

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Направление обучения «Химия»

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

**Радиоуглеродное датирование памятников бронзового века**

**Северо-Западного Кавказа**

Студенка 4 курса

Кискина Александра Романовна

Уровень/ступень образования

Бакалавриат

Научные руководители

Ст. преподаватель Калинин Е.О.

Ст. научный сотрудник ИИМК РАН, к.х.н. Зайцева Г.И.

Заведующий кафедрой радиохимии

д.х.н., профессор Смирнов И.В.

Санкт-Петербург

2016

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	5
1.1 Памятники бронзового века Северо-Западного Кавказа .....	5
1.2 История исследования дольменов .....	7
1.3 Классификация древних мегалитов .....	8
1.4 Современные исследования памятников древних культур .....	10
1.5 Методы хронологии .....	11
1.6 Методы изотопной археологии .....	14
1.7 Радиоуглеродный метод датирования .....	16
1.7.1. Ядерно-физические характеристики углерода-14 .....	16
1.7.2 Основы метода, предложенного Либби .....	17
1.7.3 Пробоподготовка .....	23
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	29
2.1 Пробоподготовка образца исследования .....	29
2.1.1 Предварительная очистка образцов угля .....	29
2.1.2 Предварительная очистка образцов костных останков .....	29
2.1.3 Синтез счетной формы .....	30
2.2 Измерение активности $^{14}\text{C}$ в образце .....	33
2.3 Результаты датирования, основанные на количественном анализе содержания радиоуглерода радиометрическим методом .....	36
2.4 Результаты датирования, основанные на количественном анализе содержания радиоуглерода с использованием ускорительной масс-спектрометрии .....	39
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	40
ВЫВОДЫ .....	41
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	42

## **ВВЕДЕНИЕ**

Археология использует различные методы исследования, связанные как с историческими методами, так и заимствованные из естественнонаучных, таких как, например, криминалистика, физика, химия, биология, геология и многих других. С приходом в археологию точных наук, ученые смогли более точно соотнести время существования различных культур и цивилизаций, тогда как раньше это соотнесение было относительным. До того, как исследователи смогли устанавливать точные даты, археология имела весьма смутные границы между различными временными событиями, и зачастую трудно было определить, существовали ли какие-то цивилизации в одно и то же время или их разделяли определенные временные промежутки. Все периоды исчислялись относительно какого-либо события. После внедрения радиоуглеродного датирования эти периоды обрели календарные границы, и появилась возможность построить хронологическую шкалу этих событий в истории.

Радиоуглеродный метод был предложен в 1946 году американским физико-химиком Уиллардом Либби; за эту работу в 1960 году он получил Нобелевскую премию. Данный метод основан на измерении содержания оставшегося углерода-14 в образце. Применяется для датирования образцов органического и карбонатного происхождения, используется археологами для отождествления находки с временным периодом и соответствующей ей культуры.

Объектом наших исследований являются памятники бронзового века Северного Кавказа, к которым относятся преимущественно дольмены и курганы. В данной работе будут исследованы костные останки и прослойки угля, найденные в гробнице при раскопках одного из курганов станицы Новосвободная. Исследование этого кургана возобновилось Трифоновым В.А. в наше время, хотя он был открыт еще в XIX веке Веселовским Н.И.. Прослойки предположительно идентифицируются как остатки кострищ. Каково было назначение этих костров, когда потух последний из них, и означало ли это окончание использования этих мегалитов? Ответы на эти и многие другие вопросы смогут приблизить нас к пониманию и воссозданию целостной картины о жизни древних культур.

На берегу реки Фарс Майкопского района Адыгеи расположена станица

Новосвободная, где у подножия горы Богатырка найдены урочище Клады с многочисленными курганами и около 200 дольменов разной степени сохранности. Здесь они преимущественно плиточные, состоят из известняка и песчаника, что является характерным для данных построек. Все памятники разбросаны по долине и берегам реки Фарс, в разное время здесь велись раскопки и исследования этих мегалитов. До наших дней дольмены дошли не в целостности, большинство разграблено или разрушено. Это объясняется отчасти тем, что местные жители уже много десятилетий берут камни и глину из дольменов и курганов для своих нужд, отчасти многочисленными войнами, которые проходили в этом районе. Также это можно объяснить просто временем, которое не щадит ни цивилизации, ни оставленные ими памятники архитектуры. Впервые раскопки кургана здесь проводил в 1897 году Н.И. Веселовский [1] и обнаружил два дольмена с весьма богатым содержанием. Были найдены захоронения и невероятное количество погребального инвентаря.

*Экспериментальной задачей нашей работы* – была оценка радиоуглеродным методом возраста образцов угля и костных останков, найденных в курганах станицы Новосвободная.

Работа выполнена совместно с Лабораторией археологической технологии Института истории материальной культуры Российской академии наук (ИИМК РАН).

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Памятники бронзового века Северо-Западного Кавказа

Поскольку работа имеет прикладное назначение в археологии и истории, необходимо познакомиться с объектом исследования.

*Мегалиты* – древние сооружения из огромных каменных глыб, характерные в основном для финальных стадий неолита и энеолита (IV – III тыс. до н.э.). К мегалитическим строениям относят две группы сооружений:

- 1) дольмены, менгиры, кромлехи и их сочетания;
- 2) большие сооружения, составленные из четко подогнанных друг к другу камней, к ним относят пирамиды Египта, Латинской Америки, Азии и др.

Более подробно рассмотрим дольмены – многочисленные памятники бронзового века Северо-Западного Кавказа.

*Дольмен* – составное слово, (от брет. *taolmaen* — каменный стол) обозначает древнее погребальное и культовое сооружение, по виду напоминает стол – приподнятое на каменных опорах плита.

Дольмены Западного Кавказа [2] являются одними из древнейших памятников, оставленные народами, жившими примерно в 3-2 тысячелетии до н.э. в период ранней и средней бронзы. Распространенность дольменов обширна, наибольшие скопления этих мегалитических сооружений обнаружено на севере Африки, Кореи, Китае и странах Западной, Северной и Южной Европы.

Мегалиты Западного Кавказа датируются примерно с середины III тысячелетия до н.э. до начала I тысячелетия до н.э. По версии В.И. Марковина [3], эти сооружения были заимствованы от других культур, которые оказывались на этой территории путем миграции вероятнее всего по морским путям. Поскольку до указанного времени в этом регионе не было найдено ничего похожего, историки считают, что идея складывания камней именно по такой технологии не могла просто взять и возникнуть без каких-либо предпосылок. Известно, что во времена возникновения дольменов уже строились гребные корабли и парусники, существовали правила и

законы навигации, используя попутный ветер и силу течений. Таким образом, возникает вопрос, откуда именно пришли «иноземцы», которые принесли с собой идею дольменов? Действительно, кавказские дольмены схожи по конструкции и внешнему виду с дольменами Пиренейского полуострова (Португалия, Испания) и с островами Средиземноморья. Нанеся на карту все места, где были найдены похожие постройки, автор пришел к выводу, что это не просто хаотически разбросанные территории, а соответствуют они морским течениям. В Средиземном море идут от Гибралтара вдоль северного побережья Африки и заворачивают в Черное море против часовой стрелки, омывая вначале Кавказское побережье, а затем его противоположную сторону. И везде, кроме Малой Азии, по линии течений имеются дольмены, в той или иной степени схожие с кавказскими мегалитами.



Рисунок 1. Местонахождения дольменов в мире

Однако все равно определить единый центр возникновения подобных памятников непосильная задача, поскольку на одной территории однотипные постройки существовали в разное время, а наряду с этим разновременные – синхронно [4]. Поэтому идея, что мегалиты – сооружения одной культуры – спорная, доказать ее пока невозможно.

Как уже было указано выше, дольмены изначально были расположены на морском побережье. В Западной Франции есть интересный ряд сооружений, с одного

из которых можно видеть другое, с другого – третье. Получается некая опознавательная, сигнальная система.

Также ведется дискуссия об ориентации дольменов по сторонам света. Признать ли главной частью фасадную плиту с отверстием или без него – открытая дискуссия, поскольку нет единой ориентации дольменов относительно сторон света. Какие-то стоят фасадом на восток, другие на запад, а некоторые и вовсе не привязаны к сторонам света.

Таким образом, сейчас специфика исследования дольменов такова, что ученые пытаются разобраться в нескольких вопросах: их происхождение, назначение каждого типа дольменов, их эволюцию, их архитектурные изменения во времени.

### ***1.2 История исследования дольменов***

История исследования дольменов начинается примерно с XVIII века и является весьма обширной темой для обсуждения [5]. Первопроходцем в изучении дольменов Кавказа можно считать П.С. Палласа. В 1794 г. Он обратил внимание на дольмены у местечка Чокрак-Кой на Таманском полуострове (вероятно, у станицы Фонталовской). После его открытия, сюда стали съезжаться археологи и историки со всей Европы. Часто исследования проводились на разрушенных или опустошенных постройках, иногда и вовсе ученые наблюдали лишь гору камней, оставшихся после древних сооружений. Не смотря на столь долгий период изучения дольменов, до сих пор знания о них являются довольно скудными и не всегда определенными. Если рассмотреть историю исследования дольменов, можно заметить, что это изучение было бессистемным: одни ученые хотели лишь создать карту распространения дольменов (Э.Шантр, Ж. де Морган, В.М. Сысоев и др), других интересовала архитектура этих сооружений ( Н.И. Веселовский, В.И. Сизов и др), ну а третьи изучали дольменный материал ( А.П. Байерн, Л.П. Берже, А.С. Уваров, П.С. Уварова, Е.Д. Фелицин и др.)

Очень важный вклад в изучение дольменов внес Е.Д. Фелицын. Он создал карту памятников, раскопал несколько десятков дольменов и создал их типологию.

Также стоит отметить Л.И. Лаврова, он создал классификацию дольменов, которой пользуются до сих пор. Также он создал карту расположений всех найденных дольменов и кратко описал каждый из них.

### ***1.3 Классификация древних мегалитов***

Все дольмены отличаются друг от друга по конструкциям и внешнему виду. У археологов существует классификация этих мегалитических построек, однако, поскольку до сих пор доподлинно неизвестны цели постройки таких сооружений, она основана на их внешнем виде. Классификация по Л.И. Лаврову [6]:

*1. Плиточные дольмены.* Самый распространенный вид дольменов, состоит из цельных плит. Лаз на фронтальной панели обычно делался круглым и плотно закрывался каменной пробкой. Этот тип дольменов считается древнее, чем корытообразный.

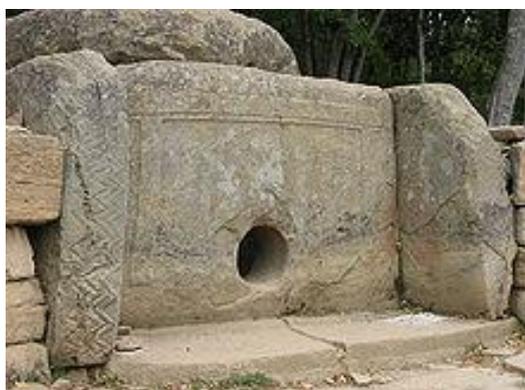


Рисунок 2. Плиточный дольмен

*2. Составные.* Частично или полностью созданы из отдельных блоков. Имеют сложное геометрическое соединение, могут быть круглыми, подковообразными или прямоугольными по форме. Крыша всегда делалась из одной каменной плиты. Таких дольменов осталось меньше всего, поскольку легкие камни растащить проще.

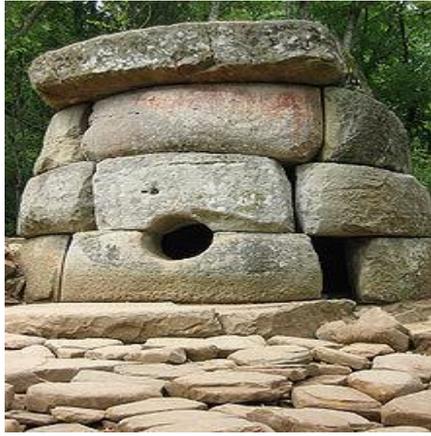


Рисунок 3. Составной дольмен

3. *Корытообразный или полумонолитный.* Изготовлен в форме сосуда, образующего пол и стены сооружения, накрыт плитой. Может составлять с горой одно целое, либо быть отделенным от горы, представляя обработанный валун. Такие дольмены строились предположительно позднее плиточных, так как архитектурно копируют его фронтальную плиту с выступающими боковыми плитами. Пол делался вровень с низом лаза, тогда как у плиточных и составных такого не наблюдалось.



Рисунок 4. Корытообразный дольмен

4. *Дольмены-монолиты.* Самые загадочные, т.к. внутренняя камера полностью высекалась в скале через узкий лаз. Такой метод постройки был очень трудоемким; на территории Российской Федерации найден лишь один такой дольмен.



Рисунок 5. Дольмен-монолит

После открытия Новосвободненских курганов А.Д. Резепкиным была предложена новая классификация [7].

1. *Прямоугольные гробницы* — одно- и двухкамерные новосвободненские и подобные им гробницы, являющиеся продолжением развития западноевропейских галерейных гробниц.
2. *Подковообразные гробницы*, которые происходят от западноевропейских круглых купольных коридорных гробниц.
3. *Дольмены* — конечный вариант развития предыдущего типа.

#### ***1.4 Современные исследования памятников древних культур***

В изучение и систематизацию знаний о дольменах внесли большой вклад ученые ИИМК РАН Санкт-Петербурга. Так, старший научный сотрудник В.А.Трифонов уже много лет осуществляет раскопки, которые проводятся на территории Кавказа. Ему принадлежат труды по исследованию и описанию дольменов в долине р. Жар и дольменного комплекса в поселке Джугба. Наиболее известное его открытие дольмен «Колихо», погребенный под оползнем, вследствие чего его содержимое полностью сохранилось до наших дней. В нем были обнаружены захоронения, производившиеся на протяжении более 450 лет.

Также стоит отметить А.Д.Резепкина, который открыл и исследовал несколько дольменов Западного Кавказа с большим количеством погребального инвентаря. Он исследовал Новосвободненские курганы, написал много статей и стал виднейшим специалистом по этой культуре. Помимо всего этого сделал много полезного для

изучения истории этой местности. А.Д.Резепкин создал новую классификацию дольменов, основываясь и на европейских дольменах, установил индоевропейское происхождение Новосвободненской культуры.

ИИМК РАН провел и проводит очень много исследований памятников бронзового века, в том числе и их датирование [8]. Было проведено датирование памятников предскифского и начального скифского периода XIII-VII вв. до н.э. (*1 период*); раннескифского периода VII-VI вв. до н.э. (*2 период*); скифского периода второй половины VI-III вв. до н.э. (*3 период*) Зайцевой Г.И., Марсадоловым Л.С., Боковенко Н.А. и др.

### ***1.5 Методы хронологии***

Методы датировки археологических находок различны. Сегодня археология имеет в своем арсенале не только исторические и археологические приемы, но и использует точные науки для достижения своих целей. Наиболее применяемые из таких это палеомагнитный и изотопные методы.

Рассмотрим кратко классические археологические методы [8], [9]:

- Типологический метод предполагает типологическое сопоставление отдельных памятников, иногда территориально удаленных друг от друга. В методе объединяют находки в типологические ряды – серии вещей, которые имеют повторяющиеся или прогрессирующие признаки. Древние предметы сохраняют в себе следы «эволюции». Вещи, использовавшиеся для одних целей, при их изготовлении мастерами разных поколений изменялись так, что иногда можно наблюдать появление, совершенствование и «вырождение» отдельных признаков, присущих этим предметам. Для установления даты такой серии необходимо иметь несколько археологических объектов, содержащих вещи этого типа. Отрезок времени, ограниченный крайними датами в этой серии, и будет определять дату. Этот метод, предложенный шведским археологом Оскаром Монтелиусом, изначально предполагал выявление эволюции предмета, прослеживались последовательные изменения в технологии изготовления и так далее. Однако со временем, как и любой

другой научный метод, стал претерпевать изменения, его стали совершенствовать и развивать, что привело к видоизменению данной датировки.

На деле задача не так проста – необходимы глубокие знания не только эпохи и ее особенностей, но и также особенностей самой найденной вещи, будь то кувшин или оружие. Типология, как аналитическая процедура, требует абстрагирования и упрощения действительности.

- Метод датировки по аналогиям и импортным материалам более прост в использовании по сравнению с предыдущим методом, скажем, более объективный. Всем нам известна склонность людей заимствовать что-то у других, вот и много тысячелетий назад наши предки не были исключением. Известны случаи нахождения артефактов за много тысяч километров от их места производства. Это могло произойти вследствие вольного или невольного обмена: первобытный обмен, торговля, грабеж, подражание лучшим образцам или угон в плен мастеров. Например, на Конецгорском селище Ананьинской культуры, расположенном при впадении в Каму реки Чусовой, была найдена египетская статуэтка бога Амона, датированная VII веком до н. э. (между Чусовой и Египтом расстояние по прямой около 4 тыс. км). Это дает возможность приблизительно датировать селище у села Конец Гор в Прикамье. Однако такие «прямые» датировки мало обоснованы, так как трудно определить время, в течение которого данная статуэтка двигалась от места своего изготовления к бассейну Камы. Поэтому археологи предпочитают многоступенчатые сопоставления, при которых расстояние между каждой парой сопоставляемых комплексов относительно невелико. Такой метод немецкий археолог Эггерс назвал «методом домино»: комплексы с одинаковыми вещами выстраиваются в длинную цепочку, как костяшки домино. Например, при находке какого-нибудь артефакта в одной стране, скажем, вазы определенной формы, находится подобная ваза в совершенно другом месте у другой цивилизации, и времена использования или изготовления этих изделий датируются примерно одним периодом. Так, постепенно, выстраивается последовательная цепочка таких находок из аналогий. Более надежный результат дает метод перекрестных датировок, здесь комплексы выстраиваются в цепь не в одном направлении, а как бы навстречу друг другу. Такие даты были установлены Эвансом для II периода среднеминойской культуры. В этом слое найдена египетская статуэтка с надписью, по которой она датировалась временем XII—XIII династии (XX—XVIII

вв. до н. э.). С другой стороны, в Египте при раскопках памятников XX—XIX вв. до н.э. (Абидос, Кахуна) найдено много черепков керамики стиля Камарсс, характерной для среднеминойского периода II.

Общая схема рассуждений примерно такая: предмет *A* найден, например, в Египте, и по надписи датируется временем *t*. Предмет *B* найден в недатированном комплексе, но очень похож на предмет *A*. Следовательно, предмет *B* можно датировать временем, близким к периоду *t*. Но что значит близким? Это может быть раньше или позже времени *t*. В ответе на этот вопрос решающую роль играет место находки предмета *B* и один из постулатов теории диффузии, согласно которому все основные достижения культуры произошли в древних цивилизациях, а затем распространились на «варварскую периферию», как круги на воде. Отсюда и другое название — теория «культурных кругов». Если предмет *A* найден в Египте, а сходный с ним предмет *B* на Северном Кавказе, то скорее всего он является подражанием предмету *A*, т. е. по времени несколько более поздним. Но насколько поздним — на 50, 100 или более лет, — этого, наверное, никто сказать не может. На практике, конечно, все происходит значительно сложнее. Однако общая схема датировок по аналогиям выглядит именно так. В поисках аналогий стоит уделять внимание не только на сходство между вещами (технология производства, материал и т.д.), но и сходства между признаками, что дает более точный результат. Однако также не стоит забывать, что иногда схожесть предметов обусловлена вовсе не контактом этих цивилизаций или народностей, но элементарно бытовой необходимостью, которая возникала у разных народов в одинаковых условиях существования. Еще одно важное правило при использовании такого метода датирования гласит, что наиболее надежными основаниями для датировки по аналогиям являются сочетания разных вещей или разных признаков в одном закрытом комплексе.

Обобщая знания о данном приеме, можно сказать: датировка по аналогиям — это скорее не один какой-то метод, а целая совокупность исследовательских приемов и методов, и он не является строго научным, поскольку не всегда можно прийти к удовлетворительной сходимости результатов.

Разумеется, здесь были рассмотрены основные приемы археологии в

датировании образцов и артефактов, а эти приемы в свою очередь делятся на многие другие, обусловленные различными подходами в исследовании того или иного исторического объекта. Наиболее проверенным и независимым от внешних факторов является метод радиоизотопного датирования, его еще называют радиометрическим методом датирования.

### ***1.6 Методы изотопной археологии***

Стремительное развитие ядерной физики и усовершенствование технологий, привело к тому, что к середине XX века была достигнута высокая точность радиоизотопных датировок. Датирование происходит по измерению интенсивности излучения определенного радиоактивного элемента в образце после длительной экспозиции. Самые известные методы радиоизотопного датирования геологических образцов — калий-аргоновый, уран-свинцовый и радиоуглеродный.

Практически все химические элементы имеют изотопы. Изотопы представляют собой два или более нуклида, относящихся к одному и тому же элементу, обладающие одинаковым числом протонов, но разным числом нейтронов. Например, три изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{14}\text{C}$  обладают 6 протонами и 6, 7 и 8 нейтронами соответственно. Изотопы обладают одинаковыми химическими свойствами, но различным физико-химическим поведением. Бывают стабильные и радиоактивные изотопы. Радиоактивные изотопы самопроизвольно распадаются с образованием нуклидов других элементов, т.е. радиоактивный материнский элемент распадается с образованием дочернего радиогенного нуклида [10].

Радиоактивность – внутриядерный процесс. Важное отличие данного метода датирования от предыдущих, археологических – независимость его от изменения температур, давления и прочих внешних условий. Закон радиоактивного распада обуславливается лишь ядерно-физическими характеристиками элемента. Распад вещества по закону радиоактивности следует экспоненциальному закону:

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t},$$

где:

$N_t$  – число атомов, не претерпевающих распад к моменту  $t$ ,

$N_0$  – число атомов, присутствующих в начальный момент  $t=0$ ,

$\lambda$  – постоянная распада - константа, характерная для индивидуального радиоактивного вещества.

При датировании образцов необходимо учитывать количество дочерних продуктов. Активность  $dN_t/dt$  определяется как доля  $dN_t$  нестабильного нуклида  $N$  (с исходным количеством атомов  $N_0$ ), распадающегося за период времени  $dt$  с образованием нестабильных дочерних атомов  $D = N_0 - N_t$ . Подставляя  $(N_0 - D)$  в формулу радиоактивного распада вместо  $N_t$  получаем:

$$D/N_0 = 1 - e^{-\lambda t},$$

а  $(D + N_t)$  вместо  $N_0$  :

$$D/N_t = e^{\lambda t} - 1.$$

В зависимости от известного параметра -  $D$ ,  $N_t$  или  $N_0$  возраст  $t$  можно рассчитать по следующим формулам:

$$t = 1/\lambda \ln (D/N_t + 1)$$

$$t = 1/\lambda \ln (N_0/N_t).$$

При определении возраста изотопным методом предполагают, что ни материнский, ни дочерний нуклиды не появляются и не исчезают кроме как в результате самого процесса распада. Иначе говоря, при отсутствии радиоизотопного фракционирования, т.е. изотопы не вымываются и не привносятся никакими внешними факторами.

Из изотопных методов датирования, помимо радиоуглеродного, используются также калий-аргоновый, стронциевый, свинцовый и некоторые другие.

Калий-аргоновый метод основан на распаде радиоактивного калия-40, при котором часть этого изотопа превращается в аргон-40, период полураспада которого составляет 1300 млн лет. Применяется для датирования образцов минералов и

вулканических руд, образовавшихся миллионы лет назад.

Рубидиево-стронциевый метод основан на медленном распаде радиоактивного изотопа рубидий-87 с последующим превращением в изотоп стронций-87. Применяется для датирования минералов и горных пород, с предположительным возрастом в несколько сотен миллионов лет. [11]

Помимо изотопных методов датирования, археология использует и методы стабильных атомов. Например, при исследовании костных тканей из дольмена «Колихо», было измерено соотношение изотопов стронция-87/86, с помощью которого можно определить миграцию древних народов, палеодиету и многое другое. Сопоставляя найденное соотношение изотопов в костях с соотношениями в артефактах из других регионов, было установлено, что люди, захороненные в этом дольмене, жили в другом регионе, а в конце жизни возвращались на малую родину[12].

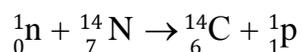
## ***1.7 Радиоуглеродный метод датирования***

### ***1.7.1 Ядерно-физические характеристики углерода-14***

Радиоуглерод - радиоактивный изотоп химического элемента углерода с атомным номером 6 и массовым числом 14.

Углерод-14 является одним из природных радиоактивных изотопов. В 1940 году его впервые обнаружили во время своих экспериментов американские физики Мартин Дэвид и Сэмюэль Рубен. Его период полураспада был оценён позже, и в настоящее время общепринятым считается  $5730 \pm 30$  лет, (Либби в 1951 году принял период полураспада в  $5568 \pm 30$  лет). Это позволило использовать данный изотоп для установления возраста радиоактивным методом при датировании образцов биологического происхождения возраста до 55 000 лет. Наиболее часто используется в ледниковой и постледниковой геологии, в археологии, а также в физике атмосферы, геоморфологии, гляциологии, гидрологии и почвоведении, в физике космических лучей, физике Солнца и в биологии, не только для датировок, но и как радиотрейсер различных природных процессов.

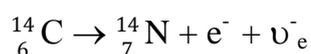
Углерод-14 образуется в верхних слоях тропосферы и стратосферы в результате поглощения ядрами азота-14 тепловых нейтронов. Нейтроны, в свою очередь, являются результатом взаимодействия космических лучей (протонов) и атомов азота атмосферы.



Относительное содержание углерода-14 по отношению к стабильному углероду-12 в атмосфере остается примерно постоянным. Как и обычный углерод,  ${}^{14}\text{C}$  вступает в реакцию с кислородом, образуя углекислый газ, который нужен растениям в процессе фотосинтеза. Люди и различные животные затем потребляют растения и изготовленные из них продукты в пищу, усваивая, таким образом, и углерод-14.

С наибольшей скоростью углерод-14 образуется на высоте от 9 до 15 км на высоких геомагнитных широтах, и затем он равномерно распределяется по всей атмосфере.

Углерод-14 претерпевает  $\beta^-$ -распад, в результате которого образуется стабильный изотоп  ${}^{14}\text{N}$  [13]:



### ***1.7.2 Основы метода, предложенного Либби***

Углерод в природе представлен тремя изотопами - двумя стабильными  ${}^{12}\text{C}$  и  ${}^{13}\text{C}$  и одним радиоактивным  ${}^{14}\text{C}$ . Радиоуглерод стабилизируется в виде  ${}^{14}\text{CO}$  и  ${}^{14}\text{CO}_2$  и включается в биогеохимический цикл обращения углерода. Из атмосферы он переходит в биосферу, поглощаясь в виде  $\text{CO}_2$  растениями в ходе фотосинтеза, затем он попадает в организмы травоядных животных, которые питаются этими растениями и в организмы хищников, питающихся этими травоядными. Пути попадания  $\text{C-14}$  в биологические объекты различны, поэтому просто отметим, что он содержится во всех биологических объектах. Радиоуглерод также поглощается поверхностными слоями океана. Оттуда он может вернуться опять в атмосферу или уйти в глубинные

слои океана, где проводит тысячи лет. Какая-то часть выводится из оборота практически безвозвратно - в осадочные породы. Какая-то часть возвращается назад в атмосферу. Радиоуглерод, мигрируя по всем этим путям, постоянно претерпевает радиоактивный распад. В разных резервуарах его относительное содержание будет различным в силу того, что равновесие в них устанавливается по-разному [14], [15].

Содержание радиоуглерода в атмосфере зависит от различных причин и весьма вариабельно вследствие следующих обстоятельств [13], [16]:

*1) Изменения скорости образования -*

- внешние вариации потока галактических космических лучей;
- солнечная модуляция потока галактических лучей;
- солнечные космические лучи;
- геомагнитное поле.

*2) Вариации углеродо-обменной системы -*

- эта система тесно связана с климатом и отзывается на все его заметные изменения;
- экспоненциальный хвост спадания мощного импульса радиоуглерода, инжектированного в атмосферу во время атмосферных ядерных испытаний (бомбовый эффект);
- антропогенный фактор, выраженный вырубкой лесов и их сжиганием (сдвиг в сторону легких изотопов).

*3) Внешнее антропогенное воздействие -*

- массовое использование ископаемых топлив (выброс «мертвого» углерода, эффект Зюсса);
- работающие реакторы АЭС и ускорители.

Для анализа объектов суши и морских объектов используется разная постоянная концентрация углерода, иначе говоря, разные калибровочные кривые, т.к. перемешивание радиоуглерода в двух средах происходит по-разному. Процессы, происходящие в этих резервуарах - различны, поэтому существуют отдельные кривые для биосферы и гидросферы. Эти калибровочные кривые постоянно редактируются и

обновляются. [17]

В применяемом нами методе мы опираемся на тот факт, что за последние 11000 лет содержание  $^{14}\text{C}$  в среде не изменилось (в определенных пределах), и поток космических лучей был постоянен:

$$^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 1,2 \cdot 10^{-12}.$$

Радиоуглеродное датирование применяют, как уже указывалось выше, к следующим углеродсодержащим образцам: древесный уголь, дерево, кости, кораллы, ракушки, донные отложения и любые другие объекты органического и карбонатного происхождения. [18]

Итак, мы знаем, что радиоуглеродным методом датируются образцы, которые на протяжении всей “жизни” находились в состоянии обмена с атмосферой, то есть содержание изотопов было такое же, как и в окружающей среде. Для датировок выделяют фракции и соединения, которые устойчиво сохраняют прижизненное изотопное отношение. При определении календарного возраста осуществляется учет изменяющегося во времени атмосферного содержания радиоуглерода на момент “жизни” образца. Таким образом, оба условия надежного радиоизотопного датирования выполнены – условие консервации и условие известного начального состояния. После смерти образца обмен с окружающей средой прекращается и присутствующий в организме С-14 лишь убывает из-за радиоактивного распада. Принцип радиоизотопного датирования, в общем, очень прост. Если мы измеряем содержание изотопа в настоящее время, мы знаем начальное содержание радиоактивного изотопа в образце и учитывается поправка на радиоизотопное фракционирование, то промежуток времени от “начального” до момента измерения легко рассчитывается, зная период полураспада радиоактивного изотопа.

$$N_t = N_0 (1/2)^{t/T}$$

Поскольку мы знаем, что при исследовании археологических объектов практически невозможно избежать загрязнений «привнесенным» радиоуглеродом, необходимо выделять из этого образца фракцию, где такое «привнесение» минимально или отсутствует. Например, если это костная ткань – из нее выделяется

коллаген, содержащийся только в ней. Для древесных материалов это целлюлоза или лигнин. Для улиток – хитин. [19] Благодаря выделению этих фракций мы убеждаемся, что не происходило «загрязнения» образца изотопами после его «смерти».

После измерения фона, стандарта и образца рассчитывается время, прошедшее после прекращения обмена образца с окружающей средой, с учетом изменения концентрации углерода в атмосфере. Для этого считается отклонение образца от эталона  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ :

$$\delta^{14}\text{C} = (A_{\text{обр}}/A_{\text{эт}} - 1) * 1000 \text{ permill}$$

Также измеряется изотопное отношение  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ :

$$\delta^{13}\text{C} = (A_{\text{изм}}/A_{\text{эт}} - 1) * 1000 \text{ permill}$$

Это позволяет контролировать возможное изотопное фракционирование на стадии обработки образца и эталона (в виде отклонения от международного стандарта). Для возможности прямого сравнения радиоуглеродных измерений для различных образцов, их приводят к стандартному изотопному сдвигу  $\delta^{13}\text{C} = -25$  permill:

$$\Delta^{14}\text{C} = \delta^{14}\text{C} - 2(\delta^{13}\text{C} + 25)(1 + 10^{-3}\delta^{14}\text{C}) \text{ permill}$$

В окрестности  $\delta^{13}\text{C} = -25$  промилле значения изотопного сдвига типичны для большинства деревьев. Поскольку древесина обеспечивает большинство радиоуглеродных образцов - выбор сдвига очевиден.

После введения поправки на изотопный сдвиг, рассчитывается радиоуглеродный возраст образца:

$$\text{Возраст} = 8033 \ln (1/(1 + 10^{-3}\Delta^{14}\text{C})) \text{ лет ВР [20], [13]}$$

Здесь константа 8033 - это постоянная распада  $^{14}\text{C}$ , с периодом полураспада по Либби, равному 5568 лет. Этот возраст, называемый радиоуглеродным, измеряется в годах ВР (before present, present =1950 AD). Для перехода к календарному возрасту в календарных годах радиоуглеродный возраст необходимо откалибровать [21]. Эта калибровка выглядит следующим образом: на графике с некоей кривой, где по одной

оси отложены календарные года, а по другой - радиоуглеродные, находят календарные года, соответствующие определенным радиоуглеродным концентрациям. Кривая называется дендрохронологической кривой, составляется она на основе измерений содержания углерода-14 в годичных кольцах деревьев, показывает концентрацию углерода в атмосфере в различные года и тысячелетия.

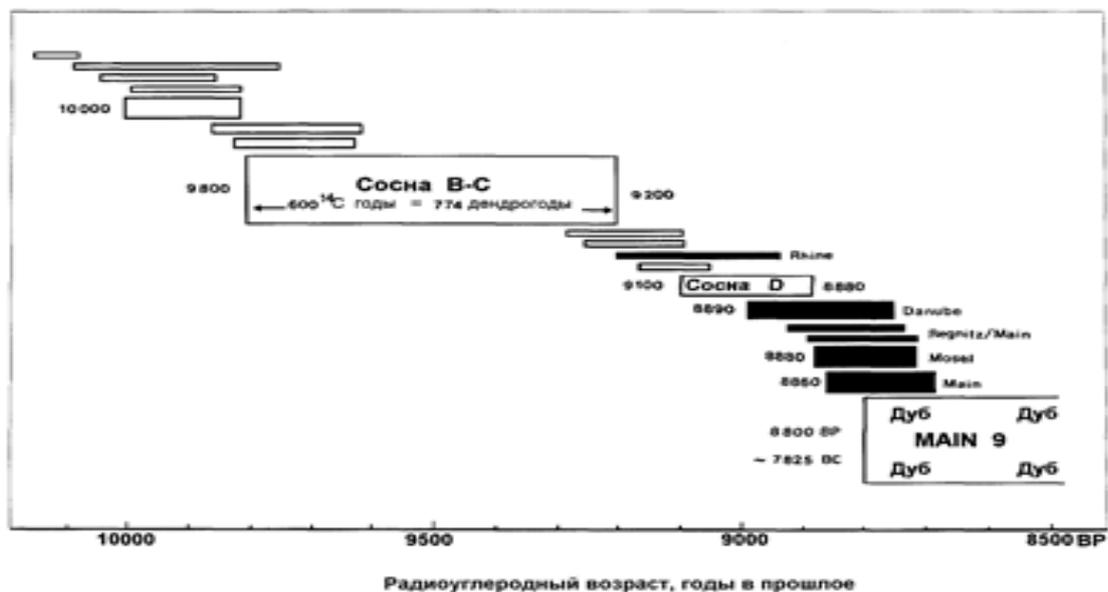


Рисунок 6. Протяженность отдельных дендрощкал разных деревьев. [22]

Дендрохронологическая кривая не всегда имеет линейную зависимость, что связано с изменениями содержания С-14 в атмосфере в связи с указанными выше причинами. Также на его содержание может влиять глобальные изменения температур, как, например, «гальштатское плато», охватывающее примерно 400 лет.

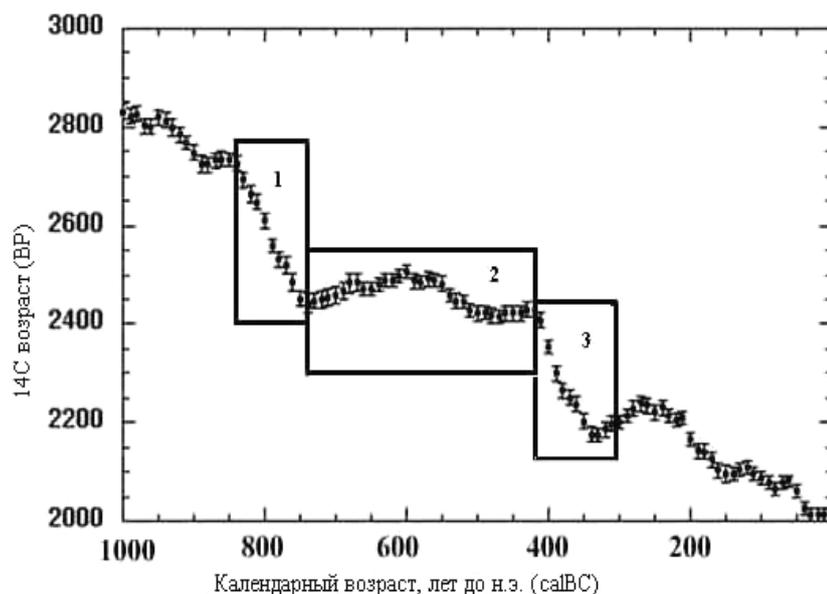


Рисунок 7. Отклонение от линейности калибровочной кривой

Учеными установлено [23], что как раз в этот период, с 800 г. до н.э. по 400 г. до н.э. наблюдалось изменение климата: уменьшение солнечной активности и, наоборот, увеличение интенсивности космических лучей, что приводило к увеличению концентрации радиоуглерода в атмосфере. Такие участки возникают повсеместно на калибровочных кривых, поэтому для более точного определения календарного возраста используют так называемый «wiggles matching» метод [24]. Он заключается в следующем: для участка шкалы, имеющей сложную зависимость, строится дополнительно «плавающая шкала», основанная на образцах другого дерева хорошей сохранности. Далее подсчитывают число колец, соотносят их с календарными временами (по количеству годовых колец), и для каждого кольца измеряют содержание С-14. После коррелируют шкалу каждого годовичного кольца с участком, который необходимо определить и по схожести неровности находят нужное время. Таким образом, мы снижаем ошибку измерения на порядки.

Дендрохронологические шкалы обеспечивают нам нормальную зависимость до 12000 лет, в силу длительности жизни самих деревьев, однако мы сказали, что радиоуглеродным методом датируются образцы до 55 000 - 60 000 лет. Это объясняется тем, что для построения калибровочных кривых после 12 000 лет используются образцы не деревьев, а карбонатные отложения, например, донные озерные отложения; морские объекты и многие другие. Это вызывает некоторые

трудности, поскольку выше уже было сказано, что перемешивание в гидросфере и биосфере происходит по-разному. Исследователи постоянно трудятся над решением этой проблемы с помощью введения специальных поправок в результаты. Внесение этих поправок возможно лишь тогда, когда исследователи точно знают, какие климатические изменения происходили на Земле, поскольку именно они в наибольшей степени влияют на разную скорость перемешивания в этих обменных резервуарах [25]. Так, в 2012 году международная группа ученых, обнаружили озеро Суйгецу, донные отложения которого формировались каждый год, при этом *практически не подвергаясь изотопному фракционированию*, по аналогии с годовыми кольцами деревьев. На основании полученных данных они смогли продлить дендрохронологическую кривую до 52800 лет до н.э. [26]

Все калибровочные кривые занесены в специальные пакеты прикладных программ, которые позволяют перевести «радиоуглеродные» даты в календарные. Таких программ существует множество, все они постоянно обновляются, дополняются и редактируются. Наиболее часто используемые это CAL , разработанная в Гронингене [27], программа CALIB, созданная в Университете Вашингтона и различные версии программы OxCal, разработанные в лаборатории Оксфорда, IntCal09, написанная научной группой Такеши Накагава.

### ***1.7.3 Пробоподготовка***

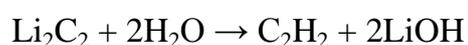
В нашей работе мы определяли содержание  $^{14}\text{C}$  методом жидкостной сцинтилляции, поэтому пробоподготовка была рассмотрена только для этого метода.

В зависимости от материала образца и метода регистрации  $^{14}\text{C}$  пробоподготовка различна. Всегда необходимо проводить предварительную очистку от неорганических загрязнителей, таких как карбонаты, и органических, таких как, например, гумусовые кислоты. Стоит отметить, что предварительная очистка одинакова для всех методов определения  $^{14}\text{C}$ . Для этих целей обычно используют соляную кислоту (HCl) и раствор щелочи (NaOH). Образец предварительно измельчается механическим способом, далее его промывают горячим 2-3% раствором

соляной кислоты для удаления карбонатных загрязнителей, после чего промывают дистиллированной водой. Затем образец подвергают воздействию горячего 1-2% раствора NaOH, что позволяет удалить из него органические кислоты. Далее следует промывка снова кислотой для нейтрализации образца перед сушкой. В конце образец снова промывается дистиллированной водой и сушится в печи. Такая предварительная обработка применяется к следующим образцам: уголь, дерево, торф или ткань. [13]

Если же образец представляет собой костные останки, существуют два пути предварительной обработки в зависимости от поставленной задачи. Иногда нет необходимости в особо точном анализе, тогда задача пробоподготовки облегчается. Как уже было сказано выше, для снижения погрешности результата иногда выделяются специальные фракции, которые не испытывали активного обмена с окружающей средой после «смерти» образца. Если речь идет о костных останках, в таком случае выделяется коллаген [28], так как было доказано, что он в меньшей степени подвергается загрязнению. В нашей работе задача была поставлена таким образом, что у нас не было необходимости выделять коллаген, поэтому в качестве предварительной пробоподготовки, костные останки вымачивались в плавиковой кислоте в течение суток для удаления бактерий и растворения силикатов. После этого образец промывался дистиллированной водой, обрабатывался едким натром (1-2%), снова водой, после чего отправлялся в печь на сушку. [29]

Далее нужно перевести образец в элементарный углерод, т.е. если проводится анализ таких объектов, как уголь, дерево или органика – он сжигается до элементарного углерода - угля. Исключение составляют костные останки, они сплавляются с литием без предварительного сжигания, чтобы не было потерь радиоуглерода. Если счетной формой выбран бензол, то с этого момента пробоподготовка становится универсальной и протекает по следующей схеме превращений:





После получения счетной формы, в нее добавляется активатор и смеситель, после чего пробирка с жидким сцинтиллятором помещается в холодильник. [13]

#### ***1.7.4 Методы количественного определения C-14***

Определение содержания  $^{14}\text{C}$  в образце проводят с помощью бета-радиометрии (сцинтилляционные, газоразрядные пропорциональные детекторы). Так же в настоящее время находит применение ускорительная масс-спектрометрия (УМС).

Сегодня в лабораториях используют в основном жидкостно-сцинтилляционные счетчики и ускорительные масс-спектрометры. По метрологическим характеристикам они примерно сопоставимы. Основной и безоговорочный плюс УМС – количество образца, необходимое для датирования. Составляет от 50 мкг до 2 мг.

Ускорительная масс-спектрометрия не является радиометрическим методом определения C-14, ее принцип основан на поштучном подсчете редкого изотопа.

Мы не будем подробно останавливаться подробно на этом методе. Общая схема ускорительной масс-спектрометрии следующая:

- 1) выбивание ионов из образца;
- 2) отклонение основных изотопов из ионного пучка;
- 3) ускорение ионного пучка;
- 4) очищение ионного пучка от изобар;
- 5) поштучный подсчет редкого изотопа.

С помощью изучения изотопного соотношения в образце, возможности этого метода очень велики. В археологии, помимо построения дендрохронологических кривых, все чаще используют этот метод для установления палеодиеты древних людей, изучения изменения климата, эффекта обменных резервуаров и многих других задач. [30]

Ускорительная масс-спектрометрия все прочнее и прочнее входит в практику радиоуглеродного датирования. Однако не все лаборатории могут себе позволить столь дорогое оборудование.

Жидкостный сцинтилляционный метод является радиометрическим методом, основан на измерении активности  $\beta$ -излучения  $^{14}\text{C}$ .

Сцинтиллятор – вещество, которое испускает световой импульс на каждый акт возбуждения. Для подсчета сцинтилляций используют ФЭУ. В жидком сцинтилляторе, состоящем из растворителя и активатора, происходят следующие взаимодействия:

- 1) возбуждение молекул растворителя бета-частицами;
- 2) перенос энергии возбуждения между молекулами растворителя и активатора;
- 3) эмиссия световых фотонов вследствие поглощения энергии возбуждения молекулами активатора [13]

Чем больше эффективность преобразования энергии ядерных частиц в фотоны, тем лучше считается сцинтиллятор.

Фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) состоит из фотокатода и анода, между которыми располагаются диоды, ответственные за усиление импульса. Под действием образующегося светового импульса в сцинтилляторе происходит эмиссия электронов с фотокатода ФЭУ. Образующийся первичный электронный импульс под действием электрического поля направляется на первый диод ФЭУ, с которого выбиваются вторичные электроны из-за появления у первичных электронов дополнительной энергии. Таким образом, происходит увеличение количества электронов. Далее эти вторичные электроны, также под воздействием электрического поля, попадают на второй диод, после чего опять происходит увеличение количества электронов. Когда этот поток достигает анода, электрический импульс увеличивается настолько, что становится возможна его дальнейшая регистрация. [31]

Для счета  $\beta$  – частиц радиоуглерода низкой чувствительности, к ФЭУ

предъявляются следующие требования:

- а) высокая интегральная чувствительность фотокатода и высокая анодная чувствительность;
- б) высокий квантовый выход;
- в) предельно низкий уровень собственных шумов;
- г) высокая стабильность при долговременной работе.

Для снижения числа ложных импульсов ФЭУ, возникающих в результате темнового потока ФЭУ, используют дискриминаторы. Темновой поток – ток, протекающий в цепи ФЭУ при отсутствии световых импульсов (вырывание электронов с поверхности фотокатода и динодов из-за тепловых колебаний и под действием приложенного напряжения; ионизация остаточного газа и паров щелочного металла ускоренными электронами). Вследствие этого происходит включение образовавшихся частиц в механизм динодного усиления. Число первичных электронов, образовавшихся из-за прохождения  $\beta$ -излучения через скинтиллятор, намного больше, чем первичных электронов, вызванное темновым током. Поскольку амплитуда импульса, сформированного в ФЭУ, пропорциональна числу первичных электронов, амплитуды этих ложных импульсов меньше, чем амплитуды полезных импульсов. Дискриминатор разделяет импульсы по амплитудам, что позволяет практически полностью исключить влияние фона самого ФЭУ на результат измерения.

Радиометрическая установка сильно подвержена влиянию внешних факторов, например, космическому излучению, поэтому ее защищают свинцовыми пластинами и бетоном. Если защита работает должным образом, уровень фона прибора будет минимальным и оставаться постоянным.

Таким образом, если максимально устранить все источники завышенного фона, можно добиться практически минимального его значения. Чем меньше уровень фона – тем больше предел обнаружения этого метода.

Взаимосвязанные измерения скорости счета образца, фона и эталона

осуществляются лишь тогда, когда обеспечивается одинаковая сцинтилляционная эффективность жидких сцинтилляторов. Применяемый способ синтеза и очистки бензола позволяет получить бензол необходимой степени чистоты. Однако по некоторым причинам, например, из-за не очень тщательной очистки ацетиленом и осушки бензола, приготовленный сцинтиллятор может иметь пониженную эффективность. Также в процессе измерений возможно изменение коэффициента усиления ФЭУ, предусилителя и усилителя. Поэтому перед измерением активности  $^{14}\text{C}$  каждого образца необходимо проверить эффективность сцинтиллятора и коэффициента усиления установки при помощи внешнего  $\gamma$  - источника.

Калибровку радиоуглеродной установки можно проводить двумя способами:

1) измерением скорости счета комптон-электронов, создаваемых  $\gamma$ -источником в жидком сцинтилляторе, на краю их спектра, где наблюдается резкое падение скорости счета с увеличением порога дискриминатора;

2) измерением скорости счета комптон-электронов в двух смежных каналах - низкоэнергетическом и высокоэнергетическом, при этом режим измерений выбирают таким образом, чтобы весь спектр комптон-электронов укладывался в эти два канала. Уменьшение эффективности сцинтиллятора и коэффициента усиления установки приводит к увеличению скорости счета в низкоэнергетическом канале и уменьшению ее в высокоэнергетическом, увеличение этих параметров вызывает изменение скорости счета в этих каналах в обратном направлении. [13]

## **2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **2.1 Пробоподготовка образца исследования**

Качество предварительной обработки образцов сильно влияет на последующее измерение. Если предварительная очистка выполнена недостаточно полно, на результат анализа сильно повлияют «новые» карбонаты и гумусовые кислоты, которые попадают в образец из окружающей среды. Для устранения возможных загрязнений были разработаны методики по предварительной очистке образцов.

#### **2.1.1 Предварительная очистка образцов угля**

Образец измельчается механическим способом. Далее кипятится в 3% соляной кислоте в течение 30 минут для удаления карбонатов, присутствие которых может «омолодить» образец, после чего промывается дистиллированной водой. Органические кислоты удаляются из образца двукратным кипячением в 1% гидроксиде натрия в течение 2 часов и промываются дистиллированной водой. Затем снова проводят кипячение в течение 30 минут в 3% HCl с последующей промывкой дистиллированной водой. После предварительной обработки образцы подвергаются сушке в сушильном шкафу при температуре 70-80 °С. Затем сухой образец сжигается до элементарного углерода. Все изменения массы записываются в журнал (табл.1).

Таблица 1. Изменение массы угля после предварительной подготовки

Лабораторный индекс образца	Образец	Масса сухого образца, г	Масса угля, г
Ле-9992	уголь	3	2,2
Ле-9993	уголь	7,5	5,3
Ле-10089	уголь	17,5	11,7

#### **2.1.2 Предварительная очистка образцов костных останков**

Обработка костных останков заключается в вымачивании образцов в холодной 3% плавиковой кислоте в течение суток. Далее промывается дистиллированной водой

и подвергается двухчасовой очистке в 1% гидроксиде натрия. Остатки щелочи удаляются дистиллированной водой, после чего образец сушится в сушильном шкафу. Далее образовавшееся сухое вещество сплавляется с литием. Все изменения массы записываются в журнал (табл.2).

Таблица 2. Изменение массы костных останков после предварительной очистки

Лабораторный индекс образца	Образец	Масса навески, г	Масса сухого образца, г
Ле-9712	кость	98,5	69,8
Ле-9714	кость	95,2	76,4
Ле-9715	кость	94,4	78,3
Ле-10562	кость	96,7	77,5

### ***2.1.3 Синтез счетной формы***

Количественное определение радиоуглерода в нашем исследовании было осуществлено с помощью жидкостно-сцинтилляционного метода, счетной формой был выбран бензол, поскольку он является хорошим растворителем активатора, синтезируется из элементарного углерода с хорошим выходом и практически без потерь. Бензол признан лучшей счетной формой, поскольку состоит в большей степени из углерода образца, что важно в этом методе измерения. При полном синтезе сцинтилляционного растворителя из углерода образца достигается наибольшая чувствительность сцинтилляционного метода.

Синтез бензола из углерода образца протекает в три стадии.

#### ***1) синтез карбида лития***

Взвешивается навеска образца, берется 10% избыток лития относительно массы образца и утрамбовывается в титановый стакан. Литий предварительно нужно промыть в 10% соляной кислоте для удаления налета, поскольку литий, поглощая

влагу из воздуха, образует на поверхности LiOH. Гидроксид лития, реагируя с CO<sub>2</sub> воздуха, образует карбонат лития. стакан помещается в реактор, закрывается плотно крышкой и подключается вакуум-отсос. Откачивание воздуха происходит без нагревания до падения давления и максимального вакуума. Далее происходит нагревание до 600-700 °С и после нескольких минут отсоединяют отсос. Происходит реакция с выделением тепла и газов. Резкое падение давления и выброс газов свидетельствует об окончании реакции. Далее реактор остужается и извлекается Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>. Реакция протекает практически количественно. Из-за высокого выхода реакции изотопное фракционирование практически не наблюдается, и величина δ<sup>13</sup>C составляет около -25 промилле.



Рисунок 8. Установка для получения карбида лития.

### *2) синтез ацетилена из карбида*

Ацетилен получают разложением полученного карбида лития водой. Ацетилен, проходя очистку и осушение, улавливают ловушкой, охлаждаемой жидким азотом.

### *3) синтез бензола из ацетилена*

Синтез бензола проводят в трубке из молибденового стекла. Перед синтезом хромалюмосиликатный катализатор (20-50г) активируют нагреванием в вакууме при 400-500 °С в течении 1 часа. Из ловушки ацетилен поступает в трубку с катализатором через две осушительные трубки, наполненные гранулированным КОН.

Синтез проводится при комнатной температуре. После окончания синтеза бензол замораживается в откачанной ловушке, охлаждаемой жидким азотом. После размораживания бензол высушивают над металлическим натрием и перегоняют его методом вакуумной сублимации. Полученный объем бензола записывается в журнал (табл. 3). Затем из него готовят жидкий сцинтиллятор, добавляя активатор и смеситель.



Рисунок 9. Установка для синтеза бензола.

Таблица 3. Объем полученного бензола после пробоподготовки

Лабораторный индекс образца	Образец	Масса угля, г	Объем бензола, мл
Ле-9712	Костные останки	69,8	0,8
Ле-9714	Костные останки	76,4	1
Ле-9715	Костные останки	78,3	0,8

Ле-9992	Уголь	2,2	1,2
Ле-9993	Уголь	5,3	4
Ле-10089	Уголь	11,7	5
Ле-10562	Костные останки	77,5	1

## **2.2 Измерение активности $^{14}\text{C}$ в образце**

Перед измерением активности образца на жидкостно-сцинтилляционном счетчике проводят измерение фона и эталона. Готовый жидкий сцинтиллятор помещают в кварцевую кювету радиометрической установки и измеряют активность образца при  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , чтобы тушение люминесценции свести к минимуму. В качестве активатора бензольного сцинтиллятора применяется 2,5-дифенилоксазол (PPO) в концентрации 4 г/л, соответствующей максимуму светового выхода. Для того, чтобы жидкий сцинтиллятор люминесцировал в более длинноволновой области, в него вводят вторичные активаторы, называемые смесителями спектра. Они поглощают световое излучение активатора и переизлучают его в интервале длин волн 4100-4300 Å, находящемся в хорошем соответствии со спектральной характеристикой ФЭУ. Наилучшим смесителем спектра является 1,4-ди-(2,5-фенил-оксазолил)бензол (сокращенно POPOP). Для смещения спектра люминесценции достаточно ввести всего 0.1 г/л POPOP.

При энергии электронов меньше 100 кэВ световой выход органических сцинтилляторов уменьшается нелинейно от энергии излучения. Это необходимо учитывать при выборе счетного окна для регистрации  $^{14}\text{C}$ : нижний порог

детектирования  $^{14}\text{C}$ , установленный путем калибровки при помощи жесткого  $\gamma$ -источника, будет соответствовать большей энергии  $\beta$ -частиц  $^{14}\text{C}$ .

К радиоуглеродной установке предъявляются два требования:

- 1) высокая стабильность, регистрация  $^{14}\text{C}$  с ошибкой не более 0,3-0,5%;
- 2) высокое значение фактора качества.

Поэтому перед каждым последующим измерением необходимо проверять эффективность сцинтиллятора и коэффициента усиления установки при помощи внешнего  $\gamma$  – источника, чтобы удостовериться, что установка работает надежно и результаты воспроизводимы. Также на стабильность работы установки влияет уровень фона – его мы свели к минимуму за счет защитной камеры, защищающей счетчик от космического и другого внешнего излучения; сведения к минимуму темнового тока ФЭУ за счет оптимального выбора рабочего напряжения и введения схемы совпадений. Поскольку возникновение шумовых импульсов ФЭУ случайны и не зависят друг от друга, вероятность их одновременного появления в течение разрешающего времени достаточно мала. Стабильность работы прибора также обеспечивает выбор оптимального режима работы установки, что позволяет производить счет  $^{14}\text{C}$  на плато счетной характеристики.

Высокое значение фактора качества счетчика (М) характеризует максимальный определяемый возраст образца:

$$M = N_c / \sqrt{N_\phi},$$

где  $N_c$  и  $N_\phi$  - скорость счета современного углерода и фона соответственно.

Скорость счета зависит, прежде всего, от трех параметров:

- 1) напряжения, подаваемого на ФЭУ;
- 2) коэффициента усиления, подаваемого на ФЭУ;
- 3) коэффициента усиления усилителя и порога дискриминации.

Эти параметры подбираются экспериментально. Возвращаясь к фактору качества, его можно увеличить двумя способами:

- 1) обогащением изотопов углерода;
- 2) введением большого количества углерода образца в счетчик.

Безусловно, второй вариант намного проще, тем более, что жидкостно-сцинтилляционные счетчики позволяют это сделать. Было установлено, что увеличение скорости счета современного углерода возрастает во столько раз, во сколько увеличивается количество углерода образца, при этом уровень фона увеличивается медленно. (Арсланов, 1967) [13], [31]

Таким образом, обеспечив стабильную работу жидкостно-сцинтилляционной установки, погрешность измерения не превышает 0,5%. Для расчета радиоуглеродного возраста использовалась программа OxCal. Все погрешности измерений рассчитываются автоматически.

На рисунке 10 изображена блок-схема прибора:

- 1,2 – кювета
- 3 – ФЭУ
- 4 – усилитель
- 5 – суммарный усилитель
- 6 – дифракционный дискриминатор
- 7,8 – память
- 9 – компьютер

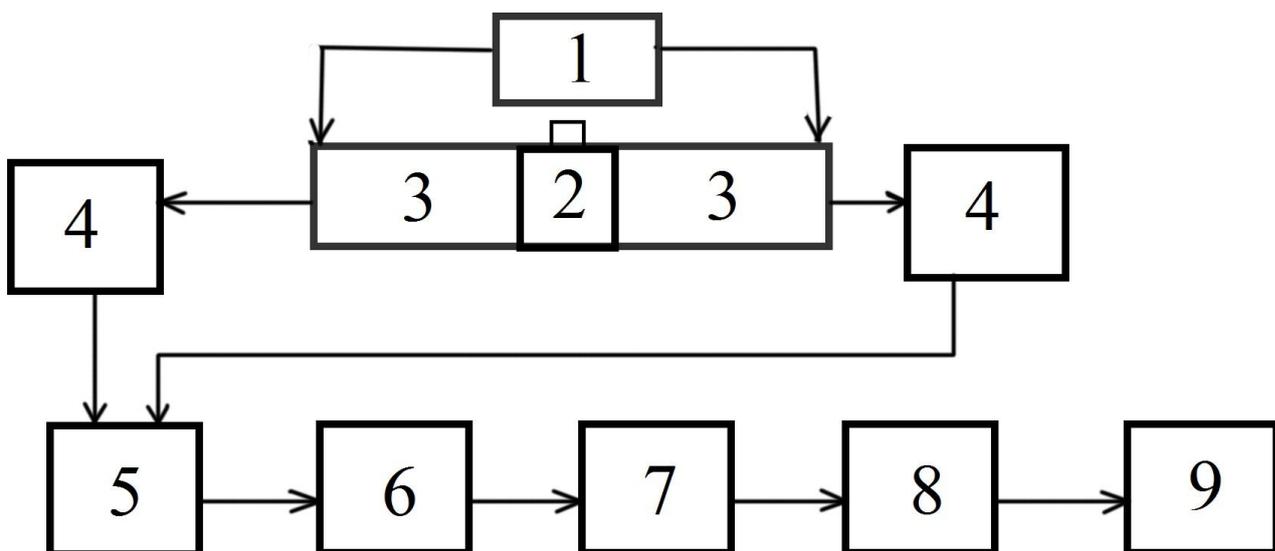


Рисунок 10. Блок-схема измерительного прибора.

### *2.3 Результаты датирования, основанные на количественном анализе содержания радиоуглерода радиометрическим методом*

Результаты автоматической обработки и последующей калибровки измеренных содержаний радиоуглерода приведены в табл. 4.

Таблица 4. Результаты датирования

№	Лабораторный индекс образца	Образец	Памятник	$^{14}\text{C}$ возраст, ВР	Калиброванный интервал, лет до н. э. (Cal BC)	
					68,2% ( $1\sigma$ )	95,4% ( $2\sigma$ )
1	Ле-9712	Костная ткань	Курган, Новосвободная	4120±150	[2890:2550] 0,611 [2540:2490] 0,71	[3100:2200] 0,954

2	Ле-9714	Костная ткань	Курган, Новосвобо дная	4130±100	[2880:2580]	[2920:2460]
3	Ле-9715	Костная ткань	Курган, Новосвобо дная	4490±120	[3360:3020]	[3550:2850]
4	Ле-9992	Уголь	Курган, Новосвобо дная	1170±65	[770:900] 0,521 [910:970] 0,161	[680:1000]
5	Ле-9993	Уголь	Курган, Новосвобо дная	4610±60	[3520:3330] 0,605 [3210:3190] 0,044 [3160:3130] 0,033	[3650:3600] 0,023 [2550:3100] 0,931
6	Ле-10089	Уголь	Курган, Новосвобо дная	4570±60	[3500:3460] 0,077 [3380:3320] 0,217 [3280:3260] 0,012 [3240:3110] 0,376	[3520:3090]

7	Ле-10562	Костная ткань	Курган, Новосвобо дная	4020±120	[2900:2800] 0,075 [2750:2300] 0,607	[2900:2200]
---	----------	------------------	------------------------------	----------	--	-------------

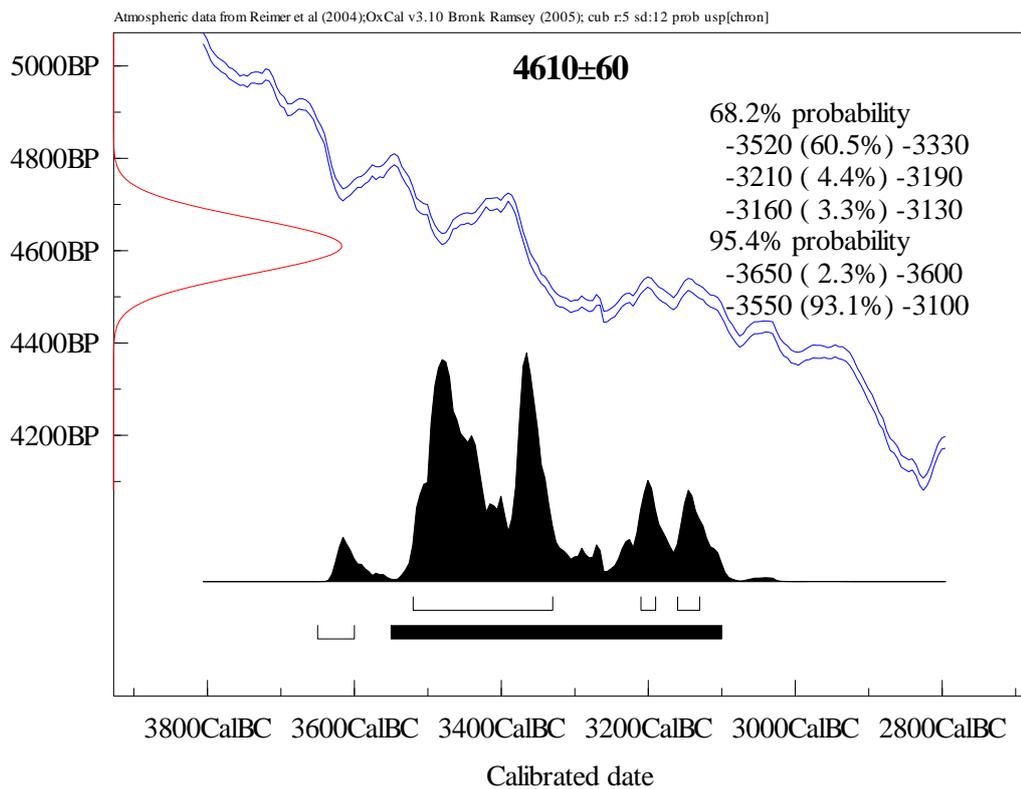


Рисунок 11. Калибровка радиоуглеродного возраста в календарный.

**2.4 Результаты датирования, основанные на количественном анализе содержания радиоуглерода с использованием ускорительного масс-спектрометра**

Радиоуглеродный и календарный возраст образцов приведены в табл. 5.

Таблица 5. Результаты датирования

№	Лабораторный индекс образца	Образец	Памятник	<sup>14</sup> C возраст, ВР	Калиброванный интервал, лет до н.э.(Cal BC),1σ
1	OxA-5063	кость	Царская, 1898, курган 1, гробница (Новосвободная, Клады, курган 27)	4500±60	[3340:3260]0,24 [3250:3100]0,44
2	GrA-24441	зуб оленя	Царская, 1898, курган 2, гробница (Новосвободная, Клады, курган 26)	4270±45	[2924:2871]0,90 [2802:2779]0,10
3	GrA-21334	фрагмент текстиля (хлопок?, шерсть)	Царская, 1898, курган 2, гробница (Новосвободная, Клады, курган 26)	4200±60	[2893:2849]0,27 [2841:2841]0,004 [2813:2740]0,47 [2730:2693]0,21 [2688:2679]0,04
4	Le-4528	керамика?	Новосвободная, Клады, курган 30, погр. 1 (гробница)	4620±40	[3500:3430]0,49 [3380:3350]0,19

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поскольку выполненная работа является частью большого важного археологического исследования по изучению культур бронзового века, некоторые образцы были отправлены в лаборатории университетов Гронингена ( GrA) и Оксфорда (Ox) для анализа на ускорительном масс-спектрометре.

Результаты, приведенные в таблицах 4 и 5, очень хорошо совпадают. Однако образец, датированный в лаборатории ИИМК РАН, Ле-9992, имеет очень маленький возраст по сравнению со всеми остальными находками. Здесь может быть два объяснения. Либо образец недостаточно хорошо был «приготовлен» для анализа. Если посмотреть в таблицу 1 и 3, можно увидеть, что масса изначально была очень мала для данного метода датирования. Если предположить, что предварительная очистка прошла не до конца (хотя в виду количества образца, проведенных манипуляций было достаточно), результаты и правда оказались бы «моложе» из-за более поздних карбонатов и органики, однако омоложение более, чем в два раза маловероятно. Либо, что наиболее вероятно, при отборе образцов в полевых условиях произошла путаница, и этот объект ошибочно был принят за артефакт, и не относится к исследуемому периоду. Также можно заметить, что *не все объекты* относятся к узкому интервалу, результаты имеют достаточно большой разброс.

Таким образом было установлено, что на этой территории существовало несколько культур: новосвободненская культура эпохи ранней бронзы и дольменная культура эпохи средней бронзы.

## **ВЫВОДЫ**

1. Количественное определение С-14 на радиометрической установке позволило провести радиоуглеродное датирование образцов, найденных в гробницах курганов урочища Клады станицы Новосвободной.
2. На основании полученных данных, было установлено, что Новосвободненские курганы использовались на протяжении 1350 лет, начиная с 3650 года до н.э.
3. Вышеизложенные факты указывают на использование курганных захоронений несколькими культурами, сменявших друг друга на этой территории. В исследуемых захоронениях, по всей видимости, имеет место наслаивание нескольких культур.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Древние общества Кавказа в эпоху палеометалла. ИИМК РАН, 1997, с.61
- [2] Резепкин А. Д. Типология мегалитических гробниц Западного Кавказа// Вопросы археологии Адыгеи. 1988, с. 156-163
- [3] Марковин В. И. Испун — дома карликов: Заметки о дольменах Западного Кавказа. Краснодар: Кн. изд.-во, 1985. — 112 с. ил.
- [4] Пиотровский Ю.Ю. об основных направлениях в изучении дольменов.
- [5] Марковин В.И. Дольмены Западного Кавказа. Москва - "Наука" – 1978, 326 с.
- [6] Лавров Л. И. Дольмены Северо-Западного Кавказа. Труды Абхазского института языка, литературы и истории им. Д. И. Гулиа. — Сухуми, 1960. — 101-102 с.
- [7] К вопросу о классификации дольменов и погребальном обряде "дольменной культуры" // Сборник в честь А.А. Формозова: Человек и древности. М. 2010. С. 412–422
- [8] ИИМК РАН, Физико-технический институт им. Иоффе РАН Евразия в скифскую эпоху, СПб, 2005, 290 с.
- [9] Мартынов А.И., Я.А. Шер. Методы археологического исследования. Высш. шк., 1989.223 с.

- [10] Вагнер Г. Научные методы датирования в геологии, археологии и истории. 2006.
- [11] Хаин В.Е., Короновский Н.В., Ясаманов Н.А. Историческая геология. Изд-во МГУ, 1997. 448 с.
- [12] ИИМК РАН, Государственный Эрмитаж Принципы датирования памятников эпохи бронзы, железного века и средневековья. Материалы российско-германского colloquium. 2–3 декабря 2013 г., Санкт-Петербург, 45-51 с.
- [13] Арсланов Х.А. Геохимия и геохронология. Изд-во Лен.ун-та. 1987. 300 с.
- [14] Кузьмин Я.В. Вестник Российской Академии Наук, 2011, том 81, № 2, с. 127–133
- [15] Minze Stuiver, Paula J. Reimer and Thomas F. Braziunas High-precision radiocarbon age calibration for terrestrial and marine samples. . Radiocarbon, Vol. 40, No. 3, 1998, P. 1127-1151
- [16] Дергачев В.А. Радиоуглеродный хронометр. Природа, 1994, Астрофизика, с3-15
- [17] Paula J Reimer, Edouard Bard et al. IntCAL13 AND Marine13 Radiocarbon age calibration curves 0–50,000 years CAL BP. Radiocarbon, Vol 55, Nr 4, 2013, p 1869–1887
- [18] Aitken M.J. Science-based dating in archaeology, Longman.1990
- [29] N. B. Athfield, B. McFadgen. R. Sparks Reliability of Bone Gelatin AMS Dating: Rattus exulans and Marine Shell Radiocarbon Dates from Pauatahanui Midden Sites in Wellington, New Zealand, Radiocarbon, (1999) Vol 41, Nr 2, p.119-126
- [20] Minze Stuiver and Henry A. Polach Discussion: Reporting of  $^{14}\text{C}$  Data. Radiocarbon 19(3), 1977, p 355–363
- [21] R.E. Taylor, Martin J. Aitken Chronometric dating in archaeology, New York, 1997
- [22] Дергачев В.А. Точные хронологические шкалы протяженностью свыше 10 тысяч лет и «статистическая хронология» А. Т. Фоменко, ФТИ им. Иоффе РАН, СПб.

- [23] Марсадолов Л.С. Результаты изучения материалов археологических исследований, Салбыкский культурно-хронологический этап в истории древней Хакасии. Государственный Эрмитаж, Санкт-Петербург, УДК 902.63
- [24] Mariagrazia Galimberti, Christopher Bronk Ramsey, Sturt W. Manning Wiggle-match dating of tree-ring sequences. *Radiocarbon*, Vol 46, Nr 2, 2004, pp 917–924
- [25] Christopher Bronk Ramsey, Caitlin E. Buck, Sturt W. Manning, Paula Reimer and Hans van der Plicht Developments in radiocarbon calibration for archaeology *Antiquity*, Volume 80, Issue 310. December 2006, pp 783 – 798
- [26] Takeshi Nakagawa, Gordon Scholaut, Richard A. Staff, Christopher Bronk Ramsey et al Event layers in the Japanese Lake Suigetsu‘SG06’ sediment core: description, interpretation and climatic implications. Elsevier, Volume 83, 1 January 2014, pp 157-170
- [27] Johannes Van Der Plicht The Groningen radiocarbon calibration program. *Radiocarbon*, Vol. 35, No. 1, 1993, P. 231-237
- [28] Fiona Brock, V. Geoghegan, B. Thomas, K. Jurkschat, T.F.G. Higham Analysis of bone «collagen» extraction products for radiocarbon dating. *Radiocarbon*, Vol 55, No 2–3 (2013), pp 445-463
- [29] Кулькова М.А. Радиоуглерод ( $^{14}\text{C}$ ) в окружающей среде и метод радиоуглеродного датирования, СПб, 2011, РГПУ им. Герцена
- [30] Z.V. Marchenko, L.A. Orlova, V.S. Panov, A.V. Zubova, V.I. Molodin, O.A. Pozdnyakova, A.E. Grishin and E.A. Uslamin Paleodiet, Radiocarbon Chronology, and the Possibility of Freshwater Reservoir Effect for Preobrazhenka 6 Burial Ground, Western Siberia: Preliminary Results. *Radiocarbon*, Volume 57, Issue 04, January 2015, pp 595-610
- [31] В. Б. Лукьянов и др. Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода. Москва, «Высшая школа», 1985