964 г.

В Тбилисском государственном университете на одноканальной транзисторной стабилизированной установке [242] измерялось содержание C^{14} в кольцах сосны, срубленной на возвышенности на расстоянии 40 км от города Каспи (Восточная Грузия). Дерево имело возраст 38 колец, диаметр ствола сосны - 40 см.

Большинство точек было измерено определенными интервалами времени, при этом скорость счета определялась в каждом интервале, а затем получали среднюю скорость счета. Содержание C^{14} в отдельных кольцах измерялось повторно.

Бензол для жидких сцинтилляторов производился по методике [111]. Объем кюветы составлял 27,25 см³. В случае получения меньшего количества бензола из кольца, образец разбавлялся фоновым бензолом.

Результаты измерений приведены на рис. 48. На рисунке также нанесены результаты измерений превышения радиоуглерода над уровнем до начала ядерных испытаний [312-314]. Сравнение данных показывает, что сдвиг максимума радиоуглерода в кольцах деревьев следует примерно через два года после повышения его концентрации в стратосфере (максимум 1964 года вызван серией термоядерных взрывов 1962 года).

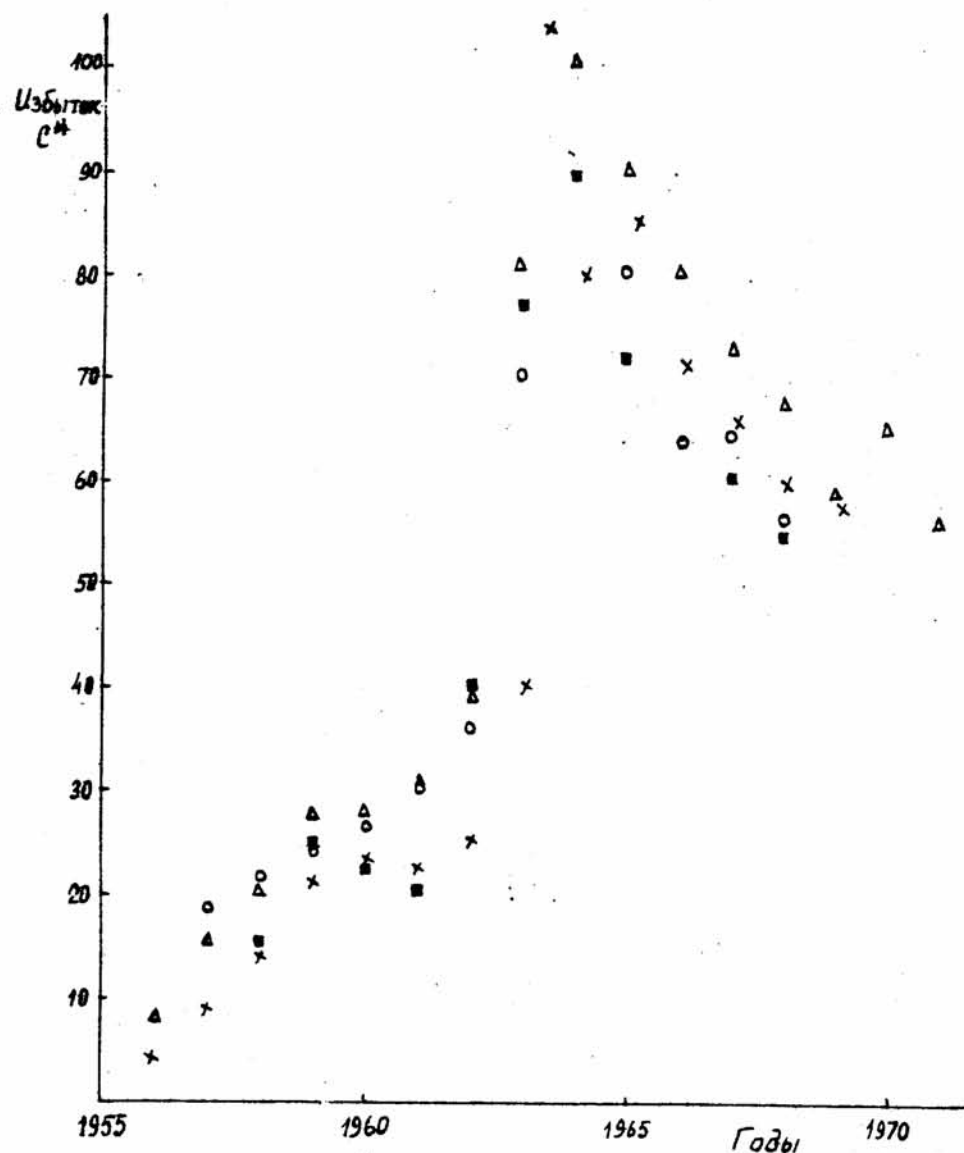


Рис. 48. Изменение содержания C^{14} с 1955 по 1971 гг. по данным измерений в годовых кольцах:
 о - результаты Тбилисского госуниверситета,
 ■ - Н.В. Колесников и др. [312]
 и измерений в тропосфере:
 Δ - А.П. Виноградов и др. [313], x - [314].

Литература

1. Б.П. Константинов, Г.Е. Кочаров, ДАН СССР, 165, 61, 1965.
2. Б.П. Константинов, Г.Е. Кочаров, Препринт ФТИ, № 064, 1967.
3. Труды Всесоюзного совещания по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод" под ред. Г.Е. Кочарова, В.А. Дергачева, Г.М. Мирианашвили, изд-во Тбилисского университета, Тбилиси, 1970 г.
4. Радиоуглерод (Материалы Всесоюзного совещания по проблеме "Вариации содержания радиоуглерода в атмосфере Земли и радиоуглеродное датирование", Вильнюс, 22-24 ноября 1971 г.) под ред. Г.Е. Кочарова, В.А. Дергачева, Т.Т. Битвинскаса, Вильнюс, 1971 г.
5. Материалы Всесоюзного совещания - научной конференции по вопросам дендрохронологии и дендроклиматологии под ред. Л.А. Кайрякштиса, Вильнюс, 1968 г.
6. A. Buffington, L.H. Smith, G. Smoot, 12th Intern. Conf. on Cosmic Rays, 16-25 August, Hobart, Tasmania, Australia, 1, 147, 1971.
7. B.G. Cartwright, M. Garcia - Munoz, S.A. Simpson, *ibid*, 1, 215, 1971.
8. M. Shapiro, R. Silberberg, C.H. Tsao, *ibid*, 1, 221, 1971.
9. W.R. Webber, S.V. Dangle, S.M. Kish, *ibid*, 1, 229, 1971.
10. В.Л. Гинзбург, Космические лучи у Земли и во Вселенной, "Наука", М., 1967.
11. G. Gloeckler, S.R. Sckopii, *Phys. Rev. Lett.*, 17, 203, 1966.
12. M.L. Goldstein, C.A. Fisk, R. Ramaty, *Phys. Rev. Lett.*, 25, 232, 1970.
13. M. Garcia - Munoz, G.M. Mason, S.A. Simpson 12th Intern. Conf. on Cosmic Rays, 16-25 August, 1971, Hobart, Tasmania, Australia, 1, 209, 1971.
14. S.F. Ormes, V.K. Balasubrahmanyan, M.S. Ryan, *ibid*, 1, 178, 1971.
15. R.E. Lingenfelter в сб.: Труды Международного семинара "Единообразие ускорения частиц до всех масштабах космоса", Ленинград, 16-18 августа 1972 г., Изд-во ФТИ АН СССР им А.Ф. Иоффе, Л., 1972.
16. А.Н. Чарахчян, Т.Н. Чарахчян, в сб.: Труды Междунар. семинара по изучению физики межпланетного пространства с помощью космических лучей, Л., 229, 1969.
17. S.S. Quenty, G.S. Wenk. *Philos. Mag.*, 7, 1457, 1962.
18. В.Л. Гинзбург, Л.В. Курносова, Л.А. Разоренов, М.И. Фрадкин. УФН, 32, 585, 1964.
19. Л.И. Дорман. Вариации космических лучей и исследование космоса, Изд-во АН СССР, М., 1963.
20. В.С. Мурзин, Л.И. Сарычева. Космические лучи и их взаимодействие, Атомиздат, М., 1968.
21. В.Н. Лавренчик, Глобальное выпадение продуктов ядерных взрывов, Атомиздат, М., 1965.
22. А.К. Лаврухина, Г.М. Колесов, Изотопы во Вселенной, Атомиздат, М., 1965.
23. Справочник по геофизике, "Наука", М., 1965.
24. Д.Л. Галстян, Г. Б. Еданов, М.И. Третьякова, ЖЭТФ, 51, 417, 1966.
25. *Handbuch der Physik*, X VI/2, 1967.
26. D. Lal, P.K. Malhorta, B. Peters, *S. Atmospher and Terrestr. Phys.*, 12, No 4, 306, 1956.
27. D. Lal, B. Peters. *Handbuch der Physik*, X VI/2, 551, 1967.
28. S.A. Korff. *Nuovo Cimento*, 8, 796, 1958.
29. B. Peters. *S. Atmospher. and Terrestr. Phys.*, 13, 351, 1959.
30. B.K. Soberman. *Phys. Rev.*, 102, 1399, 1956.
31. R.E. Lingenfelter, *Rev. of Geophys.* 1, 35, 1963.

32. W.H. Hess, H.W. Patterson, R. Wallace, E.L. Chupp, *Phys. Rev.* **116**, No 2, 445, 1959.
33. W.H. Hess, E.H. Canfield, R.E. Lingenfelter, *S. Geophys. Res.*, **66**, No 3, 665, 1961.
34. M. Yamashita, L.D. Stephens, H.W. Patterson, *S. Geophys. Res.*, **71**, 3817, 1966.
35. G. Brooke, A.W. Wolfendale. *Proc. Phys. Soc.*, **83**, 843, 1964.
36. F. Ashton, R. B. Coats. *J. Phys.* **11**, 169, 1968.
37. L.D. Hendrick, R. D. Edge. *Phys. Rev.*, **145**, 2023, 1966.
38. L.L. Newkirk. *S. Geophys. Res.*, **68**, No 7, 1825, 1963.
39. S. Miyake, K. Hinotani K. Nunogaki, *S. Phys. Soc. Japan*, **12**, 113, 1957.
40. Г.В. Горшков, В.А. Зябкин, Н.М. Лятковская, О.С. Цветков. *Естественный нейтронный фон атмосферы и земной коры*, Атомиздат, М., 1966.
41. G. Boella, G. Degli Antoni, C. Dilworth, G. Giannelli, E. Ricco, L. Scarsi, D. Shapiro. *Nuovo cimento*, **29**, 103, 1963.
42. G. Boella, G. Degli Antoni, C. Dilworth, M. Panetti, L. Scarsi, D.S. Intriligator, *J. Geophys. Res.*, **70**, 1019, 1965.
43. *Атлас нейтронных сечений*, Атомиздат, М., 1959.
44. S.A. Simpson. *Phys. Rev.*, **83**, 1175, 1951.
45. R.E. Lingenfelter, E.S. Flamm. *J. of Atmosph. Sci.*, **21**, 134, 1964.
46. R.E. Lingenfelter, E.S. Flamm, E.H. Canfield, S. Kellman, *J. Geophys. Res.*, **70**, No 17, 4087, 1965.
47. R.E. Lingenfelter in *Radiocarbon variation and absolute chronology*, New York, John Wiley and Sons, 1970.
48. S.E. Forbush, *Handbuch der Physik*, **49/1**, 159, 1966.
49. W.R. Webber. *Proc. Intern. Conf. Cosmic Rays, Calgary, Part A*, 146, 1967.
50. P. Meyer. *Ann. Rev. of Astronomy and Astrophysics*, **7**, 19 1969.
51. E.C. Anderson, W.F. Libby, *Phys. Rev.*, **81**, 64, 1951.
52. E.C. Anderson. *Ann. Rev. Nuclear Sci.*, **2**, 63, 1953.
53. И.П. Селинов. *Изотопы*, т. I, Наука, М., 1970.
54. W.F. Libby. *Phys. Rev.*, **69**, 671, 1946.
55. W.F. Libby, *Radiocarbon dating*, University of Chicago Press, Chicago, 1952.
56. W.F. Libby, S. Veinhouse, A.F. Reid, A.D. Kirshenbaum, A.V. Grosse, *Phys. Rev.*, **72**, 931, 1947.
57. H. Craig. *Tellus*, **9**, 1, 1957.
58. H.E. Suess. *Proc. Conf. radioactive dating and methods of low level counting*, p. 143, Vienna, 1967.
59. В.А. Дергачев, Г.Е. Кочаров, С.А. Румянцев. *Труды Всесоюзного совещания по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод"*, Изд-во Тбилисского университета, Тбилиси, II, 1970.
60. В.А. Дергачев, Г.Е. Кочаров, Х.П. Ванков, в сб.: *Радиоуглерод (Материалы Всесоюзного совещания по проблеме "Вариации содержания радиоуглерода в атмосфере Земли и радиоуглеродное датирование"*, Вильнюс, 22-24 ноября 1971 г.) Вильнюс, 23, 1971.
61. В.А. Дергачев, Г.Е. Кочаров. *Изв. АН СССР, серия физическая*, **36**, № II, 2312, 1972.
62. H. de Vries. *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc.*, **B 61**, 94, 1958.
63. D. Lal, V.S. Venkatesvaradan in *Radiocarbon variation and absolute chronology*, New York, John Wiley and Sons, 1970.
64. H.E. Suess. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **10**, 199, 1971.

65. P.E. Damon in Radiocarbon variation and absolute chronology, New York, John Wiley and Sons, 1970.
66. К.Я. Кондратьев, Г.А. Никольский, Изв. АН СССР, сер. физики атмосферы и океана, 6, № 3, 1970.
67. B. Eriksson, P. Welandar, Tellus, 8, 155, 1956.
68. Б.П. Константинов, Г.Е. Кочаров, К.К. Янкиявичус, Т.Т. Битвинскас, В.А. Дергачев. Вариации содержания Земли и дендрохронологические и дендроклиматологические исследования, Вильнюс, 1970.
69. Г.Е. Кочаров, В.А. Дергачев, Т.Т. Битвинскас. Выполнения работ по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод". Отчет ФТИ АН СССР, института ботаники АН Литовской ССР, 1972.
70. С.П. Бурлацкая. Геомагнетизм и аэрономия, 10, № 4, 694, 1970.
71. A. Cox. Science, 163, 3864, 1969.
72. W. Klaassner, E.P. Ney, I.R. Winkler, Nature, 178, 1226, 1956.
73. H.F. Suess in Radiocarbon variation and absolute chronology, New York, John Wiley and Sons., 1970.
74. E. Ralf, H. Michael, Radiocarbon, 12, No 2, 1970.
75. S.R. Heirtzler, G.O. Dackson, E.M. Hegron, W.C. Pitman, X. Le Pichon, S. Geophys. Res., 73, 2119, 1968.
76. Т.Т. Битвинскас. Динамика прироста сосновых насаждений Литовской ССР и возможности его прогноза. Автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. с.-х. наук, М., 1966.
77. Т.Т. Битвинскас. Материалы Всесоюз. совещания - научной конф. по вопросам дендрохронологии и дендроклиматологии (7-8 июля 1968 г.), 144, 1968.
78. Т.Т. Битвинскас, И.И. Капрантис. В сб.: Радиоуглерод. Вильнюс, 89, 1971.
79. B. Huber, W. Merz. "Germania", 40, 1, Halbband, 1962.
80. B. Huber, W. Merz. "Germania", 41, 1, Halbband, 1963.
81. A.V. Munaut. Agricultura, 14, Serie 2^e, 1966.
82. A.V. Munaut. Berichten van de Rijksdienst voor het Oudheidkundig Bodemonderzoek J. 12, 1967.
83. С.И. Аудицкас, Т.Т. Битвинскас. Труды всесоюзного совещания по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод", 31, 1970.
84. Т.Т. Битвинскас, С.И. Аудицкас. Труды всесоюзного совещания по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод", 33, 1970.
85. X.A. Арсланов. В сб.: Радиоуглерод, 205, Вильнюс, 1971.
86. E.A. Olson. The problem of sample contamination in radiocarbon dating. Dr. Dissert, Columbia, University, 1963.
87. D. Shulter, Jr., P.E. Damon. Am. Jour. Sci. Radiocarbon Suppl. 1, 59, 1959.
88. X.A. Арсланов, С.В. Бутанов, Н.В. Кийд. В кн.: Абсолютная геохронология четвертичного периода, из-во АН СССР, М., 1963.
89. H. Schultz, L.A. Currie, F.R. Matsch, W.W. Miller. Radiocarbon, 2, 342, 1963.
90. J.C. Vogel, H.T. Waterbalse. Radiocarbon, 2, 163, 1963.
91. P.E. Damon, C.V. Naumes, A. Long. Radiocarbon, 6, 91, 1964.
92. C.V. Naumes, Science, 151, No 3716, 1391, 1966.
93. A.G. Smith, G.W. Pearson, J.R. Pilcher. Radiocarbon, 12, No 1, 285, 1970.
94. M.A. Trautman. Radiocarbon, 2, 269, 1964.
95. H.H. Bartlett. Science, 114, No 2951, 55, 1951.
96. E.C. Anderson, H. Levi, Dan. Mat. Fys. Medd. 27, No 6, 1, 1952.
97. И.В. Турин. Органическое вещество почвы и его роль в плодородии. Изд-во "Наука", 1965.

98. М.М. Кононова. Проблемы почвенного гумуса и современные задачи его изучения, Изд-во АН СССР, М., 1951.
99. J.B. Chandler, R. Kinningham, D.S. Massey. *Radiocarbon*, 2, 56, 1963.
100. I.U. Alsson, S. Kilicci. *Radiocarbon*, 6, 291, 1964.
101. G. Kohl, H. Quitta. *Radiocarbon*, 6, 308, 1964.
102. Х.А. Арсланов, Л.И. Громова, Н.И. Полевая, Е.П. Руднев. *Геохимия*, № 2, 198, 1968.
103. E.A. Olson, W.S. Broecker. *N. Y. Acad. Sci. Trans.*, ser. II, 20, 593, 1955.
104. Х.А. Арсланов, Л.И. Громова. Труды Всесоюз. совещ. по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод", Тбилиси, 47, 1970.
105. М.М. Кононова. Органическое вещество почвы, М., 1963.
106. Х.А. Арсланов, Л.И. Громова. Труды Всесоюз. совещ. по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод", Тбилиси, 67, 1970.
107. R. Longvin. *Nature*, 230, No 5291, 241, 1971.
108. C.V. Hayes, *Science*, 161, No 3842, 687, 1968.
109. C.V. Hayes, D.C. Grey, A. Long. *Radiocarbon*, 13, No 1, 1, 1971.
110. В.М. Никитин. Химия древесины и целлюлозы, Гослесбуиздат, М., 1960.
111. Х.А. Арсланов. Труды Всесоюз. совещания по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод", Тбилиси, 37, 1970.
112. В.З. Понтович, Изв. АН СССР, сер. биол., № 5, 120, 1951.
113. Д.И. Сорокин. Журнал общей биологии, 22, № 4, 265, 1961.
114. W. Dusk, J.G. Fyles, W. Blake, Jr. *Radiocarbon*, 2, 24, 1965.
- 114a. E.A. Olson, W.S. Broecker. *Radiocarbon*, 3, 141, 1961.
115. M. Rubin, R.C. Zikins, E.G. Berry. *J. Geol.* 71, No 1, 1963.
116. H.C. Urey, H. Lowenstam, S. Epstein. *C.R. Me Kinney. Bull. geol. Soc. America.* 62, 339, 1951.
117. E.A.W. Haul, L.H. Stein, J.W.L. Villiers. *Nature*, 171, 619, 1953.
118. I.U. Olson. *Radiocarbon*, 2, 112, 1960.
119. I.U. Olsson, W. Blake, Jr. *Norsk geogr. Tids.* 18, H. 1-2, 1961-1962.
120. C.L. Hubbs, G.S. Bien, H.E. Suess. *Radiocarbon*, 2, 66, 1965.
121. I.U. Olsson, S.El. gammel, I. gosku. *Radiocarbon*, 11, No 2, 515, 1969.
122. W.S. Broecker, P.C. Orr. *Bull. Geol. Soc. America*, 69, No 8, 100., 1958.
123. G.A. Rusrak, A.L. Bowman, H.G. Ostlund. *Radiocarbon*, 6, 208, 1965.
124. D.B. Ericson, W.S. Broecker, J.L. Kulp., G. Wollin. *Science*, 124, No 321, 1956.
125. R. Berger, W.F. Libby. *Radiocarbon*, 8, 467, 1966.
126. H. Erlenkuser, H. Willkomm. *Radiocarbon*, 13, No 2, 325, 1971.
127. F.N. Hayes, D.L. Williams, B. Rogers. *Phys. Rev.*, 92, No 2, 512, 1953.
128. J.R. Arnold. *Science*, 119, No 3083, 155, 1954.
129. И.Е. Старик, Х.А. Арсланов, А.П. Марков. *Радиохимия*, 2, вып. 2, 1960.
130. M.A. Tamers, J.J. Stipp, J. Collier. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 24, 266, 1961.
131. И.Е. Старик, Х.А. Арсланов, И.Р. Кленер. *Радиохимия*, 5, вып. 2, 198, 1963.
132. J.E. Noakes, A.S. Isbell, W.D. Hood. *geochim. et cosmochim. Acta*, 27, 797, 1963.
133. F.N. Hayes, B.S. Rogers, P.S. Sanders, *Nucleonics*, 13, No 1, 46, 1955.
134. A.W. Pringle, W. Turchinets, B.H. Funt. *Rev. Sci. Instrum.* 26, No 9, 859, 1955.
135. R.W. Pringle, W. Turchinets, B.H. Funt, S.S. Danyluk. *Science*, 125, No 3237, 1957.

- I36. J.R. Arnold. *Science*, 119, No 3083, 155, 1954.
- I37. C. Leger, G. Delibrias, L. Pichat, C. Baret in book ed. C. Bell, 196.
- I38. А. Лийва, Э. Ильвес. Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат. и техн. наук, № 4, 272, 1962.
- I39. F.N. Hayes, D.L. Williams, B. Rogers. *Phys. Rev.* 92, No 2, 512, 1953.
- I40. F.N. Hayes, E. Hansbury, V.N. Kerr, D.L. Williams. *Zeitschrift für Physik*, 158, No 3, 374, 1960.
- I41. И.Е. Старик, Х.А. Арсланов, Г.В. Сухов. К вопросу об увеличении концентрации C^{14} в атмосфере. Ротопринт, АН СССР, М., 1960.
- I42. И.Е. Старик, В.П. Шамоу, Х.А. Арсланов, А.П. Жарков, Г.М. Мурашов. *Радио-химия*, 43, вып. I, IOI, 1961.
- I43. А.Б. Кучкарев, Е.С. Кондратенко. Докл. АН Узб. ССР, № IO, 2I, 1965.
- I44. И.Е. Старик, Х.А. Арсланов. Докл. АН СССР, 138, № I, 1961.
- I45. И.Е. Старик, А.П. Жарков. Докл. АН СССР, 136, № I, 1961.
- I46. И.Е. Старик, С.И. Руденко, В.В. Арсланов, С.В. Бутото, В.М. Дрожин, Е.М. Романова. Жидкие сцинтилляторы для радиоуглеродного датирования в археологии. В кн.: "Радиоизотопы в физических науках и индустрии", т. I, Вена, 9I, 1962.
- I47. В.В. Чердынцев, В.А. Алексеев, Н.В. Кинд, В.С. Форова, Л.Л. Сулерцицкий. *Геохимия*, вып. 4, 1964.
- I48. B.W. Audric, J.V.P. Logg. *Journ. Sci. Instr.* 30, N 12, 467, 1953.
- I49. J.L. Kulp. *Advances in Geophysics* 2, 179, 1955.
- I50. H. Barker. *Nature*, 172, No 4379, 631, 1953.
- I51. H.E. Suess. *Science*, 120, No 3105, 5, 1954.
- I52. H.E. Suess. *Journ. Geophys. Res.*, 70, No 23, 5937, 1965.
- I53. А.П. Виноградов, А.Л. Левирц, Э.И. Лобкина, Н.Г. Маркова, Л.Г. Мартищенко. Определение абсолютного возраста по C^{14} при помощи пропорционального счетчика. Изд. АН СССР, М., 1961.
- I54. G. Kohl, H.M. Muller. *Radiocarbon*, 11, No 2, 271, 1969.
- I55. J.E. Noanes, S.M. Kim, J.J. Stipp. *Proceed. 6th Intern. conf. C^{14} and H^3 Dating*, Pullman, 1965.
- I56. M.A. Tamers. *Acta scientifica venezolana*, 16, No 5, 156, 1965.
- I57. H.A. Polach, S.S. Stipp. *Appl. Radiation and Isotopes*, 18, No 6, 359, 1967.
- I58. Х.А. Арсланов, Н.И. Тертычный. Труды Всесоюз. совещ. по проб. "Астрофизические явления и радиоуглерод", Тбилиси, 55, 1969.
- I59. C.L. Hubbst, J.S. Bien. *Radiocarbon*, 9, 261, 1967.
- I60. Hiromi Kobayaski, Yasuko Matsin, Hisoshi Suzuki, *Radiocarbon*. 13, No 1, 97, 1971.
- I61. X.B. Протопопов, С.В. Бутото. *Советская археология*, 1964.
- I62. Я.М. Пуннинг, А. Лийва, Э. Ильвес. Изв. АН ЭССР, № 2, 2II, 1966.
- I63. M.A. Geyh. *Intern. Journ. Appl. Radiation and Isotopes*, 20, No 6, 463, 1969.
- I64. В.А. Алексеев, С.Н. Виноградова, Э.М. Галимов, А.К. Лаврухина, Л.Л. Сулерцицкий, В.С. Форова. В сб.: Радиоуглерод, Вильнюс, 183, 1971.
- I65. M.A. Tamers. *Radiocarbon*, 11, No 2, 396, 1969.
- I66. О.П. Парунин, И.В. Громова. В сб.: Радиоуглерод, Вильнюс, 185, 1971.
- I67. M.A. Tamers. *Science*, 132, No 3428, 668, 1960.
- I68. W. Berre, W. Schwesckendick. *Ann. Chem.*, 569, No 1-2, S. 104, 1948.
- I69. И.Е. Старик, Х.А. Арсланов, Докл. АН СССР, 138, № I, IO2, 1961.
- I70. И.Е. Старик, А.П. Жарков, Докл. АН СССР, 136, № I, 203, 1961.

- I71. H.C. Weiss, J. Shapiro. Journ. Am. Chem. Soc., 80, No 13, 3195, 1958.
- I72. J.B. Chandler, R. Rinningham, D.S. Massey. Radiocarbon, 2, 56, 1963.
- I73. E.F. Lutz. Journ. Am. Chem. Soc. 83, N 5, 2551, 1961.
- I74. B. Franzus, P.J. Canterino, R. A. Wickliffe. Journ. Am. Chem. Soc., 81, No 6, 1959.
- I75. F.W. Hoover, O.W. Nebster, C.T. Handy. Journ. Organ. Chem. 26, No 7, 1961.
- I76. В.О. Рейксфельд, К.Л. Маловецкий. Журнал орган. химии, 32, 1962.
- I77. X.A. Арсланов. В сб.: Бюллетень Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций, вып. 8, 154, 1967.
- I78. Takaski Miki, Yoshikaru Yasni, Hideo Yajima, Jiro Matsushima. To Nippon synthetic Chemical Industry Co. Japan, 1484, mart 5, 1958.
- I79. Г.М. Панченков, Ч.С. Коррнев, Изв. Вузов, нефть и газ, № II, 71, 1960.
- I80. Ч.С. Коррнев, Г.М. Панченков, С.В. Альтшулер, Изв. Туркм. ССР, сер. физ.-техн., химич. и геолог. наук, № 3, 33, 1960.
- I81. X.A. Арсланов, Л.И. Громова. Авт. свид. № 225870, Бюлл. изобр. № 28, 1968.
- I82. X.A. Арсланов, Л.И. Громова. Кинетика и катализ, 10, № 4, 813, 1968.
- I83. X.A. Арсланов, Л.И. Громова. Докл. АН СССР, 183, № 4, 881, 1968.
- I84. H. Pineas, W. Haag, Journ. Amer. Chem. Soc. 82, 2471, 1960.
- I85. А.М. Рубинштейн, К.И. Словенская, В.М. Акимов, Н.А. Прибыткова, Л.Д. Крета-лова. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 31, 1960.
- I86. Сб.: Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Под ред. П. Эммета, Гостоптехиздат, 389, 1959.
- I87. Von F. Pletig, H.W. Scharpenseel. Atompraxis, H. 2, S. 95, 1966.
- I88. F.N. Hayes, in Liquid Scitillation Counting, p. 261, Pergamon Press, 1958.
- I89. H. de Vries, G.W. Barendsen. Physica, 19, No 10, 987, 1953.
- I90. G.J. Ferguson, Nucleonics, 13, No 1, 18, 1955.
- I91. H.B. Brannon, M.S. Taggart, Jr. M. Williams, Rev. Sci. Inst., 26, No 3, 269, 1955.
- I92. H.G. Ostlund. Arkiv for kemi. 12, No 6, 69, 1957.
- I93. R. Nydal. Proceed 6th Intern. conf. C¹⁴ and H³ Dating, 1, Pullman, 1965.
- I94. H. Willkomm, H. Erlenkenser. Radiocarbon, V. 8, p. 235, 1965.
- I95. J.A. Lowdan, J.M. Robertson, W. Blake. Jr. Radiocarbon, 13, No 2, 255, 1971.
- I96. O. Rahmouni, C. Roussillot, F. Armanet. Radiocarbon, 12, No 2, 353, 1970.
- I97. R. Coppens, G.L. Durand, B. Gullenp. Radiocarbon, 10, No 1, 119, 1968.
- I98. W.J. Dyck, J.G. Tules. Radiocarbon, 4, 1962.
- I99. J. Olsson. Arkiv. for Fysik, 13, Na 3, 37, 1957.
200. J.A. Lowdon, R. Wilmeth, W. Blake, Jr. Radiocarbon, 11, No 1, 22, 1969.
201. W.R. Switsur, M.A. Hall, R.G. West. Radiocarbon, 12, No 2, 590, 1970.
202. J.A. Lowdon, W. Blake, Jr. Radiocarbon, 12, No 1, 46, 19707
203. J.C. Vogel, H.T. Waterbalk. Radiocarbon, 9, 107, 1967.
204. H. Willkomm, H. Erlenkeuser. Radiocarbon, 12, No 2, 526, 1970.
205. G. Delibrias, M.T. Greiller, J. Labeyrie. Radiocarbon, 6, 233, 1964.
206. T.A. Rafter. New. Zeal. Journ. Sci, 8, No 4, 452, 1965.
207. H. de Vries. Appl. Sci. Research, B. 6, 461, 1957.
208. R.A. Sharp, J.G. Ellis. Proceed 6th Intern. Conf. C¹⁴ and H³ Dating p. 17, Putlman 1965.
209. C. Gfeller, H. Oeschger. Radiocarbon, 5, 305, 1963.
210. M.A. Geyh, H. Schnecloth. Radiocarbon, 6, 251, 1964.

211. D.P. Argawal, S. Kusumgar. Radiocarbon, 8, 442, 1965.
212. H. Barker, J. Mackey. Radiocarbon, 10, No 1, 1, 1968.
213. A.E. Bainbridge, P. Sandowal, H.E. Suess. Science, 134, No 3478, 552, 1961.
214. W. Diethorn. U.S. Atomic Energy Rept. No 40-6628, X1, P. 146, 1955.
215. W.B. Durke, W.G. Meinschein. Rev. Sci. Inst., 26, 1137, 1956.
216. A.W. Fairhall, W.R. Schell, Y. Takashima. Rev. Sci. Inst., 32, 323, 1961.
217. A. Long. Proceed. 6th Intern. Conf. C¹⁴ and H³ Dating, p. 37, Pullman, 1965.
218. E.A. Olson, W. Nickolof. Proceed 6th Intern. Conf. C¹⁴ and H³ Dating, 41, 1965.
219. R.W. Budolemeier, A.Y. Young. A.W. Fairgall, J.A. Young. Rev. Sci. Inst. 41, No 5, 652, 1970.
220. D.P. Agrowal, S.K. Gupta, S. Rusumgar. Radiocarbon, 13, No 2, 442, 1971.
221. H. Oeschger, T. Riesen. Radiocarbon, v. 7, p. 1, 1965.
222. H. Felber. Radiocarbon, 12, No 1, 298, 1970.
223. J.S. Anard, D. Lal. Nature, 201, No 4921, 37, 1964.
224. M.A. Geyh. Proceed. 6th Intern. Conf. C¹⁴ and H³ Dating, 29, Pullman, 1965.
225. А.П. Виноградов, А.Л. Левирц, Э.И. Лобкина, Геохимия, вып. 17, 1147, 1968.
226. H. Buttler, K. Farsine, H.D. Wohlfahrt. Nucl. Inst. and Methods, 37, No 2, 288, 1965.
227. H. Barker, R. Burleigh, N. Мескх. Radiocarbon, 13, No 2, 157, 1971.
228. S. Carmi, Y. Neter, R.S. Rehovet. Radiocarbon, 13, No 2, 442, 1971.
229. X.A. Арсланов. Радиоуглерод, Вильнюс, 175, 1971.
230. I. Karlen, I.U. Olsson, P. Kallberg. S. Kilicci. Arkiv Geophysik, 4, 465, 1964.
231. Ф.Н. Хейес, Э.К. Андерсон, Л.К. Арнольд. В сб. "Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии" (Женева, 1955), М., 14, 709, 1956.
232. Л.Т. Линесман. Бюллетень Моск. о-ва испытателей природы, отд. биологии, LXX 6), 1965.
233. Z. Jaworowski. Nucleonika, 8, 618, 1963.
234. И.Е. Старик. Ядерная геохронология. Изд-во АН СССР, М.-Л., 1961.
235. В.О. Вяземский, И.И. Ломоносов, А.Н. Писаревский, X.B. Протопопов, В.А. Рулин, Е.Л. Тетерин. Спинтилляционный метод в радиометрии. Госатомиздат, М., 1961.
236. Ф.С. Завельский. В сб.: Бюлл. Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций, вып. 8, "Наука", М., 150, 1967.
237. Ф.С. Завельский. ПТЭ, I, 230, 1969.
238. А. Лийва, Э. Реало. В сб.: Радиоуглерод, Вильнюс, 155, 1971.
239. В.В. Костюкевич, М.Н. Белова, И.Е. Иванов. В сб.: Радиоуглерод, Вильнюс, 121, 1971.
240. Р.Я. Мецхваришвили, В.А. Лергачев, О.Е. Майсурадзе, Ц.У. Капанадзе. В сб.: Радиоуглерод, Вильнюс, 129, 1971.
241. А.А. Семенов, Тр. Всесоюзного совещания по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод", Тбилиси, 75, 1970.
242. Р.Я. Мецхваришвили, В.А. Лергачев, О.Е. Майсурадзе. В сб.: Радиоуглерод, 131, 1971.

243. А.А. Семенцов. В сб.: Радиоуглерод, Вильнюс, 155, 1971.
244. В.С. Векслер, Б.Д. Путанс, А.С. Савваитов. В сб.: Радиоуглерод, Вильнюс, 125, 1971.
245. В.А. Алексеев. В сб.: Бюлл. Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций, вып. 8, "Наука", М., 140, 1967.
246. В.А. Алексеев, З.К. Мильникова. Тр. Всесоюзного совещания по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод", Тбилиси, 107, 1970.
247. В.А. Алексеев, А.К. Лаврухина, З.К. Мильникова, И.В. Смирнов, Л.Д. Сулержицкий. В сб.: Радиоуглерод, Вильнюс, 45, 1971.
248. Ф.С. Завельский, ПТЗ, № 4, 69, 1968.
249. Э.О. Ильвес. В сб.: Радиоуглерод, Вильнюс, 181, 1971.
250. А.А. Семенцов, Е.Н. Гаманова, Н.С. Маланова, Г.С. Свеженцев, В сб.: Радиоуглерод, Вильнюс, 49, 1971.
251. Э. Ильвес, Я.М. Пуннинг, А. Лийва. Изв. АН ЭССР, сер. биол., 18, № 4, 417, 1969.
252. K.R. Jang. Radiocarbon, 12, 2, 359, 1970.
253. К.С. Шулия, Ю.Е. Банис, Ю.В. Гальчене, З.А. Кибилда. В сб.: Радиоуглерод, Вильнюс, 117, 1971.
254. M.A. Tamers. Radiocarbon, 12, 2, 509, 1970.
255. C. Leger, M.A. Tamers. Int. J. Appl. and Isotopes, 14, 65, 1963.
256. H.W. Scharpenseel, F. Pietig, M.A. Tamers. Radiocarbon, 10, 8, 1968.
257. В.А. Алексеев, И.В. Смирнов. В сб.: Радиоуглерод, Вильнюс, 143, 1971.
258. L.L. McDowell, M.E. Ryan. Radiocarbon, 2, 174, 1965.
259. H. Barker, R. Burleigh, N. Meeks. Radiocarbon, 11, 2, 278, 1969.
260. J.E. Noakes, S.M. Kim, F. Fischer. Radiocarbon, 10, 2, 346, 1968.
261. Я.-М. Пуннинг, Э. Ильвес, А. Лийва. Изв. АН ЭССР, сер. биол., 16, № 4, 408, 1967.
262. S.J. Kowalski. Radiocarbon, 2, 200, 1965.
263. А. Лийва, Я.-М. Пуннинг, Э. Ильвес, З. Реало. Тр. Всесоюзного совещания по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод" (Тбилиси, 25-27 ноября 1969 г.), Изд-во Тбилисского университета, Тбилиси, 97, 1970.
264. Э.В. Стариков. Тр. Всес. совещания по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод", (Тбилиси, 25-27 ноября 1969 г.), Тбилиси, 133, 1970.
265. J.J. Stipp, G.A. Knauer, H.G. Goodall. Radiocarbon, 8, 46, 1966.
266. J.J. Stipp, E.M. Davis, J.E. Noakes, T.E. Hoover. Radiocarbon, 4, 43, 1952.
267. Ф.С. Завельский. ДАН, 180, 1189, 1968.
268. I.R. Arnold. Carbon-14 age method: chapter in nuclear Geology, edited by H. Paul, I. Wiley and Sons, New York, 444, 1954.
269. E.A. Olson. The problem of sample contamination in radiocarbon dating. - Columbia, University, Junnary, 1963.
270. А.Г. Бетехин, А.К. Болдырев. Курс минералогии. ОНТИ, НКТП, Л.-М., 1936.
271. С.Н. Тюрменов. Торфяные месторождения. Госгеолгиздаст, М.-Л., 1940.
272. A. Haring, A.E. De-Vries, H. De-Vries. Science, 128, 3322, 472, 1958.
273. А.П. Виноградов. Вестник АН СССР, № 5, 33, 1954.
274. W.W. Miller, S.C. Brown, Rev. Scien. Instr., 18, 496, 1947.
275. H.R. Crane, J.B. Griffin. Radiocarbon, Vol. 12, No 1, 161-180, 1970.
276. H. Vries, Y.W. Barendsen, Physica, 18, 652, 1952.
277. H. Vries, Y.W. Barendsen, Physica, 19, 987, 1953.
278. С. Корф. Счетчики электронов и ядерных частиц. М., изд. ин. лит., 1947.
279. В. Векслер, Л. Грошев, Б. Исаев. "Ионизационные методы исследования излуче-

- ний", Гостехиздат, 1949.
280. Э. Филлер, Г. Нейерт. "Счетчики излучений". Гос. изд. лит. в обл. атомной науки и техники. М., 1961.
 281. А.П. Виноградов, А.Л. Девирц, Э.И. Добкина, Н.Г. Маркова. Геохимия, № 10, 1171-1178, 1969.
 282. А.Л. Девирц, Э.И. Добкина, Н.Г. Маркова. В кн.: Палеогеография и хронология верхнего плейстоцена и голоцена по данным радиоуглеродного метода. Изд. "Наука", М., 1965.
 283. А.Л. Девирц, Э.И. Добкина, Н.И. Прокофьева, Л.Р. Серебрянный. Геохимия, № 6, 1972.
 284. А.Л. Девирц, Л.Л. Камбаров, О.П. Соборнов. "Радиоактивность материалов в устройствах для счета природного C^{14} ". В трудах Всесоюзного совещания по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод", Тбилиси, 117, 1970.
 285. H. Oeschger in Methods of low level counting, Symposium on Radioactive dating, Sm-33/32, Athens, 19-23, November, 1962.
 286. M. Yegh. Aufbau einer C^{14} -messanlage zur datierung von problem mit altern grosser als 60.000 Jahren ohne anreicherung und die mit dieser aufgabe verbundenen probleme, Dissertation, 1966.
 287. H.R. Brannon, M.S.M. Taggart, M. Williams, Rev. Sci. Instr., 26, 269, 1955.
 288. M.A. Tamers, F.J. Pearson. Nature, 205, No 4977, 1205, 1965.
 289. Г. Крейт. В кн.: Изотопы в геологии. Изд-во ИЛ, М., 1954.
 290. Э.М. Галимов. Геохимия стабильных изотопов углерода. Изд-во "Недра", М., 1968.
 291. H. Craig. Geochimica et cosmochimica acta, 12, No 1/2, 133, 1957.
 292. А.П. Виноградов. Известия АН СССР, сер. геологическая, 3, 3, 1954.
 293. К. Ранкама. Изотопы в геологии. Изд-во ИЛ, М., 1956.
 294. A. Polanski. Geochemia izotopow. Wydawnictwa geologiczne, Warszawa, 1961.
 295. А.П. Виноградов. Известия АН СССР, сер. геологическая, 1, 7, 1966.
 296. Ф.А. Алексеев, В.С. Лебедев, Т.А. Крылова, В.М. Овсяников, А.В. Грачев. Изотопный состав углерода природных углеводородов и некоторые вопросы их генезиса. Всесоюзный научно-исследовательский институт ядерной геофизики и геохимии (ВНИИЯГ), М., 1967.
 297. H. Craig. Tellus, 9, No 1, I, 1957.
 298. W.S. Broecker, E.A. Olson. Radiocarbon supplement, 1, III, 1959.
 299. W.S. Broecker, E.A. Olson. Radiocarbon, 3, 176, 1961.
 300. C.V. Haynes, Jr., P.E. Damon, D.C. Grey. Arizona radiocarbon dates VI. - Radiocarbon, 8, I, 1966.
 301. M. Stuiver, H.E. Suess. Radiocarbon, 8, 534, 1966.
 302. E.K. Ralph, H.N. Michael, J. Gruninger. Radiocarbon, 2, 179, 1965.
 303. F. Rainey, E.K. Ralph. Science, v. 153, 1481, 1966.
 304. C. Renfrew. Scientific American, 225, No 463, 1971.
 305. I.L. Kulp, H.L. Volchok. Phys. Rev., 90, No 4, 713, 1953.
 306. В.И. Гольянский, А.В. Купченко, М.И. Подгорецкий. Статистика отсчетов при регистрации ядерных частиц, Физматгиз, М., 1959.
 307. А. Уорсинг, Дж. Гейфнер. Методы обработки экспериментальных данных, ИЛ, М., 179, 327, 1953.
 308. Н.В. Смирнов, И.В. Дунин-Барковский. Краткий курс математической статистики для технических приложений. Физматгиз, М., 1969.
 309. I.C. Legman, W.G. Mook, I.C. Vogel, Nature, 216, 990, 1967.
 310. А.К. Лаврухина, В.А. Алексеев, Э.М. Галимов, Л.Д. Сулержицкий. ДАН СССР, 1972 (в печати).

311. R. Nydal, K. Løvseth, *Nature*, 206, No 4988, 1029, 1965.
312. Н.В. Колесников, И.А. Горшкова, О.Ф. Бирюлин. В сб.: Труды Всесоюзного съезда по проблеме "Астрофизические явления и радиоуглерод", изд. Тбилисского университета, Тбилиси, 27, 1970.
313. А.П. Виноградов, А.Л. Левирц, Э.И. Дюкина. В сб.: Радиоуглерод, Вильнюс, 39, 1971.
314. R. Nydal, K. Løvseth, *Geophys. Res.*, 75, No 12, 2271, 1970.