

ИЗОТОПНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ В СОЧЕТАНИИ С РАДИОУГЛЕРОДНЫМ МЕТОДОМ ДАТИРОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Е. С. Свердлова, Л. В. Щербакова

В статье приводятся результаты исследования изотопного состава углерода $\delta^{13}\text{C}$ и азота $\delta^{15}\text{N}$, а так же радиоуглеродные даты археологических объектов при использовании жидкостно-сцинтилляционного и масс-спектрометрического методов.

Ключевые слова: изотопные отношения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$, радиоуглеродный метод датирования, археологические образцы.

Получение наиболее достоверных и правильно интерпретированных результатов датирования исторических памятников играет большую роль в археологии. Существуют как археологические способы определения возраста объектов, так и физико-химические. Однако, как и в случае археологических методов, применение только одного из физико-химических методов не может гарантировать точные результаты датирования археологических объектов.

Более детальную информацию при исследовании древних образцов можно получить, используя сочетание различных научных методов исследования. Из физико-химических методов для этих целей наиболее известен радиоуглеродный метод датирования, основной принцип которого можно сформулировать так: измерив содержание ^{14}C в ископаемых останках и оценив содержание ^{14}C в атмосфере в момент смерти живого организма, можно определить радиоуглеродный возраст образца. Общепринято рассчитывать радиоуглеродный возраст с приведенным значением $\delta^{13}\text{C}$ к норме для древесины -25‰ [1]. Поскольку в разных объектах исследования фракционирование изотопов углерода происходит по-разному необходимо вводить поправку на измеренное значение содержания углерода ^{14}C по формуле [1]:

$$^{14}\text{C}_{\text{попр.}} = ^{14}\text{C}_{\text{изм.}} * \left(\frac{1 - 2(\delta^{13}\text{C} + 25)}{1000} \right) \quad (1)$$

где $^{14}\text{C}_{\text{изм.}}$ – измеренное значение ^{14}C ; $^{14}\text{C}_{\text{попр.}}$ – содержание углерода, поправленное на изотопное фракционирование; коэффициент 2 учитывает удвоение изотопного фракционирования для ^{14}C по сравнению с ^{12}C .

Благодаря эффекту фракционирования можно определить основные компоненты в системе питания, как человека, так и животного. Изотоп углерода (^{13}C) является основным источником энергии и указывает на то, какие растения преобладали в пищевой цепи. В зависимости от типа фотосинтеза растительный материал делится на C_3 и C_4 - растения. Среднее значение углерода для C_3 -растений составляет

от -21‰ до -35‰, в то время как для C_4 -растений среднее значение углерода варьируется от -12‰ до -15‰. В качестве стандарта для $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ используется Pee Dee Belemnite (PDB)- морские отложения Belemnite Americana (Южная Каролина, США) [2].

Изотоп азота ($\delta^{15}\text{N}$) указывает на положение индивидуума в цепи питания. Различие в изотопном составе азота в костях зависит от типа животного (травоядное, плотоядное или всеядное) [2].

Показатель дельта, как для азота, так и для углерода рассчитывается по формуле:

$$\delta X = \left(\frac{X_{\text{обр}}}{X_{\text{стандарт}}} - 1 \right) * 1000 [\text{‰}] \quad (2)$$

где $X_{\text{обр}}$ и $X_{\text{стандарт}}$ – отношения тяжёлого изотопа к легкому в объекте и стандартном образце соответственно; ‰ – единица измерения, промилле.

Относительное отклонение $\delta^{13}\text{C}$ помимо уточнения радиоуглеродного возраста служит своеобразным палеоклиматическим индикатором. Изотопные составы стабильных изотопов углерода и азота ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$) позволяют реконструировать климат и особенности фауны различных эпох по изменению пищевых цепей [3].

В аналитической химии метод масс-спектрометрии относится к физическим методам анализа, с помощью которого проводят измерения отношения массы заряженных частиц материи (ионов) к их заряду. Основной принцип масс-спектрометрии - перевод нейтральных частиц в заряженные ионы, которые разделяются по величине отношения массы к заряду (m/z) [4].

Для изотопного и радиоуглеродного анализов были отобраны ископаемые образцы угля и древесины из раскопок курганов могильников Ханкаринский Дол и Яломан-III.

При проведении радиоуглеродного анализа на первых этапах стадии пробоподготовки удалили посторонние растворимые органические вещества путем последовательной обработки образца горячими растворами соляной кислоты и щелочи. Анализируемую пробу обугливали в реакторе при 600°C методом вакуумного пиролиза (рис. 1). Далее образцы

ИЗОТОПНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ В СОЧЕТАНИИ С РАДИОУГЛЕРОДНЫМ МЕТОДОМ ДАТИРОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

спекали при той же температуре с металлическим литием для получения карбида лития. Полученный продукт разлагали на гидроксид лития и ацетилен добавлением воды для получения бензола на прокаленном катализаторе

(рис. 2). После чего бензол очищали добавлением серной кислоты и помещали в холодильник на неделю [7].



Рисунок 1- Реактор для обугливания пробы и спекания с металлическим литием



Рисунок 2 - Установка для синтеза бензола

Радиоуглеродное датирование выполняли при помощи низкофонового жидкостноцинтилляционного спектрометрического радиометра Quantulus 1220 (ТомЦКП СО РАН) [1]

Пробоподготовка для изотопного метода состояла из нескольких стадий, включая выделение целлюлозы азотнокислотным методом с последующим нагрева-

нием в 2% водном растворе гидроксида натрия.

Образцы целлюлозы массой 400-500 мкг помещали в капсулы, изготовленные из чистого олова. Затем капсулы с образцом сжигали в реакторе при температуре более 1000°C. В результате окислительно-восстановительного процесса целлюлоза разлагалась на воду и углекислый газ, который улавливали и вводили в ион-

ный источник для изотопного проведения анализа. Величина δ рассчитывалась по формуле (2).

Изотопный анализ углерода и азота проводили при помощи изотопного масс-спектрометра DELTA V Advantage (ТомЦКП СО РАН).

Проведенный радиоуглеродный анализ в ИМКЭС СО РАН показал, что результаты

погребенной древесины из курганного могильника Яломан - III имеет радиоуглеродный возраст хорошо согласованный с результатами, полученными ранее (СОАН-5503/5504) [5]. Радиоуглеродный диапазон при исследовании пробы в виде угля по памятнику Ханкаринский Дол составляет 2252 ± 96 BP (ИМКЭС-14С794) (рис. 3) [6].

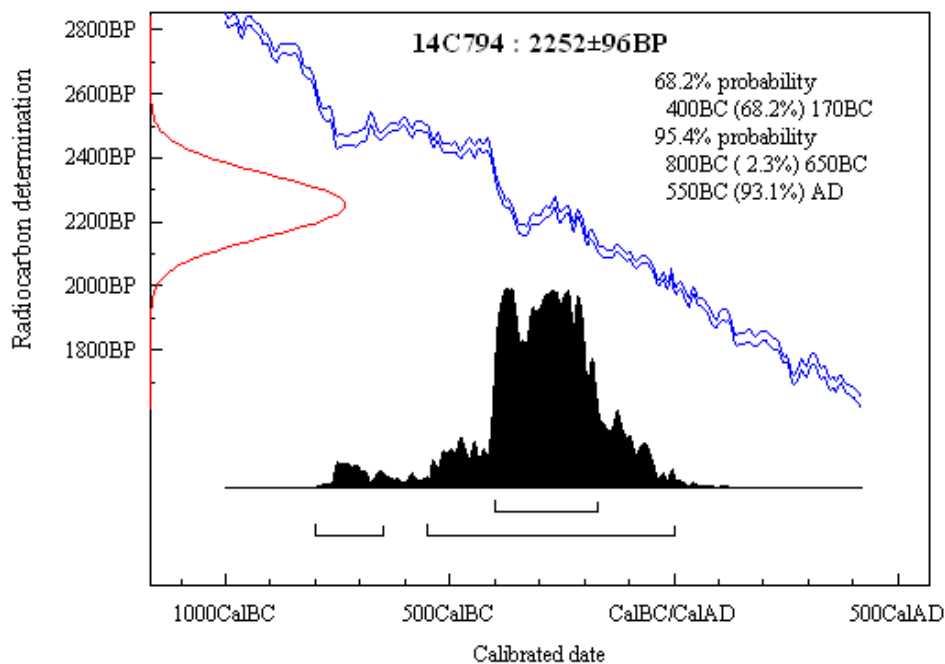


Рисунок 3 - Результат калибровки радиоуглеродного возраста

Изотопный состав погребенной древесины курганного могильника Яломан – III указывает на то, что исследуемые образцы древесины из захоронения северной и южной части могильника имеют разный изотопный состав и отличаются на 2,4‰, что вероятнее всего указывает на различные породы найденной древесины в пределах одного захоронения.

Таким образом, данные о соотношении стабильных изотопов изучаемого организма не только дополняют результаты ра-

диоуглеродного датирования археологического объекта, но также позволяют определить особенности климата и фауны в определенный период времени, выявить диету индивида и его вероятное место рождения.

Результаты измерений учитывались, если погрешность из трех измерений не превышала 0,2‰ и приводились в виде масс-спектра (рис. 5), в котором проявленные сигналы в виде пиков количественно указывают на изотопный состав вводимой пробы.

ИЗОТОПНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ В СОЧЕТАНИИ С РАДИОУГЛЕРОДНЫМ МЕТОДОМ ДАТИРОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

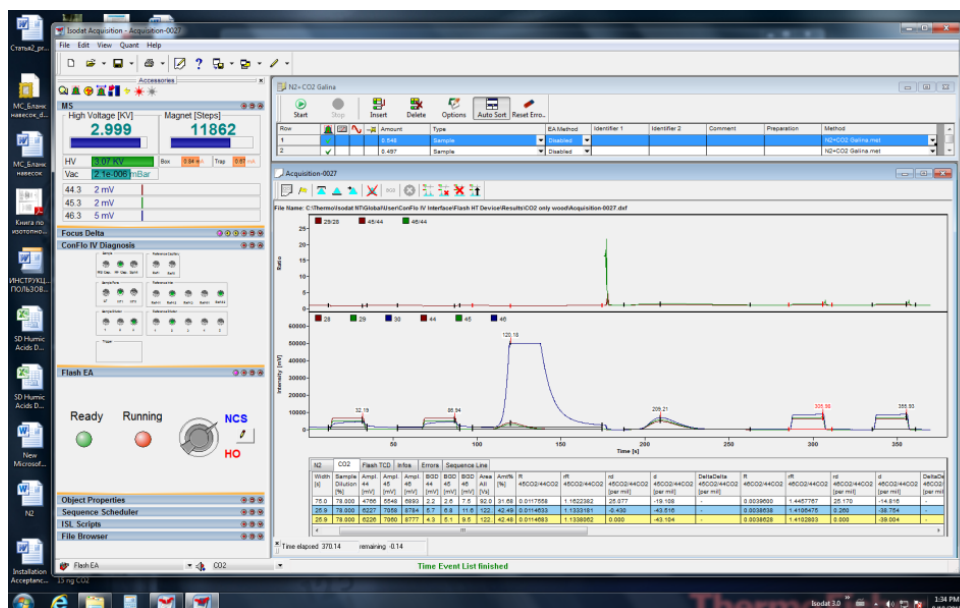


Рисунок 5 - Изотопный масс-спектр

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Вагнер Г.А. Научные методы датирования в геологии, археологии и истории. Москва: Техносфера. 2006. 576 с.

2. Добровольская М. В. Теоретические основы и методика изотопных исследований в палеодиетологических реконструкциях // Междисциплинарная интеграция в археологии (по материалам лекций для аспирантов и молодых сотрудников) / отв. ред. Е. Н. Черных, Т. Н. Мишина. - М.: ИА РАН, 2016. С. 191-202.

3. Ambrose, S. H. (1993). Isotopic analysis of palaeodiets: methodological and interpretive considerations. In (M. K. Sandford, Ed.) Investigations of Ancient Human Tissue. Langhorne, PA: Gordon & Breach Science Publishers, pp. 59–130.

4. Акулов П. А., Ветрова О. В., Мелков В. Н. Изотопная масс-спектрометрия биогенных элементов при анализе объектов окружающей среды // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва. Томский политехнический университет. Том 2. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. С. 195 - 197.

5. Тишкин А.А., Дашковский П.К. Результаты радиоуглеродного датирования памятников пазырыкской культуры Ханкаринский дол и Яломан-III // Радиоуглерод в археологических и палеоэкологических исследованиях. СПб. 2007.

6. Тишкин А.А., Дашковский П.К. Новые данные по радиоуглеродному датированию кургана №5 могильника Ханкаринский Дол (Алтай) // Археология Западной Сибири и Алтая: опыт междисциплинарных исследований. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та 2015. С. 119-125.

7. Свердлова Е. С., Щербакова Л. В. Особенности радиоуглеродных датировок, получаемых при радиоуглеродном анализе различных материалов // Сборник научных статей международной конференции «Ломоносовские чтения на Алтае: фундаментальные проблемы науки и образования», Барнаул, 20-24 октября, 2015. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2015. С. 2650 - 2653.

Авторы статьи выражают благодарность за предоставление возможности исследовательской работы в лаборатории института мониторинга климатических и экологических систем сибирского отделения Российской академии наук (ИМКЭС СО РАН) д.и.н., профессору Тишкину А. А., к.т.н., с.н.с. Симоновой Г. В.

Свердлова Екатерина Сергеевна, студентка 661М группы, e-mail: sverdlova.katena.20@mail.ru

Щербакова Людмила Владимировна, доцент кафедры техносферной безопасности и аналитической химии, e-mail: l.v.sch.1970@mail.ru