

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА СУБФОССИЛЬНЫХ КОСТЕЙ РАДИОУГЛЕРОДНЫМ МЕТОДОМ

Э. ИЛЬВЕС, А. ЛИИВА

Вопрос о пригодности субфоссильных костей как материала, позволяющего определять абсолютный возраст радиоуглеродным методом, неоднократно затрагивался в специальных статьях (Libby, 1955; Crane, 1956; Müppich, 1957; Olson, Broecker, 1958), но до сих пор, к сожалению, мало изучен. Это обусловлено тем, что по сравнению с такими материалами как древесный уголь, древесина и торф, субфоссильные кости считаются менее надежным материалом для датирования по C^{14} (Libby, 1955).

При археологических раскопках неолитических и мезолитических поселений Прибалтики собрано, наряду с богатым археологическим материалом (Яните, 1954), большое количество субфоссильных костей, являющихся в некоторых случаях единственным сохранившимся органическим материалом. При решении ряда палеозоологических проблем (в частности при изучении формирования позднелайстоценовой и голоценовой териофауны, динамики ареалов и микроэволюции видов млекопитающих и др.) датирование костного материала по C^{14} становится неизбежным (Paaver, 1961; Паавер, 1961). Особенно большое значение имеет радиоуглеродный метод при изучении териофауны Прибалтики как бывшей ледниковой области.

Основными факторами, уменьшающими достоверность возрастных дат, полученных по субфоссильным костям, являются следующие:

1) малое содержание углерода в субфоссильных костях, причем основное количество углерода связано в неорганической форме (карбонаты);

2) известковая фракция костей имеет тенденцию к обмену углерода, содержащегося в их карбонатной структуре, на углерод CO_2 почв и омывающих грунтовых вод. Таким образом, главным источником возможных ошибок при датировании костного материала по C^{14} является известковая фракция костей.

Реакции изотопного обмена ковалентно связанных органических молекул изучены пока мало, но можно предполагать, что органическая фракция углерода костей не склонна вступать в реакцию обмена (Старик, 1961). Под органической фракцией или остаточным углеродом костного материала подразумевают в основном белковые вещества (фибрилярные протеины), которые после растворения карбонатов в кислоте, остаются в осадке (Boigne, 1956; Старик, 1961).

Лабораторные исследования, проведенные в Геофизической лаборатории Вашингтонского института Карнеги, показывают, что аминокислоты (аланин, глицин, лейцин, валин, глутаминовая кислота), входящие в

органическую фракцию субфоссильных костей, относятся к числу тех соединений, которые считаются наиболее устойчивыми (Абельсон, 1961). Исходя из вышеприведенных соображений, при определении абсолютного возраста костного материала радиоуглеродным методом обычно применяют органическую фракцию.

Согласно методике, используемой Крейном (Crape, 1955), размельченный на маленькие кусочки костный образец накаливают (для обугливания органических компонентов образца) в закрытом железном сосуде до бледно-красного цвета. Обугленный образец обрабатывают разбавленной соляной кислотой, промывают и высушивают.

Мей (May, 1955) предложил для изоляции органического углерода из костных образцов следующую методику. Механически очищенный образец размельчают до 4 меш, помещают в кварцевую трубку и обугливают в токе азота при помощи электропечи. Максимальная температура обугливания — 650°C . Затем, не прекращая продувания азота, кварцевую трубку с обугленным образцом вынимают из печи и охлаждают при комнатной температуре. Охлажденный образец переносят в коническую колбу и обрабатывают 6 н. соляной кислотой для разложения карбонатов. Суспензию углерода отделяют от большинства минерального остатка (силикаты) декантацией и центрифугированием. Далее силикатный остаток обрабатывают фтористоводородной кислотой, промывают несколько раз 3 н. соляной кислотой, отделяя углерод после каждого промывания центрифугированием и высушивают при 105° . По мнению автора обработка фтористоводородной кислотой не обязательна, но позволяет получить препарат углерода без силикатных примесей.

Рафтером (Rafter, 1955) описана методика для выделения двуокиси углерода из обожженных костей. В реакционный сосуд наливают нужное количество соляной кислоты (1:1) и добавляют, при непрерывном перемешивании реакционной смеси, тонкой струей размельченный порошкообразный образец. Остаточный углерод выделяют путем фильтрования, обрабатывают вторично кислотой, высушивают при 400° и сжигают до двуокиси углерода обычным способом. Для одного определения необходимо обрабатывать 800—1000 г размельченной кости.

Интересной, но по нашему мнению трудоемкой, является методика выделения органического углерода из костного материала в виде желатина (Sinex, Faris, 1959). Желатин не подвергается изотопному обмену, что гарантирует точность радиоуглеродных датировок. Выход желатина из костного образца возрастом в 12000 лет составляет 2,5%.

Ниже приводится методика обработки субфоссильных костей, выработанная в геобихимической лаборатории Института зоологии и ботаники АН Эстонской ССР для радиоуглеродных определений.

Подлежащий обработке костный образец (по возможности компактный материал) раскалывают и тщательно очищают поверхности полученных фрагментов от посторонних примесей. Затем кость размельчают на кусочки (размером примерно $5 \times 5 \times 10$ мм) и подвергают сухой перегонке* (рис. 1). Для этого размельченный образец помещают в кварцевую пробирку, подключают установку к водоструйному насосу и поднимают медленно температуру печи до 650° . В процессе сухой перегонки из образца выделяется вода, незначительное количество дегтя и газ.

По окончании выделения газа закрывают кран (5), выключают печь и отключают систему от водоструйного насоса. Затем присоединяют к системе резервуар с азотом, открывают кран (5) и охлаждают образец

* Масс-спектрометрические измерения показывают, что при сухой перегонке изотопное фракционирование не происходит (Rafter, 1955).

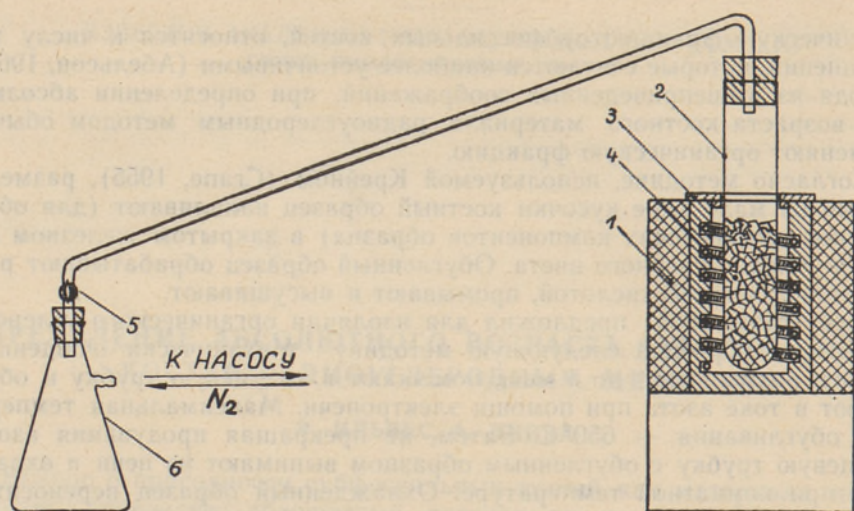


Рис. 1. Установка для сухой перегонки: 1 — тигельная печь (ТГ-1Б); 2 — пробирка из кварца; 3 — асбестовый экран; 4 — образец; 5 — кран; 6 — колба Бунзена.

до комнатной температуры. Для разрушения карбонатов обугленный образец переносят в 2-литровый термостойкий стакан и приливают при перемешивании соляной кислоты (1:1). В результате кислотной обработки структура обугленной кости разрушается, а углерод образца, находящийся в органической форме, осаждается. Особое внимание следует уделить полному разложению карбонатной фракции, так как в противном случае при последующем сжигании образца может произойти термическая диссоциация оставшихся в образце карбонатов. Обработанный вышеуказанным способом образец промывают несколько раз дистиллированной водой, сливая промывные воды с осевшегося образца при помощи сифона. Затем образец переносят в широкую фарфоровую чашу, высушивают при 200° и сжигают в токе кислорода до двуокиси углерода. Из полученной двуокиси углерода синтезируют метиловый спирт (Лийва, Ильвес, 1962), активность которого измеряют при помощи одноканального сцинтилляционного счетчика (Лийва, 1961).

До настоящего времени в лаборатории датировано двенадцать костных образцов, в возрасте в пределах от современного до 10 000 лет. При обработке указанного материала, приняв в основу вес воздушносухого образца, получены следующие данные (в процентах на воздушносухой образец):

1) образец после сухой перегонки	65,6—79,8%
2) образец после обработки с HCl, промывания и высушивания при 200°	2,6— 9,0%
3) минеральный остаток (после сжигания образца до CO_2)	0,4— 2,9%
4) выход органического углерода (с учетом минерального остатка)	1,7— 7,8%

Из приведенных данных следует, что содержание органического углерода в субфоссильных костях колеблется в довольно широких пределах и по-видимому зависит от условий залегания образца и от его степени фоссилизации.

В таблице приведены данные о датировании пар (древесный уголь, древесина — кость) одновозрастных образцов.

Данные о датировании пар одновозрастных образцов по C^{14}

Лабораторный №	Наименование образца	Возраст (лет назад)
ТА-4	Обугленная древесина из неолитического поселения Кяэпа, ЭССР Кость лося, то же, что и ТА-4	4350±220
ТА-6		4480±255
ТА-23	Обугленная древесина из неолитического поселения Лейманишки, ЛатвССР Кости, то же, что и ТА-23	3970±250
ТА-27		3770±200
ТА-24	Древесный уголь из неолитического поселения Сарнате, ЛатвССР Кости, то же, что и ТА-24	4490±250
ТА-26		4700±250

Образцы ТА-4, ТА-6 представлены научным сотрудником Института истории АН ЭССР Л. Янитсом и заведующим сектора зоологии Института зоологии и ботаники АН ЭССР К. Паавером, образцы ТА-23, ТА-24, ТА-26 и ТА-27 — научным сотрудником Музея истории ЛатвССР Л. Ванкиной.

К сожалению мы располагали ограниченным количеством одновозрастных пар древесины, уголь—кость. Возрастной диапазон датированных образцов также относительно невелик. Что касается возрастных дат остальных костных образцов, датированных в лаборатории, то можно здесь констатировать сравнительно точное совпадение с археологическими и палинологическими возрастными данными.

ЛИТЕРАТУРА

- Абельсон Ф. Х., 1961. Геохимия органических веществ. Сб.: Геохимические исследования. М.
- Лийва А. А., 1961. Определение абсолютного возраста радиоуглеродным методом в Эстонии. Геохимия, 8.
- Лийва А. А., Ильвес Э. О., 1962. Синтез метанола для определения естественного радиоуглерода сцинтилляционным методом. Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, № 4.
- Паавер К. Л., 1961. О находках субфоссильных костей дикой лошади в восточной Прибалтике. Вопросы голоцена. Вильнюс.
- Старик И. Е., 1961. Ядерная геохронология. Л.
- Янитс Л. И., 1954. Новые данные по неолиту Прибалтики. Сов. археол., т. XIX.
- Bourne G. H., 1956. The Biochemistry and Physiology of Bone. New York.
- Crane H. R., 1955. Antiquity of the sandia culture: carbon C^{14} measurements. Science, 122.
- Crane H. R., 1956. University of Michigan Radiocarbon Dates, I. Science, 124.
- Libby W. F., 1955. Radiocarbon Dating. Chicago.
- May I., 1955. Isolation of organic carbon from bones for C^{14} dating. U.S. Geological Survey.
- Münnich K. O., 1957. Heidelberg natural radiocarbon measurements, I. Science, 126.
- Olson E. A., Broecker W. S., 1958. Sample contamination and reliability of radiocarbon dates. Transactions of the New York Academy of Sciences, II, 20, No. 7.
- Paaver K., 1961. Baltimaade subfossiilse imetajatefauna uurimisest seoses looduslike tingimuste muutumisega jääajajärgsel ajal. ENSV TA Geoloogia Instituudi uurimused, VII.
- Rafter T. A., 1955. C^{14} variations in nature and the effect on radiocarbon dating. New Zealand J. Sci. and Technol., Sec. B, 37, No. 1.
- Sinex F. M., Faris B., 1959. Isolation of gelatin from ancient bones. Science, 129.

SUBFOSSILSETE LUUDE ABSOLUUTSE VANUSE MÄÄRAMINE RADIOAKTIIVSE SÜSINIKU MEETODIL

E. Ilves, A. Liiva

Resümee

Absoluutse vanuse määramisel radioaktiivse süsiniku meetodil peetakse subfossiilseid luuleide üldiselt vähem usaldusväärseks materjaliks kui näiteks puidusütt, puitu või turvast. Artiklis käsitletav ENSV TA Zoologia ja Botaanika Instituudis väljatöötatud meetodika lubab edukalt dateerida luuleide vanusega kuni 10 000 aastat. Vastavalt kasutatavale meetodikale valitakse vanuse määramiseks võimalikult kompaktnel luumaterjal, näiteks pikkade toruluude diafüüsid. Need puhastatakse kõrvalistest mehaanilistest lisanditest, tükeldatakse ja söestatakse vaakumis 650°C temperatuuril (vt. joon.). Söestatud proov jahutatakse lämmastikukeskkonnas toatemperatuurini ja töödeldakse sobiva hulga lahjendatud soolhappega (1:1), selleks et tema karbonaatne osa täielikult laguneks. Järgnevalt pestakse proov destilleeritud veega hoolikalt puhtaks ja kuivatatakse 200° juures. Saadud orgaanilisest süsinikust sünteesitakse metanool, mille aktiivsus mõõdetakse ühekanalilise stsintillatsioonloendajaga.

Laboratooriumis dateeritud kahesteistkümne luuproovi põhjal võib öelda, et orgaanilise süsiniku sisaldus kuni 10 000 aasta vanustes proovides on 1,7—7,8% (õhukuiva luu kohta), sõltudes luude lasuvustingimustest ja fossiliseerumisastmest.

Metodika kontrolliks dateeriti kolm proovide paari: puit (puidusüsi) — luu (vt. tabel). Iga selline paar koguti arheoloogilistel kaevamistel kindlast sügavusest, mistõttu paari moodustavad proovid peaksid olema enam-vähem sama vanusega. Proovid on tähistatud järgmiselt: TA-4 — söestatud puit, TA-6 — põdraluu Kääpa (Eesti NSV) neoliitilisest asulast; TA-23 — söestatud puit, TA-27 — luud Leimaniški (Läti NSV) neoliitilisest asulast; TA-24 — puidusüsi, TA-26 — luud Särnate (Läti NSV) neoliitilisest asulast.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Zoologia ja Botaanika Instituut*

Saabus toimetusse
7. IX 1963

ABSOLUTE ALTERSBESTIMMUNG SUBFOSSILER KNOCHEN MITTELS RADIOKOHLENSTOFF-METHODE

E. Ilves, A. Liiva

Zusammenfassung

Im Artikel werden die mit der Radiokohlenstoff-Datierung subfossiler Knochen verknüpften Fragen besprochen und die im Institut für Zoologie und Botanik der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR ausgearbeitete Methodik zur Altersbestimmung subfossiler Knochen beschrieben.

Dieser Methodik gemäss verwendet man zu Datierungen möglichst kompaktes Material, z. B. Diaphysen langer Rohrknochen. Das zu Datierungen herangezogene Material wird mechanisch gereinigt, zerkleinert und bei 650°C im Vakuum verkohlt (s. Abb.). Zur Zerlegung der Karbonate behandelt man die verkohlte Probe mit HCl (1:1). Aus dem erhaltenen Kohlenstoff (mit einer Ausbeute von 1,7—7,8%, auf mechanisch gereinigte Knochen berechnet) wird Methylalkohol synthetisiert und dessen Aktivität mit einem Einkanal-Szintillationszähler gemessen.

Bisher wurden im Institut 12 Proben subfossiler Knochen datiert, deren Alter in den Grenzen von 400 bis 10 000 Jahren lag. In der Tabelle sind die Messergebnisse der Paare (Holz bzw. Holzkohle — Knochen) gleichen Alters angegeben.

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

Eingegangen
am 7. Sept. 1963