

АКАДЕМИЯ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР

На правах рукописи

Э. О. ИЛЬВЕС

**СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ЖИДКИХ НОСИТЕЛЕЙ
ПРИРОДНОГО РАДИОУГЛЕРОДА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ
ДАТИРОВАНИЯ ГОЛОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЭСТОНИИ**

(Органическая химия — 02.072)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ТАЛЛИН 1970

Э. О. ИЛЬВЕС

**СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ЖИДКИХ НОСИТЕЛЕЙ
ПРИРОДНОГО РАДИОУГЛЕРОДА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ
ДАТИРОВАНИЯ ГОЛОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЭСТОНИИ**

(Органическая химия — 02.072)

Синтез жидкого носителя радиоуглерода обусловлен тем, что природного метода датирования, основанные на измерении радиоактивности углерода, не позволяют определить возраст древесины и торфа с точностью, достаточной для геохронологии. Для этого необходимо разработать метод, позволяющий измерять радиоактивность углерода в образцах торфа и древесины с точностью, соответствующей геохронологической шкале.

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Совершенствование радиоуглеродного метода шло по пути преодоления значительных трудностей, связанных с измерением активности природного радиоуглерода и с разработкой эффективных способов переведения углерода образца в пригодную для счета форму. Наиболее удобным для этой цели является спектральный метод счета, бесспорное преимущество которого заключается в возможности введения значительного количества измеряемого углерода в небольшой счетный объем.

После решения вопросов синтеза жидких носителей СИ и градиентного измерения малых активностей, что в конечном итоге позволило перейти от одиночных определений к массовым, возникла возможность разработки геохронологии голоценов на более точной и объективной основе.

Для этой цели было выполнено радиоуглеродное датирование 77 образцов из 7 торфяников, которые находятся в различных местах Эстонской ССР. Всего они охватывают возраст II

тысячелетий.

При определении возраста торфяников выполнялось

Диссертация выполнена в лаборатории геобиохимии Института зоологии и ботаники АН ЭССР.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор О. Г. Эйзен,
кандидат геолого-минералогических наук,
старший научный сотрудник А. В. Раукас.

Ведущее учреждение: Тартуский государственный университет (кафедра неорганической химии).

Автореферат разослан

19. май

1970 г.

Защита диссертации состоится 6 июня 1970 г.
на заседании Совета по химическим и геолого-минералогическим наукам
АН ЭССР г. Таллин, ул. Сакала, 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АН ЭССР, бульвар
Ленина, 10.

Просим Ваши заверенные отзывы в двух экземплярах направить по
адресу: г. Таллин, ул. Кохту 6, Академия наук Эстонской ССР.

Ученый секретарь Совета
доктор геолого-минералогических наук

Р. М. Мянниль

Чаще всего изотопометрический метод радиоуглеродного датирования применяется для определения возраста горных пород и почв. А. В. Раукас и А. Г. Эйзен определили возраст горных пород и почв на основе изотопа углерода-14. Их методика включает в себя выделение углерода из почвы, его обогащение изотопом углерода-14 и измерение радиоактивности изотопа углерода-14. Результатом измерения является радиоактивность изотопа углерода-14, которая зависит от времени синтеза изотопа углерода-14 в почве и от времени его выделения из почвы.

Радиоуглеродный метод определения абсолютного возраста, предложенный В. Ф. Либби в конце 40-х годов, основан на измерении содержания изотопа C^{14} в природных объектах. За последние десятилетия методика радиоуглеродного датирования была значительно усовершенствована, что способствовало ее широкому применению в четвертичной геологии, палеонтологии и археологии. Недавно радиоуглеродный метод стал использоваться также для решения некоторых проблем астрофизики. Столь широкое распространение радиоуглеродного метода объясняется его относительно большим возрастным диапазоном и возможностью анализа разнообразных природных углеродсодержащих материалов. Кроме того, получаемые датировки отличаются достаточно высокой точностью, тогда как другие методы, используемые для уточнения геохронологии четвертичного периода, имеют гораздо больше ограничений. Благодаря внедрению радиоуглеродного метода в настоящее время представляется возможность разработки более точной геохронологической шкалы в рамках последних 60000 лет.

Совершенствование радиоуглеродного метода шло по линии преодоления значительных трудностей, связанных с измерением активности природного радиоуглерода и с разработкой эффективных способов переведения углерода образца в пригодную для счета форму. Наиболее удобным для этой цели является сцинтилляционный метод счета, бесспорное преимущество которого заключается в возможности введения значительного количества измеряемого углерода в небольшой счетный объем.

После решения вопросов синтеза жидких носителей C^{14} и техники измерения малых β -активностей, что в конечном итоге позволило перейти от одиночных определений к массовым, появилась возможность разработки геохронологии голоценена на более точной и объективной основе.

Для этой цели было выполнено радиоуглеродное датирование 77 образцов из 7 торфяников, которые находятся в разных частях Эстонской ССР. Помимо того, был определен возраст 11 археологических образцов.

Послойное определение возраста торфяников выполнялось

параллельно с палеоботаническими исследованиями (спорово-пыльцевой анализ — А. А. Сарв, анализ ботанического состава — У. А. Валк, Х. Х. и Я. К. Алликвээ). В результате удалось получить геохронологические данные о стратиграфических подразделениях голоцен в ранге климатических периодов и пыльцевых зон. Для изучения истории развития лесов были проведены определения возраста образцов, характеризующих кульминации пыльцы некоторых лесообразующих пород. Кроме того, на основе полученных результатов удалось осуществить расчеты скорости торфонакопления в болотах Эстонии в течение голоцен. Все это способствовало расширению представлений о природных условиях голоцен.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ОСНОВЫ РАДИОУГЛЕРОДНОГО МЕТОДА ЛЕТОИСЧИСЛЕНИЯ

Геохимия C^{14} и его применению для определения возраста углеродсодержащих материалов в течение двух последних десятилетий посвящено много работ.

В данной главе приводится краткий обзор основ радиоуглеродного метода и рассматриваются возможные причины отклонений концентрации C^{14} от равновесной в «обменном резервуаре» углерода, вызванные, с одной стороны, природными изотопными смещениями, с другой — деятельностью человека.

ГЛАВА ВТОРАЯ

ЖИДКИЕ НОСИТЕЛИ ПРИРОДНОГО C^{14}

Применение метода жидкостного сцинтилляционного счета β -частиц C^{14} выдвигает определенные требования к химическим соединениям, в виде которых углерод образца поступает для измерения его возраста. Из этих требований, в качестве основных, необходимо учитывать три. Первое из них — влияние носителя природного C^{14} на сцинтилляционную эффективность счетного препарата. Следующий фактор, определяющий выбор носителя природного C^{14} , — концентрация исследуемого углерода как в молекуле вещества-носителя, так и в объеме жидкого сцинтиллятора. Наконец, при разработке синтеза носителя имеет существенное значение суммарный выход конечного продукта по углероду исследуемого образца, а также легкость по-

лучения носителя C^{14} из разнообразных природных материалов. Чем проще синтез, тем меньше возможность загрязнения исследуемого углерода и тем дешевле анализ C^{14} , что при массовых определениях возраста играет важную роль. Высокий выход конечного продукта позволяет использовать небольшие навески образцов, а это особенно важно, если количество исследуемого материала ограничено.

В настоящей главе, исходя из вышеуказанных требований, охарактеризованы следующие носители природного C^{14} : толуол, этилбензол, метилэтилбензол, бензол, триметилензол, п-цимол, метанол, триметилборат, гексан + октан, параальдегид.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ИСПОЛЬЗУЕМАЯ МЕТОДИКА РАДИОУГЛЕРОДНОГО ДАТИРОВАНИЯ

1. Отбор и предварительная лабораторная обработка образцов. Обязательное условие точного датирования образцов — их правильный отбор, упаковка и паспортизация. Образцы, результаты датирования которых представлены в настоящей работе, были взяты при непосредственном участии диссертанта с соблюдением правил, предусмотренных инструкциями.

Предварительная лабораторная обработка заключалась в механической очистке образца от видимых посторонних включений, которой последовала химическая (кислотно-щелочная обработка) — для выделения возможных примесей карбонатов и гумуса (Пуннинг, Ильвес, Лийва, 1966).

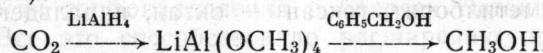
С целью расширения номенклатуры датируемых объектов нами была разработана методика определения возраста субфоссильных костей, позволяющая в большинстве случаев, при соответствующем отборе и обработке костного материала, получить вполне достоверные результаты датирования (Ильвес, Лийва, 1964; Ильвес, Пуннинг, Лийва, 1968). С этой же целью была внедрена методика датирования карбонатных образцов (Ильвес, Пуннинг, Лийва, 1969).

2. Синтез носителей природного C^{14} . Необходимым этапом при синтезе большинства жидких носителей природного C^{14} , в зависимости от выбранной схемы синтеза, является получение двуокиси углерода или ацетилена из углерода исследуемого материала.

Получение двуокиси углерода осуществлялось сжиганием образцов органического происхождения в кислороде. Из карбонатных образцов двуокись углерода выделялась при помощи разбавленной (1 : 1) соляной кислоты (Лийва, Ильвес, 1962).

Для получения ацетилена нами была применена реакция непосредственного соединения углерода образца с металлическим литием при повышенной температуре в карбид лития, который затем разлагался водой (Старик, Арсланов, Кленер, 1963; Пуннинг, Лийва Ильвес, 1966).

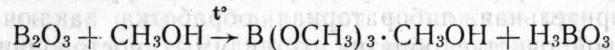
В первые годы деятельности лаборатории геобиохимии Института зоологии и ботаники АН ЭССР нами при датировании образцов в качестве носителя природного C^{14} применялся метанол, который синтезировался по следующей схеме (Лийва, Ильвес, 1962):



Выход метанола по двуокиси углерода составляет в среднем 50%.

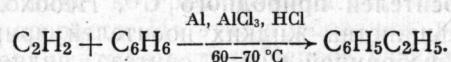
Из-за малого содержания исследуемого углерода и плохих сцинтилляционных свойств метанол применен лишь для датирования относительно молодых образцов (примерно до 30000 лет).

Поскольку из метанола можно довольно легко синтезировать триметилборат (Schlesinger и др., 1953), то для увеличения возрастного диапазона была освоена методика синтеза триметилбората из метанола и оксида бора. Синтез состоит в основном из двух этапов: получения азеотропной смеси метилборат-метанол



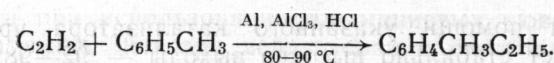
и выделения метилбората из полученной смеси при помощи хлористого лития. Выход триметилбората по метанолу составляет около 70%.

Из алкилбензолов, как возможных носителей природного C^{14} , привлек внимание этилбензол, главным образом из-за несложности его синтеза и хороших сцинтилляционных свойств. Синтез этилбензола проводится по методу гидроалкилирования бензола ацетиленом из углерода образца в присутствии металлического алюминия, хлористого алюминия и хлористого водорода (Кучкаров, Кондратенко, 1955; Старик, Арсланов, Жарков, 1960; Пуннинг, Ильвес, Лийва, 1967):



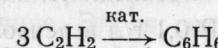
Выход этилбензола колеблется в пределах от 25 до 40% (по ацетилену).

Малые и относительно нестабильные выходы этилбензола послужили поводом для синтеза нового носителя природного C^{14} — метилэтилбензола (Пуннинг, Ильвес, Лийва, 1967) путем гидроалкилирования «мертвого» толуола ацетиленом:



Несколько меньшее содержание исследуемого углерода в метилэтилбензоле, по сравнению с этилбензолом, компенсируется большим выходом (45—50% по ацетилену) и стабильностью синтеза.

Целесообразность применения бензола для сцинтилляционного счета природного C^{14} была подмечена Т. Рафтером (Rafter, 1955). Бензол является хорошим растворителем сцинтилляторов, содержит в молекуле 92% углерода, и лишь трудность синтеза бензола из углеродсодержащих материалов долгое время препятствовала его применению в практике радиоуглеродного датирования. В начале 60-х годов были все же разработаны пути каталитической тримеризации ацетилена в бензол:



В лаборатории Радиевого института им. В. Г. Хлопина (Старик, Арсланов, Кленер, 1963), а затем во всех отечественных радиоуглеродных лабораториях, работающих по сцинтилляционному варианту, для получения бензола из ацетилена нашел широкое применение один из катализаторов Циглера — (изо- C_4H_9)₃Al + TiCl₄. Реакция тримеризации ацетилена в бензол с использованием указанного катализатора проходит при нормальном давлении, невысоких температурах и, по полученным нами данным, имеет выход продукта 60—70% по ацетилену. Нами изучалось влияние отношения (изо- C_4H_9)₃Al/TiCl₄ (по весу) на выход бензола. Было установлено, что в пределах соотношения от 1,75 до 3,0 выход бензола по ацетилену остается практически постоянным и имеет наивысшие значения (Пуннинг, Лийва, Ильвес, 1966).

За последние годы многими радиоуглеродными лабораториями для тримеризации ацетилена в бензол применяются различные твердые катализаторы (Noakes, 1965; Pietig, Scharpenseel, 1966). В радиоуглеродных лабораториях Советского Союза для этой цели нашел широкое применение алюмосиликатнованадиевый катализатор, предложенный Х. А. Арслановым и Л. И. Громовой (1968).

Используемый нами катализатор приготавливается следующим образом. Прокаленный при 500°C гранулированный алюмосиликатный носитель (размер гранул 5—7 меш) обрабатывается в вакууме раствором, содержащим на 1 кг носителя 90 г V_2O_5 , 270 г $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ и 0,5 л дистиллированной воды. После промывки дистиллированной водой, высушивания и прокаливания при 500°C катализатор готов к употреблению. Возможна многократная регенерация катализатора. Техника выполнения

синтеза при помощи указанного катализатора чрезвычайно проста и дает стабильно высокие выходы — 92—98% по ацетилену (Ильвес, Пуннинг, Лийва, 1969).

Решением проблемы синтеза бензола был получен превосходный носитель, отвечающий всем основным требованиям, предъявляемым жидким носителям природного C^{14} , что в свою очередь позволило повысить точность датировок и расширить пределы определения возраста.

Из синтезированного препарата приготовлялся счетный препарат в виде жидкого сцинтиллятора. В результате изучения ряда жидкых сцинтилляторов (Лийва, Пуннинг, Ильвес, 1966) были выбраны для серийных определений возраста сцинтилляторы следующих составов:

№ 1. РРО 4 г/л + РОРОР 0,1 г/л + нафталин 100 г/л +
+ бензол 400 мл/л в м-ксилоле.

№ 2. РРО 4 г/л + РОРОР 0,1 г/л в лензоле. Сцинтиллятор № 2 применяется для датирования более древних образцов.

3. Аппаратура для регистрации природного C^{14} . Показатели сцинтилляционных установок (в особенности одноканальных), предназначенных для регистрации мягкого β -излучения (C^{14} , H^3), во многом зависят от качества применяемых фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), поскольку собственные шумы ФЭУ являются главным источником аппаратурного фона. Нами был использован метод отбора ФЭУ, позволяющий относительно быстро отобрать экземпляры с наименьшими собственными шумами (Лийва, Ильвес, Пуннинг, 1966). При этом изучались следующие характеристики ФЭУ:

- а) энергетический эквивалент собственных шумов в кэВ по шкале $NaJ(Tl)$,
- б) зависимость собственных шумов от напряжения,
- в) амплитудное распределение шумовых импульсов.

Наилучшими из обследованных 18 ФЭУ различных типов оказались экземпляры фирмы EM1, специально отобранные заводом-изготовителем для измерения C^{14} и H^3 . Их амплитуда шумовых импульсов не превышала 4,1 кэВ при скорости счета 10 имп./мин.

При жидкостном сцинтилляционном счете природного C^{14} существенная роль принадлежит также кювете, ибо от материала и конструкции ее в большой степени зависят такие важные показатели счетной установки как величина фона и эффективность счета. Нами разработаны конструкции алюминиевых кювет с окном из бескалиевого стекла или оптического кварца, обеспечивающих низкий уровень фона и хорошее светособирание. Результаты измерений показывают, что относительная эффектив-

ность счета при использовании алюминиевых кювет примерно в 2,3 раза выше, чем при использовании стеклянных (Лийва, Ильвес, 1963).

Большинство из образцов, представленных в диссертации, датировано на одноканальной сцинтилляционной установке (Лийва, Ильвес, 1963). Эта установка была нами смонтирована в основном из стандартных блоков шотландской фирмы «Nuclear Enterprises». В установке используется 11-динодный ФЭУ фирмы EM1 (тип 6097 S/A).

Для подавления фона, возникающего от космического излучения и от внешней радиоактивности применялась комбинированная защита из свинца и ртути. Свинцовый экран служит защитой от мягкой компоненты космических лучей и от γ -излучения. Экран, толщиной около 12 см, собран из свинцовых кирпичей (размеры кирпича $4 \times 8 \times 20$ см). Ртутный экран предназначен для поглощения γ -излучения радиоактивных примесей, присутствующих в свинце. Экран состоит из стального сосуда, залитого ртутью. Толщина слоя ртути — 2,5 см. Общий вес защиты около 600 кг.

Счетные характеристики этой установки при разных порогах дискриминации сведены в таблицу 1. Измерения были проведены с 25 мл сцинтиллятора № 1. Эффективность регистрации C^{14} рассчитана по значению удельной активности современного углерода 14,24 имп./мин. \cdot г (Karlén и др., 1964). Величины максимально определяемого возраста определены при критерии 4σ и 48-часовом периоде счета.

Таблица 1
Результаты измерения фона и чистого счета современного углерода в зависимости от выбора порогов дискриминации

Ширина канала, в	Фон N_f , имп./мин.	Чистый счет современного углерода N_0 , имп./мин.	Показатель качества $N_0/\sqrt{N_f}$	Эффективность регистрации C^{14} , %	Максимально определяемый возраст, лет
4—14	5,65	43,50	18,3	38	41400
5,5—26,5	5,26	54,70	23,8	48	43600
4,7—25,7	6,45	59,13	23,3	51	43400
3,5—25	8,28	62,50	21,7	54	42700
2—42	14,10	74,40	19,8	65	42000

В связи с расширением тематики по радиоуглеродному датированию и для увеличения пропускной способности лаборатории была смонтирована и налажена дополнительная счетная установка и проведено на ней ряд методических исследований (Ильвес, 1969). При выборе типа установки мы опять-таки ос-

тановились на одноканальном сцинтилляционном счетчике, поскольку имеющаяся установка данного типа в течение длительного срока эксплуатации себя вполне оправдала. В установке был применен 13-динодный ФЭУ фирмы EM1, тип 9514 S/A, амплитуда шумов которого (выраженная в шкале NaJ (Tl)) при рабочем напряжении 1000—1100 в и скорости счета 10 имп./мин. составляет около 3,9 кэв. Для светоизоляций и защиты от механических воздействий ФЭУ заключен в стальной кожух, в нижней части которого смонтирован делитель напряжения.

Защита ФЭУ и измеряемого препарата от космического излучения и от естественной радиоактивности в пространстве, окружающее счетчик, осуществлена при помощи комбинированной цилиндрической защиты из свинца и ртути. Толщина слоя свинца в защите 80 мм за исключением донной части, где она составляет 100 мм. Толщина слоя ртути — 25 мм. Общий вес защиты — 310 кг. Несмотря на относительно малые размеры, защита обладает достаточной эффективностью (табл. 2).

Таблица 2

Влияние защиты на величину фона

Вид защиты	Величина фона имп./мин.	Кратность ослабления фона
Без защиты	322,53	—
Ртуть 25 мм	16,74	19,3
Свинец 80 мм	7,53	42,8
Ртуть 25 мм + Свинец 80 мм	6,90	46,7

Измерения проводились в счетном режиме, который будет описан ниже с 20 мл фонового препарата (сцинтиллятор № 1).

Для питания ФЭУ применен стабилизированный выпрямитель высокого напряжения (тип А 212), выпускаемый фирмой «Intertechnique» (Франция). Усиление импульсов, поступающих с выхода ФЭУ, осуществлено неперегружаемым линейным усилителем А 261 фирмы «Intertechnique». В качестве согласующего элемента между ФЭУ и входом усилителя использован катодный повторитель типа Уайта. Для амплитудной селекции импульсов, поступающих из усилителя, применен одноканальный анализатор VA-W-01 фирмы «Vakutronik» (ГДР), работающий как в дифференциальном, так и в интегральном режиме. В качестве пересчетного устройства использован прибор ПП-16. Все блоки установки питаются через сетьевой ламповый стабилизатор ST-2000 (чехословацкого производства). Путем поочередного замера стандартных препаратов бензола (20 мл сцинтиллятора № 1), при различных значениях усиления и, если это

оказалось необходимым, то и при некотором изменении напряжения на ФЭУ, был найден оптимальный счетный режим, согласно которому напряжение на ФЭУ — 1100 в, усиление усилителя — около 94 раза, нижний и верхний пороги анализатора — 8 в и 58 в соответственно.

В табл. 3 представлены результаты измерения фона и чистого счета современного углерода для обоих сцинтилляторов в зависимости от объема сцинтиллятора.

Эффективность регистрации C^{14} расчитана на основе значения удельной активности современного углерода 14,24 имп./мин.·г, величины максимально определяемых возрастов — при критерии 4σ и 48-часовом периоде счета.

Таблица 3

Результаты измерения фона и чистого счета современного углерода в зависимости от объема сцинтиллятора

Объем сцинтиллятора, мл	Содержание исследуемого углерода, г	Фон N_t , имп./мин.	Чистый счет современного углерода N_0 , имп./мин.	Показатель качества $N_0/\sqrt{N_t}$	Эффективность регистрации C^{14} , (%)	Максимально определяемый возраст, лет
5	1,62	4,62	14,19	6,6	61,5	33100
10	3,25	5,44	27,95	12,0	60,3	38000
15	4,86	6,39	39,64	15,7	57,3	40000
20	6,49	6,90	53,50	20,4	57,9	42300
25	8,11	7,86	65,73	23,5	56,9	43500
Сцинтиллятор № 2						
5	4,05	6,03	33,70	13,7	58,4	39000
10	8,11	6,77	65,65	25,2	56,8	44000
15	12,17	7,19	92,68	34,6	53,5	46600
20	16,23	7,55	121,37	44,2	52,5	48500
25	20,28	8,31	147,96	51,3	51,2	49800

Данная установка работает стабильно и успешно применяется для серийных определений возраста.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

РАДИОУГЛЕРОДНОЕ ДАТИРОВАНИЕ ГОЛОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЭСТОНИИ

1. **Методические вопросы.** Для получения хронологических данных о стратиграфических подразделениях голоценов в ранге климатических периодов и пыльцевых зонами, совместно с

У. А. Валком, была разработана методика, которая заключается в последовательном отборе тонкослойных образцов из болотных и озерных отложений вручную. Из основательно расчищенной вертикальной стены, углубленной от поверхности до основания торфяной залежи, на протяжении всего профиля послойно специальной лопатой вырезались прямоугольные куски торфа (сапропели) размерами $5 \times 12 \times 25$ см. Таким образом 1-ый образец охватывал слой торфа на глубине от 0 до 5 см, 2-ой — на глубине от 5 до 10 см и т. д. Из середины каждого прямоугольного куска вырезались образцы толщиной 1—1,5 см для спорово-пыльцевого анализа. Пробы для ботанического анализа брались по мере изменения характера торфа. При наличии в торфяной залежи древесины, она также отбиралась для радиоуглеродного датирования.

Описанная методика отбора образцов позволила провести спорово-пыльцевой анализ через каждые 5 см, установить границы между пыльцевыми зонами и кульминационные пункты пыльцы отдельных древесных пород, а затем датировать соответствующие им образцы по C^{14} .

Согласно этой методике были отобраны образцы из всех изученных нами торфяников (рис. 1), за исключением болота Вахару, где они брались бурением.

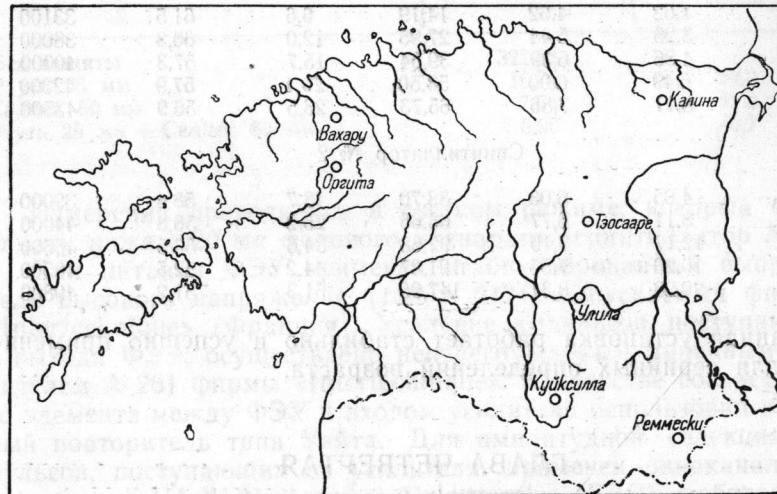


Рис. 1. Расположение изученных разрезов.

Спорово-пыльцевые анализы и стратиграфическое расчленение озерно болотных отложений выполнены, в основном, А. А. Сарв. При расчленении озерно болотных отложений на

пыльцевые зоны принята в основу схема, разработанная П. В. Томсоном (Thomson, 1929) и К. К. Орвику (1956). Индексация пыльцевых зон дана по Т. Нильсону.

Радиоуглеродные датировки расчетаны на основе значения периода полураспада, равного 5568 ± 30 годам. За начало отсчета времени принят 1950 год.

2. Возраст пыльцевых зон в свете радиоуглеродных данных.

Рубеж между верхним дриасом и пре boreальным периодом (DR3-PB контакт) характерно резкое изменение состава растительности, которая в пре boreальном периоде приобретает четкий лесной облик — увеличивается общее количество пыльцы древесных пород и уменьшается количество пыльцы травянистых растений. Среди древесных пород доминирует пыльца древовидных берез. Уменьшается количество пыльцы полыней и маревых и поднимается роль злаков и осок. Изменяется также и литологический характер отложений: начинается накопление органогенных озерных и болотных отложений.

Из изученных нами разрезов, осадки, которые могли быть отнесены к упомянутому контакту, обнаружены в болотах Реммески и Вахару. По материалу, отобранному из озерных отложений болота Реммески, опираясь на датировки смежных образцов TA-214 и 215, получен возраст рассматриваемого контакта около 10200 лет. В Вахару соответствующий контакт датирован цифрой 10290 ± 130 лет (TA-174).

Границу между пре boreальным и boreальным периодами (PB-BO контакт) на спорово-пыльцевых диаграммах Эстонии устанавливают по значительному уменьшению содержания пыльцы березы и резкому увеличению пыльцы сосны. Необходимо заметить, что спорово-пыльцевым диаграммам Возвышенной Эстонии в отложениях boreального периода характерно преобладание пыльцы березы (Thomson, 1929). Из широколистенных пород в этих слоях появляются единичные зерна пыльцы вяза, а также лещины и ольхи. Постоянно встречаются пыльца осоковых, злаковых и единичные зерна водных и болотных растений. Среди спор доминируют споры папоротников и зеленых мхов.

Для определения хронологического положения указанного контакта следует, в первую очередь, привести датировки двух образцов: 9080 ± 100 лет (TA-70) из разреза Куйксилла и 9130 ± 135 лет (TA-153) из разреза Калина. В разрезе Реммески возраст этого контакта, полученный интерполяцией (образцы TA-213 и 214), несколько моложе — примерно 8700 лет, а в разрезе Вахару, наоборот, древнее — 9650 ± 110 лет (TA-172). Можно предположить, что эта датировка несколько древнее

истинного возраста, поскольку не исключена возможность обогащения озерной извести, подвергшейся анализу более древним углеродом.

Границу между бореальным и атлантическим периодами (ВО-АТ контакт) устанавливают по хорошо выраженному увеличению содержания пыльцы широколиственных пород и ольхи, а также по увеличению количества пыльцы вяза и лещины. Пыльцы травянистых растений единичны, среди спор доминируют споры папоротников, зеленых и сфагновых мхов.

Хронологическое положение указанного рубежа определено по следующим датировкам: Реммески — 8090 ± 80 лет (ТА-212); Куйксилла — 7785 ± 70 лет (ТА-68); Тэосааре — 7865 ± 75 лет (ТА-96); Калина — 8040 ± 75 лет (ТА-152); Вахару — около 7940 лет (интерполяцией, основываясь на результатах ТА-171 и 172).

Границу между зонами АТ1 и АТ2 проводят под уровнем резкого повышения содержания пыльцы широколиственных пород, лещины и ольхи. Зоне АТ2 характерно максимальное содержание пыльцы широколиственных пород (Thomson, 1929). На большинстве спорово-пыльцевых диаграммах Эстонии в указанной зоне кульминируют кривые пыльцы липы, лещины и ольхи. Количество пыльцы ели здесь часто достигает 15—20%. Пыльца травянистых растений встречается спорадически. Из спор доминируют споры папоротников и сфагновых мхов.

Для установления возраста этого контакта (начало климатического оптимума), который, по-видимому, совпадает с I литориновой трансгрессией Балтики (Tolonen, 1967), мы располагаем датировками из следующих разрезов: Реммески — 6760 ± 70 лет (ТА-210); Куйксилла — 6645 ± 70 лет (ТА-67); Улила — 6580 ± 90 лет (ТА-119); Тэосааре — 6480 ± 70 лет (ТА-95); Калина — 6410 ± 70 лет (ТА-150); Вахару — 5760 ± 70 лет (ТА-170).

Из представленных данных следует, что возраст указанного рубежа, индикация которого сопряжена с распространением пыльцы широколиственных пород лещины и ольхи, явно асинхронный и что он уменьшается в северо-западном направлении.

Граница между атлантическим и суббореальным периодами (АТ-SB контакт) относится к уровню, на котором отмечается уменьшение содержания пыльцы широколиственных пород, вяза, а также и пыльцы лещины. Господствующее значение занимает пыльца ольхи и березы. Уменьшается содержание пыльцы ели. Повышается роль травянистых растений (злаковых, полыней) и спор (сфагновые мхи).

Рассматриваемый хронологический уровень соответствует переходу между литориновой и лимниевой стадиями развития Балтики (Кессел, 1965) и является важным палеогеографическим и корреляционным рубежом последникового времени.

Для установления хронологического положения указанного рубежа получены следующие датировки: Реммески — 5420 ± 70 лет (ТА-208); Куйксилла — 4955 ± 65 лет (ТА-65); Улила — 4905 ± 70 лет (ТА-113); Тэосааре — 4265 ± 70 лет (ТА-92); Калина — 4745 ± 95 лет (ТА-148); Вахару — 4150 ± 70 лет (ТА-169).

Аналогично АТ1-АТ2 контакту получены и здесь различающиеся датировки для рассматриваемого рубежа, возраст которого уменьшается опять-таки в северо-западном направлении.

Резкое увеличение содержания пыльцы ели характерно границе между зонами SB1 и SB2. Кривые пыльцы ольхи, сосны и березы сближаются. Уменьшается содержание пыльцы дуба и широколиственных пород.

Возраст указанного рубежа определен следующими датировками: Реммески — 4550 ± 60 лет (ТА-206); Улила — около 3940 лет (интерполяцией ТА-111, 112); Тэосааре — 3465 ± 70 лет (ТА-90); Калина — 3595 ± 65 лет (ТА-145); Вахару — 3243 ± 65 лет (ТА-168); Оргита — около 3550 лет (интерполяцией ТА-229, 230).

Несмотря на довольно большое число датировок, точное установление хронологического положения рассматриваемого контакта является затруднительным из-за больших расхождений в значениях возраста (4550 лет в юго-восточной и 3250—3550 лет в северо-западной части Эстонии).

Граница между суббореальным и субатлантическим периодами (SB-SA контакт) намечена по значительному уменьшению содержания пыльцы ели, а также по возрастанию содержания пыльцы березы и сосны. Содержание пыльцы широколиственных пород не превышает 3%.

Для установления возраста этого рубежа получены следующие датировки: Реммески — около 3270 лет (интерполяцией ТА-205, 206); Улила — около 2850 лет (интерполяцией ТА-110, 111); Тэосааре — 2855 ± 70 лет (ТА-88); Калина — 2905 ± 65 лет (ТА-155); Вахару — 2480 ± 65 лет (ТА-165); Оргита — 2620 ± 75 лет (ТА-229).

Наибольшее расхождение, около 800 лет, между соответствующими датировками разрезов Реммески и Вахару.

Граница между пыльцевыми зонами SA1 и SA2 намечена по резкому возрастанию содержания пыльцы сосны и березы. Содержание пыльцы ели резко уменьшается. Пыльца ольхи составляет 10—15%, пыльца широколиственных пород встречается спорадически. Подобное изменение в составе

лесов прослеживается на большинстве спорово-пыльцевых диаграммах голоценовых отложений Эстонии. Не исключена возможность, что изменения в видовом составе лесов обусловлены активизацией хозяйственной деятельности человека.

Для рассматриваемого рубежа нами получены следующие значения возраста: Улила — около 1450 лет (интерполяцией TA-164 и 201); Тэосааре — 1145 ± 65 лет (TA-85); Калина — 1415 ± 125 лет (TA-143); Вахару — 1430 ± 50 лет (TA-165); Оргита — 790 ± 60 лет (TA-226).

Полученные датировки хронологических уровней сведены в табл. 4. На рис. 2 представлена радиоуглеродная шкала климатических периодов Блитта-Сернандера по данным различных авторов. Несмотря на то, что упомянутая схема является наиболее общей, разными авторами получены все же довольно расходящиеся результаты. Это обстоятельство, по-видимому, обусловлено тем, что различные исследователи, работающие в области палинологии, придерживаются различных критериев при проведении границ стратиграфических подразделений голоцена (Серебряный, 1961; Саммет, 1965; Шулия, 1969; Valk, 1969). Помимо вышеуказанной причины на результаты спорово-пыльцевого анализа могут оказывать влияние и различные природные условия. Из них следует отметить асинхронность в распространении некоторых древесных пород. Ярким примером сказанного является асинхронное распространение ели, которое было обнаружено для территории Финляндии сопряжением спорово-пыльцевого и радиоуглеродного методов (Aagio, 1965). Данные, полученные нами, вполне подтверждают это положение. Возраст эмпирической границы пыльцы ели, свидетельствующий о начале распространения ели, оказался равным: в Реммески — 7690 ± 70 годам (TA-211), в Куйксилла — 7785 ± 70 годам (TA-68), в Улила — 6915 ± 70 годам (TA-120), в Тэосааре — около 7080 лет (интерполяцией TA-95, 96), в Калина — 6410 ± 70 годам (TA-150), в Вахару — около 6180 лет (интерполяцией TA-170, 171).

Аналогичная картина наблюдается при датировании суб boreального максимума пыльцы ели: в Реммески — 5280 ± 60 лет (TA-207), в Куйксилла — около 4150 (интерполяцией TA-64, 76), в Улила — 3420 ± 90 лет (TA-111), в Тэосааре — 3125 ± 70 лет (TA-89), в Калина — 3520 ± 65 лет (TA-144), в Вахару — около 2750 лет (интерполяцией TA-164, 168).

Далее следует еще принять во внимание селективную седиментацию пыльцевых зерен в водной среде (Сейбутис, 1965), а также то обстоятельство, что количество пыльцы разных растений в спорово-пыльцевых спектрах может меняться не только

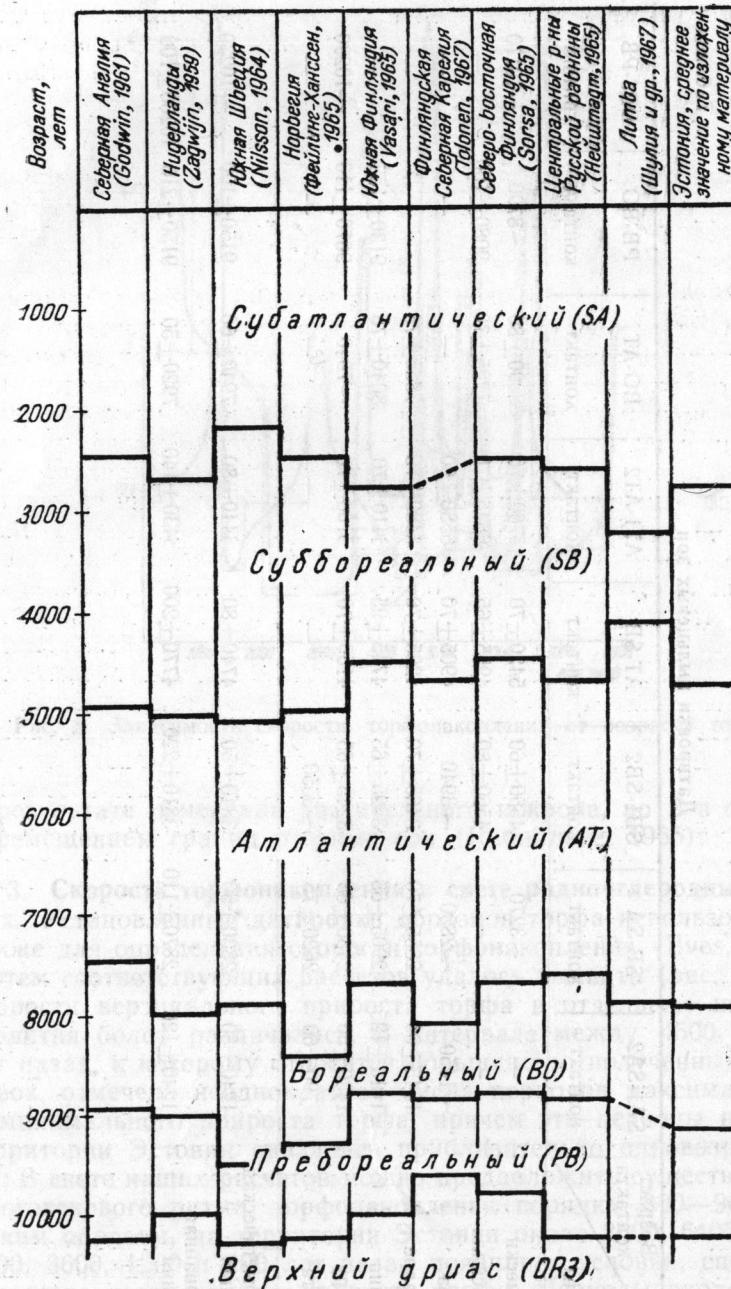


Рис. 2. Датировки климатических периодов Блитта-Сернандера, полученные радиоуглеродным методом.

Таблица 4

Датировки пыльцевых зон

Разрез	Возраст контакта	SA1-SA2	SB-SA	SB1-SB2	AT-SB	AT1-AT2	BO-AT	PB-BO	DR3-PB
		контакт	контакт	контакт	контакт	контакт	контакт	контакт	контакт
Реммесски	—	~3270	4550±60	5420±70	5760±70	8090±80	~8700	~10170	—
Куйксилла	—	—	4560±80	4965±65	6645±70	7785±70	9080±100	—	—
Улила	~1450	~2850	~3940	4905±70	6580±90	—	—	—	—
Тэосааре	1145±65	2855±70	3465±70	4265±70	6480±70	7865±75	—	—	—
Калина	1415±125	2905±65	3555±65	4745±95	3410±70	8040±75	9130±185	—	—
Вахару	1430±50	2480±65	3245±65	4150±70	5760±70	~7940	9670±110	~10290	—
Оргита	790±60	2620±75	~3550	—	—	—	—	—	—
Арифметическая средняя	1240±80	2830±50	3840±50	4740±80	3440±80	7940±60	9150±100	~10230	—
Взвешенная средняя	1240±120	2870±110	3810±220	4770±200	3430±140	7920±50	9150±210	10200±100	—

Арифметическая средняя

Взвешенная средняя

3. Скорость торфонакопления в свете радиоуглеродных данных. Установленные датировки образцов торфа использовались также для определения скорости торфонакопления (Ilves, 1969). Путем соответствующих расчетов удалось выявить (рис. 3), что скорости вертикального прироста торфа в отдельные периоды развития болот различались. В интервале между 4500 и 6800 лет назад, к которому относится большинство полученных датировок, отмечена неоднократная смена периодов максимального и минимального прироста торфа, причем эти периоды на всей территории Эстонии оказались приблизительно одновозрастными. В свете наших расчетов можно предположить существование многовекового ритма торфонакопления порядка 800—900 лет. Таким образом, на территории Эстонии около 8000, 6400, 5500, 4700, 3600, 1200 и 400 лет назад появились условия, способствовавшие интенсивному приросту торфа. Периоды около 6000, 5100, 4200, 3400, 2400 и 1500 лет назад, напротив, были мало

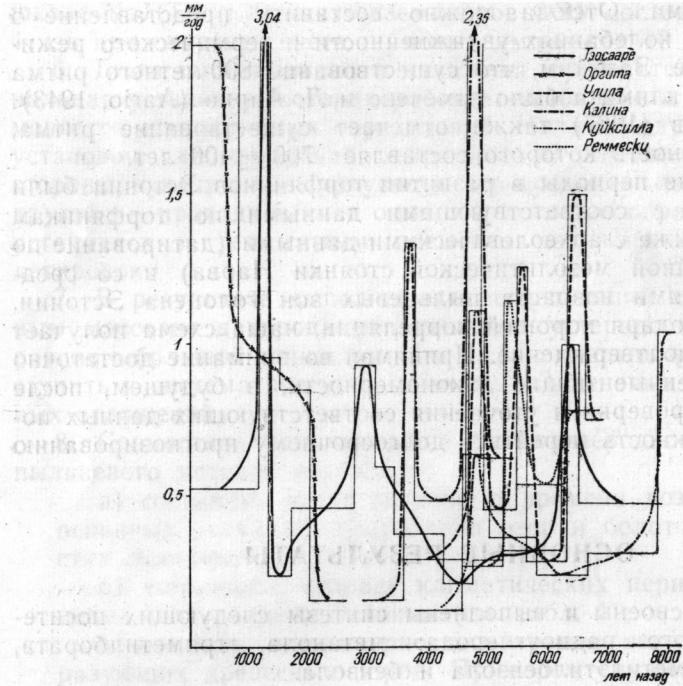


Рис. 3. Зависимость скорости торфонакопления от возраста торфа.

в результате изменения растительного покрова, но и в связи с перемещением границ озерных зон (Кабайлене, 1965).

3. Скорость торфонакопления в свете радиоуглеродных данных. Установленные датировки образцов торфа использовались также для определения скорости торфонакопления (Ilves, 1969). Путем соответствующих расчетов удалось выявить (рис. 3), что скорости вертикального прироста торфа в отдельные периоды развития болот различались. В интервале между 4500 и 6800 лет назад, к которому относится большинство полученных датировок, отмечена неоднократная смена периодов максимального и минимального прироста торфа, причем эти периоды на всей территории Эстонии оказались приблизительно одновозрастными. В свете наших расчетов можно предположить существование многовекового ритма торфонакопления порядка 800—900 лет. Таким образом, на территории Эстонии около 8000, 6400, 5500, 4700, 3600, 1200 и 400 лет назад появились условия, способствовавшие интенсивному приросту торфа. Периоды около 6000, 5100, 4200, 3400, 2400 и 1500 лет назад, напротив, были мало

благоприятными. Отсюда можно составить представление о многовековых колебаниях увлажненности и термического режима в голоцене. Заметим, что существование 800-летнего ритма в колебаниях климата было отмечено и Л. Ааро (Aario, 1943). В. А. Зубаков (1967) также отмечает существование ритма, продолжительность которого составляет 700 ± 400 лет.

Выделенные периоды в развитии торфяников Эстонии были сопоставлены с соответствующими данными по торфяникам Швеции, а также с археологическими данными (датирование по C^{14} многослойной мезолитической стоянки Нарва) и со средними значениями возраста пыльцевых зон голоцена Эстонии. В итоге, благодаря хорошей корреляции, наша схема получает независимое подтверждение. Принимая во внимание достаточно четко выраженные общие закономерности, в будущем, после дальнейшей проверки и уточнения соответствующих данных появится возможность перейти к долгосрочному прогнозированию климата.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Были освоены и выполнены синтезы следующих носителей природного радиоуглерода: метанола, триметилбората, этилбензола, метилэтилбензола и бензола.

2. Внедренная и используемая в настоящее время для серийных определений возраста методика синтеза бензола при помощи ванадиевого катализатора (с 92—98% выходом по ацетилену) позволила значительно сократить время, затрачиваемое на выполнение синтеза почти вдвое уменьшить количество исследуемого материала, что особенно важно при определении возраста образцов с малым содержанием углерода.

3. С целью расширения номенклатуры датируемых объектов была разработана методика определения возраста субфоссильных костей, позволяющая в большинстве случаев, при соответствующем отборе и обработке костного материала получить вполне достоверные результаты датирования. Была внедрена методика датирования карбонатных образцов.

4. Разработаны конструкции алюминиевых кювет для жидкостных сцинтилляторов, обеспечивающих хорошее светособирание и низкий уровень фона.

5. Поскольку показатели одноканальных сцинтилляционных установок, предназначенных для измерения мягкого β -излучения, непосредственно зависят от качества применяемых фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), то для выявления экземпляров с наименьшими собственными шумами было обследовано 18 ФЭУ 11 типов. Выяснилось, что энергетический эквивалент в

шкале $NaJ(Tl)$ у лучших экземпляров ФЭУ составляет порядка 4 кэв при скорости счета шумовых импульсов 10 имп./мин.

6. Была смонтирована и налажена дополнительная одноканальная установка, которая работает стабильно и успешно применяется для серийных определений. Наличие двух автономных установок для измерений природного C^{14} позволило, с одной стороны, увеличить пропускную способность лаборатории, с другой — проводить счет одного и того же образца на обеих установках и тем самым повысить надежность получаемых датировок.

7. В результате выполненных исследований стало возможным массовое датирование различных углеродсодержащих образцов с большой точностью, что в свою очередь позволило приступить к систематическому анализу голоценовых озерно-болотных отложений.

8. Совместное использование радиоуглеродного и спорово-пыльцевого методов позволило:

а) составить представления о времени возникновения и основных этапах формирования озер и болот в разных частях Эстонии;

б) установить возраст климатических периодов и пыльцевых зон голоцена Эстонии (см. табл. 4);

в) выявить закономерность миграции некоторых лесообразующих древесных пород. Примером служит асинхронное появление и кульминация ели, которое в западных и северо-западных районах республики наступило примерно на 1500 лет позже, чем на юго-востоке.

9. Установленные датировки образцов торфа использовались для определения скорости торфонакопления. Отмечена неоднократная смена периодов максимального и минимального прироста торфа, причем эти периоды на всей территории Эстонии оказались близкими по возрасту. В свете полученных расчетов можно предположить существование многовекового ритма торфонакопления порядка 800—900 лет.

10. Выделенные периоды в развитии торфяников Эстонии были сопоставлены с соответствующими данными по торфяникам Швеции, а также с археологическими данными (датирование по C^{14} многослойной мезолитической стоянки Нарва) и со средними значениями возраста пыльцевых зон голоцена Эстонии. Принимая во внимание достаточно четко выраженные общие закономерности, в будущем, после дальнейшей проверки и уточнения геохронологических данных вероятно появится возможность перейти к долгосрочному прогнозированию климата.

Таблица 5

Список датировок, полученных диссертантом

№№ пп	Лаборатор- ный номер образца	Описание образцов	Возраст по C^{14} (лет от 1950 г.)
1	2	3	4

Болото Реммески

1	TA-205	Древесно-тростниковый торф с глубины 0,20—0,25 м	2560±90
2	TA-206	Древесно-тростниковый торф с глубины 0,55—0,60 м	4550±60
3	TA-207	Древесно-тростниковый торф с глубины 0,75—0,80 м	5280±60
4	TA-208	Древесно-сфагновый торф с глубины 0,95—1,00 м	5420±70
5	TA-209	Тростниковый торф с глубины 1,35—1,40 м	6180±70
6	TA-210	Тростниковый торф с глубины 1,80—1,85 м	6760±70
7	TA-211	Торфянистый сапропель с глубины 2,55—2,60 м	7690±70
8	TA-212	Сапропель с глубины 2,60—2,65 м	8090±80
9	TA-213	Сапропель с глубины 2,65—2,70 м	8380±80
10	TA-214	Сапропель с растительными остатками с глубины 3,00—3,05 м	9610±190
11	TA-215	Алеврит с примесью сапропеля с глубины 3,05—3,10 м	10740±130
12	TA-216	Алеврит с примесью сапропеля с глубины 3,40—3,50 м	10770±130

Болото Куйксилла

13	TA-76	Тростниковый торф с глубины 0,93—0,98 м	3730±200
14	TA-64	Тростниковый торф с глубины 1,03—1,08 м	4560±80
15	TA-65	Древесно-тростниковый торф с глубины 1,28—1,33 м	4955±65
16	TA-66	Древесно-тростниковый торф с глубины 1,58—1,63 м	5800±70
17	TA-67	Тростниковый торф с глубины 1,78—1,83 м	6645±70
18	TA-68	Тростниковый торф с глубины 2,13—2,18 м	7785±70
19	TA-69	Тростниковый торф с глубины 2,48—2,53 м	8095±75
20	TA-70	Тростниково-гипновый торф с глубины 3,15—3,19 м	9080±100
21	TA-51	Торфянистый сапропель с примесью глины с глубины 3,30—3,35 м	9350±250

1	2	3	4
Болото Улила			
22	TA-164	Древесно-тростниковый торф с глубины 0,25—0,30 м	515±60
23	TA-201	Тростниково-сфагновый торф с глубины 0,55—0,60 м	1740±70
24	TA-110	Древесно-тростниковый торф с глубины 0,70—0,75 м	2540±70
25	TA-111	Древесно-тростниковый торф с глубины 0,90—0,95 м	3420±90
26	TA-112	Тростниковый торф с глубины 1,25—1,30 м	4635±90
27	TA-113	Тростниковый торф с глубины 1,55—1,60 м	4905±70
28	TA-114	Тростниковый торф с глубины 1,70—1,75 м	5260±70
29	TA-115	Тростниковый торф с глубины 1,80—1,85 м	5460±70
30	TA-116	Тростниковый торф с глубины 1,95—2,00 м	5580±70
31	TA-117	Тростниковый торф с глубины 2,05—2,10 м	5890±75
32	TA-118	Тростниковый торф с глубины 2,15—2,20 м	6315±70
33	TA-119	Тростниковый торф с глубины 2,55—2,60 м	6580±90
34	TA-120	Торфянистая озерная известь с глубины 2,80—2,85 м	6915±70
Болото Тэосааре			
35	TA-85	Сфагновый торф с глубины 0,55—0,60 м	1145±65
36	TA-86	Сфагновый торф с глубины 0,90—0,95 м	1260±65
37	TA-87	Сфагновый торф с глубины 1,00—1,05 м	1670±110
38	TA-88	Древесный торф с глубины 1,55—1,60 м	2855±70
39	TA-89	Древесный торф с глубины 1,75—1,80 м	3125±70
40	TA-90	Древесный торф с глубины 1,90—1,95 м	3465±70
41	TA-91	Древесный торф с глубины 2,05—2,10 м	3935±70
42	TA-92	Древесно-тростниковый торф с глубины 2,20—2,25 м	4265±70
43	TA-93	Древесно-тростниковый торф с глубины 2,30—2,35 м	4735±70
44	TA-94	Древесно-тростниковый торф с глубины 2,45—2,50 м	5245±70
45	TA-109	Тростниковый торф с глубины 2,75—2,80 м	6180±90
46	TA-95	Тростниковый торф с глубины 3,05—3,10 м	6480±70

1	2	3	4
47	TA-96	Тростниковый торф с глубины 3,70—3,75 м	7865±75
48	TA-97	Тростниковый торф с глубины 3,75—3,80 м	8015±80
49	TA-98	Древесно-тростниковый торф с глубины 3,94—4,00 м	8495±85
Болото Калина			
50	TA-143	Пушицево-сфагновый торф с глубины 0,55—0,60 м	1415±125
51	TA-155	Пушицево-сфагновый торф с глубины 0,75—0,80 м	2905±65
52	TA-144	Пушицево-сфагновый торф с глубины 0,85—0,90 м	3520±65
53	TA-145	Пушицево-сфагновый торф с глубины 0,95—1,00 м	3595±65
54	TA-146	Фускум-торф с глубины 1,35—1,40 м	4660±95
55	TA-147	Фускум-торф с глубины 1,45—1,50 м	4805±65
56	TA-148	Фускум-торф с глубины 1,55—1,60 м	4745±95
57	TA-149	Сосново-сфагновый торф с глубины 1,95—2,00 м	5395±70
58	TA-150	Древесно-тростниковый торф с глубины 2,45—2,50 м	6410±70
59	TA-151	Тростниково-гипновый торф с глубины 2,65—2,70 м	7480±190
60	TA-152	Сапропель с глубины 2,81—2,84 м	8040±75
61	TA-153	Сапропель с глубины 2,93—2,96 м	9130±185
Болото Вахару			
62	TA-165	Фускум-торф с глубины 1,60—1,70 м	1430±50
63	TA-166	Фускум-торф с глубины 2,20—2,30 м	2045±65
64	TA-167	Древесно-тростниковый торф с глубины 2,50—2,60 м	2480±65
65	TA-168	Древесно-тростниковый торф с глубины 2,80—2,90 м	3245±65
66	TA-169	Тростниково-гипновый торф с глубины 3,10—3,20 м	4150±70
67	TA-170	Тростниково-гипновый торф с глубины 3,90—4,00 м	5760±70
68	TA-171	Озерная известь с глубины 4,80—4,90 м	8290±110
69	TA-172	Озерная известь с глубины 4,90—5,00 м	9650±110
70	TA-173	Озерная известь с глубины 5,00—5,10 м	9700±110
71	TA-174	Озерная известь, содержащая алеврит с глубины 5,20—5,30 м	10290±130
Болото Оргита			
72	TA-226	Пушицево-сфагновый торф с глубины 1,50—1,55 м	790±60
73	TA-227	Пушицево-сфагновый торф с глубины 2,15—2,20 м	1470±70

1	2	3	4
74	TA-228A	Древесно-сфагновый торф с глубины 2,60—2,65 м	2240±70
75	TA-228B	Древесина (сосна) с глубины 2,60—2,65 м	2000±70
76	TA-229	Осоково-сфагновый торф с глубины 2,70—2,75 м	2620±75
77	TA-230	Древесный торф с глубины 3,00—3,05 м	3815±70
Многослойное поселение Нарва			
78	TA-7	Древесный уголь из I мезолитического слоя	5300±250
79	TA-17	Кость из II мезолитического слоя	6020±120
80	TA-25	Древесный уголь из III мезолитического слоя	7580±300
81	TA 33	Древесный уголь из очага поселения	5820±200
82	TA 40	Древесный уголь из-под очага II мезолитического слоя	6740±250
83	TA-53	Древесный уголь из III мезолитического слоя	7640±180
*			
84	TA-23	Обугленная древесина из поздне-неолитического поселения Лейманишки, Латв. ССР	3970±250
85	TA-27	Кости из поселения Лейманишки	3770±200
86	TA-24	Древесный уголь из неолитического поселения Сарнате, Латв. ССР	4490±250
87	TA-26	Кости из поселения Сарнате	4700±250
88	TA-154	Кость дикой лошади из стоянки Костенки XII (Воронежская обл.)	20900±390

Основное содержание диссертации отражено в следующих работах:

1. Лийва А., Ильвес Э. Синтез метанола для определения естественного радиоуглерода сцинтилляционным методом. Изв. АН ЭССР, т. 11, сер. физ.-мат. и техн. наук, № 4, стр. 272—276, 1962.
2. Лийва А. А., Ильвес Э. О. Металлические кюветы для жидкостных сцинтилляционных счетчиков. Приборы и техника эксперимента, № 5, стр. 215, 1963.
3. Лийва А. А., Ильвес Э. О. О работе радиоуглеродной лаборатории Института зоологии и ботаники АН ЭССР. В кн.: Абсолютная геохронология четвертичного периода, стр. 19—21, Москва, 1963.
4. Ильвес Э., Лийва А. Определение абсолютного возраста субфоссильных костей радиоуглеродным методом. Изв. АН ЭССР, т. 13, сер. биол., № 1, стр. 40—44, 1964.
5. Лийва А., Ильвес Э., Пуннинг Я.-М. Список радиоуглеродных датировок Института зоологии и ботаники Академии наук Эstonской ССР. Изв. АН ЭССР, т. 15, сер. биол., № 1, стр. 112—121, 1966.
- Лийва А. А., Ильвес Э. О., Пуннинг Я.-М. К. Данные геобиохимической лаборатории Института зоологии и ботаники АН ЭССР. В кн.: Верхний плейстоцен, стратиграфия и абсолютная геохронология, стр. 259—264, Москва, 1966.
- Liiva A., Ilves E., Punning J.-M. Tartu Radiocarbon Dates I. Radiocarbon, vol. 8, p. 430—441, 1966.
6. Лийва А., Ильвес Э., Пуннинг Я.-М. Энергетический эквивалент собственных шумов некоторых фотоэлектронных умножителей. Изв. АН ЭССР, т. 15, сер. физ.-мат. и техн. наук, № 1, стр. 88—93, 1966.
7. Пуннинг Я.-М., Лийва А., Ильвес Э. Усовершенствованная методика определения абсолютного возраста по природному радиоуглероду. Изв. АН ЭССР, т. 15, сер. физ.-мат. и техн. наук, № 2, стр. 211—222, 1966.
8. Пуннинг Я.-М., Ильвес Э., Лийва А. Датирование древних образцов радиоуглеродным методом. Изв. АН ЭССР, т. 15, сер. биол., № 4, 1966.
9. Valk U. A., Ильвес Э. О., Мянниль Р. П. Датирование фаз развития лесов по C^{14} по материалам болота Куйксилла в Южной Эстонии. В кн.: Палинология в геологических исследованиях Прибалтики, стр. 120—127, Рига, 1966.
10. Ilves E., Mäenil R., Valk U. Jääajajärgsete metsade aegnemisfaaside vanuse määramine radioaktiivse süsiniku meetodil Kuiksilla soos. Metsanduskud Uuringused V, lk. 235—244, Tallinn, 1967.
11. Пуннинг Я.-М. К., Ильвес Э. О., Лийва А. А. Синтез носителей активности природного радиоуглерода. В кн.: Бюллетень Комиссии по определению абсолютного возраста, вып. 8, стр. 144—146, Москва, 1967.
12. Лийва А. А., Ильвес Э. О., Пуннинг Я.-М. К. Некоторые методические вопросы развития сцинтилляционной техники счета природного радиоуглерода. В кн.: Бюллетень Комиссии по определению абсолютного возраста, вып. 8, стр. 147—149, Москва, 1967.

13. Пуннинг Я.-М., Ильвес Э., Лийва А. Список радиоуглеродных датировок Института зоологии и ботаники АН ЭССР. Сообщение II. Изв. АН ЭССР, т. 16, сер. биол., № 4, стр. 408—414, 1967.
Punning J.-M., Ilves E., Liiva A. Tartu Radiocarbon Dates II. Radiocarbon, vol. 10, p. 124—130, 1968.
14. Пуннинг Я.-М., Лийва А., Ильвес Э. Список радиоуглеродных датировок Института зоологии и ботаники АН ЭССР. Сообщение III. Изв. АН ЭССР, т. 17, биология, № 4, стр. 426—430, 1968.
Punning J.-M., Liiva A., Ilves E. Tartu Radiocarbon Dates III. Radiocarbon, vol. 10, No. 27, p. 379—383, 1968.
15. Ильвес Э., Сарв А., Валк У. Датирование фаз развития голоценовых лесов методом C^{14} по материалу болота Тэосааре (Средняя Эстония). Изв. АН ЭССР, т. 17, химия-геология, № 1, стр. 53—58, 1968.
Ilves E., Sarv A., Valk U. Über C^{14} — Datierungen zur Entwicklungsgeschichte der Wälder an Hand von Materialien aus dem Hochmoor Teosaare (Estnische SSR). Pedobiologia, Bd. 7, S. 329—334, 1968.
16. Ильвес Э., Пуннинг Я.-М., Лийва А. Радиоуглеродное датирование субфоссильных костей. Изв. АН ЭССР, т. 17, биология, № 4, стр. 431—433, 1968.
17. Ilves E., Sarv A., Valk U. Millest vestab turbalasund? Eesti Loodus, Nr. 7, lk. 402, 403, 1968.
18. Ilves E. Kuidas muutus kliima? Eesti Loodus, Nr. 7, lk. 402, 403, 1969.
19. Ильвес Э. Одноканальная сцинтилляционная установка для определения естественного радиоуглерода. Изв. АН ЭССР, т. 18, биология, № 3, стр. 333—339, 1969.
20. Ильвес Э., Пуннинг Я.-М., Лийва А. Список радиоуглеродных датировок Института зоологии и ботаники АН ЭССР. Сообщение IV. Изв. АН ЭССР, т. 18, биология, № 4, стр. 417—426, 1969.
21. Ильвес Э., Сарв А. Стратиграфия и хронология озерно-болотных отложений болота Калина. Изв. АН ЭССР, т. 18, химия-геология, № 4, стр. 377—384, 1969.
22. Ильвес Э., Сарв А. Стратиграфия и хронология озерно-болотных отложений болота Улила (Средняя Эстония). Изв. АН ЭССР, т. 19, химия-геология, № 2, 1970 (в печати).
23. Ильвес Э. О. О колебаниях климата в свете радиометрических (C^{14}) данных. В кн.: Проблемы периодизации и геохронологии плейстоцена, Ленинград, 1970 (в печати).
24. Сарв А. А., Ильвес Э. О. Геохронологическое расчленение озерно-болотных голоценовых отложений Эстонии в свете радиоуглеродных данных. В кн.: Палинология голоцена, Москва, 1971 (в печати).