

УДК 621.039.86+666.971.3+477.8

ГЕОХИМИЯ

Л. В. ФИРСОВ

ОПЫТ РАДИОУГЛЕРОДНОГО ДАТИРОВАНИЯ ИЗВЕСТКОВЫХ ВЯЖУЩИХ РАСТВОРОВ

(Представлено академиком А. Л. Янишиным 24 VI 1974)

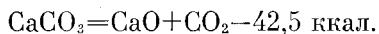
Датирование древних построек проводят, учитывая исторические документы (в том числе эпиграфические памятники), находки монет, характерные наборы керамики и других остатков материальных культур, археологические комплексы, в которые входят эти сооружения, и, наконец, проводя архитектурные аналогии с ранее установленными датами. Комплексный подход к решению задачи в большинстве случаев дает удовлетворительные результаты. Однако есть много примеров того, когда все эти материалы указывают на время бытования постройки, а не на момент ее сооружения. Историко-археологическое датирование — это вполне ясно археологам — небезупречно. Сошлюсь на пример Херсонеса Таврического, раскопки которого продолжают вот уже полтора столетия. Его монументальные средневековые базилики и мощные оборонительные стены и башни времен античности и средневековья в большинстве своем остаются без общепринятой даты сооружения; мнения исследователей расходятся зачастую на 300—700 лет.

Использование радиоуглеродного метода, казалось бы, вносит большую ясность в спорные вопросы; в ряде случаев происходит именно так. Вместе с тем и радиоуглерод не всегда оправдывает надежды, так как материалом служат, как правило, деревянные конструкции или уголь от них, костные и другие органические остатки, в общем синхронные времени бытования постройки, но далеко не всегда моменту ее сооружения.

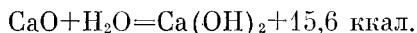
Главная задача состоит в том, чтобы использовать для датирования такой материал, который был бы вполне синхронен моменту сооружения, а в сложных постройках — моментам последующих коренных реконструкций и частных переделок.

Им может быть и должен стать известковый вяжущий раствор.

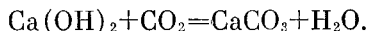
Теоретически использование известковых вяжущих растворов (ИВР) для радиоуглеродного анализа, по-видимому, вполне возможно. Строительная воздушная известь (CaO) представляет собой продукт обжига известняка, содержащего стабильные изотопы углерода, выходящие при обжиге в атмосферу в виде углекислого газа:



Негашеную известь (кипелку) для приготовления ИВР затворяют водой, получая гашеную известь (пушонку):



Добавляя балласт (песок, гравий, гальку, толченую керамику), пушонку используют для кладки, и с этого момента начинается твердение ИВР, суть которого сводится к кристаллизации гидрата окиси кальция из насыщенного раствора и к последующей его карбонизации углекислым газом воздуха, проникающего в швы кладки по многочисленным порам в ИВР:



Вследствие карбонизации в ИВР появляется углерод вместе с изотопом ^{14}C , соотношение которого со стабильными изотопами углерода должно быть таким же, как и в атмосфере в момент твердения ИВР. Таким образом, преобразования, происходящие в ИВР, как бы включают радиоактивные часы для отсчета времени от момента заливки раствора в кладку до наших дней. Следовательно, ИВР должен быть наиболее подходящим для установления даты сооружения материалом.

Однако есть одно сомнительное обстоятельство. Дело в том, что твердение не происходит сразу. В общем срок, необходимый для полной карбонизации гидратной извести, не больше 10–20 лет, но подчас твердение протекает крайне медленно, и даже в ИВР, твердевших сотни лет, наряду с карбонатом кальция, все еще есть некарбонизированный гидрат окиси кальция. К счастью, это касается, по-видимому, только построек, кладка которых герметизирована воздухопроницаемыми отложениями (фундаменты в глинистых водонасыщенных грунтах). В наземных частях построек, даже таких мощных, как оборонительные стены, твердение непродолжительно, аэрация всей массы ИВР быстротечная и полная.

Таким образом, выделяя из ИВР новообразованный карбонат кальция и используя его для радиоуглеродного анализа, можно надеяться получить дату, близкую к моменту возведения сооружения.

Для проверки этого метода необходимы образцы ИВР из сооружений, время возведения которых установлено по историко-археологическим данным достаточно точно. В качестве экспериментального материала в 1971 г. были отобраны две пробы из монолита оборонительной стены Херсонеса Таврического, на стыке 14-й и 15-й куртин и XIII башни, в зоне позднего пролома.

Основание стены покоится на глыбовой кладке с глинистым уплотнением. Возможно, эта субструкция представляет собой остатки оборонительной стены эллинистического времени; ИВР в ней нет. Выше сохранилась кладка стены римского времени (I–II вв. н.э.): кордонная облицовка внутреннего панциря, мощная средняя зона бутового камня на прочном белом ИВР с балластом из хорошо просеянного крупного кварцевого песка. Римская стена, возведенная в конце I или во II веке, на $\frac{2}{3}$ или $\frac{3}{4}$ по высоте разрушена (предположительно в IV–V вв. или позднее). На ее остатках, как на фундаменте, в средние века возвели также панцирно-бутовую оборонительную стену, использовав для связи ИВР, аналогичный римскому, но менее прочный, с более грубым балластом. Сооружение средневековой стены, по историко-археологическим данным, может быть отнесено к VI–X вв., вероятнее всего к IX в.

Пробы ИВР (СОАН-480 из римской стены, СОАН-481 — из средневековой) отбиты из монолита, в полуметре ниже и выше поверхности, разделяющей римскую и средневековую кладки; куски ИВР до упаковки в пластиковые мешки тщательно отобраны и продуты воздухом. Из-за ограниченного количества материала удалось синтезировать по несколько миллиметров бензола, достаточных для предварительного датирования, с довольно значительным лабораторным допуском. Ниже приведены результаты, полученные при расчете по бензолу от эталонной древесины СОАН-20 с возрастом 230 лет до 1970 г. Радиоуглеродные даты близки к ожидаемым и весьма обнадеживают в части перспективности ИВР для датирования (см. табл. 1).

Надежность датирования (значительное уменьшение лабораторного допуска, до ± 25 –30 лет, при той же продолжительности счета активности бензола) достигается использованием большего количества бензола (20 мл и больше). Поэтому пробы ИВР должны быть достаточно весомыми. Выход чистого CaCO_3 из ИВР зависит от количества балласта, содержание которого в разных пробах колеблется от 10 до 75%, чаще около 60%. Приблизительно только четверть расчетного количества CaCO_3 может быть извлечена из пробы по схеме: дробление до 5–10 мм, размачивание

в дистиллированной воде (до двух суток), растирание, отсадка крупных фракций, декантация тонких взвесей, отсадка тонких взвесей (до суток), декантация раствора и сушка осадка тонких взвесей. При 60% балласта извлекается не больше 10% тонкой фракции CaCO_3 (следовательно, не больше 4,4% CO_2 или 1,2% углерода). Из 1 кг исходного материала ИВР практически удается синтезировать меньше 10 мл бензола, поэтому необходимы пробы в 2–3 кг, желательно еще вдвое больше.

Таблица 1

Предварительные результаты радиоуглеродного датирования двух проб известкового раствора из Херсонеса

Проба СОАН	Уд. активность бензола, имп/мин·г *	Ожидаемая дата, вв.н.э.	Радиоуглерод- ный возраст до 1970 г., лет	Радиоуглеродная дата, г.н.э.
480	4,277 (5,269)	I–II	1905±100	65±100
481	4,708 (5,269)	IX (VI–X)	1135±100	835±100

* Чистая активность бензола образца и эталона СОАН-20 (в скобках) без фона установки.

Таблица 2

Радиоуглеродное датирование известковых растворов с оловыми загрязнениями и после очистки (Херсонес) *

Проба, СОАН	Сооружение	Предположительная историко-археологи- ческая дата, вв.н.э.	Радиоуглеродный возраст до 1970 г., лет		Дата по Б, г.н.э.
			А	Б	
766	Оборонная стена, кур- тина 16	X–XI или позже?	2500±45	1320±35	650±35
768	Башня XVII прямо- угольная	VI–X?	2270±60	1420±55	550±55
769	Оборонная стена, кур- тина 20	VI или VIII–X?	2380±45	1550±75	420±75
771	Лестница у башни XVI	V–VI или VI?	1830±185	1230±35	740±35

* Способы выделения карбоната кальция из исходного материала ИВР: А — из всего материала, без предварительной промывки; Б — из хорошо промытого шлама, после А.

Надо опасаться удревняющих загрязнений. Они могут быть карбонатные обломки в составе балласта (галка, гравий и мелкие зерна древних известняков), раковинный песок (в некоторых ИВР его довольно много), карбонатная пыль олового происхождения. Поэтому совершенно недопустимо упрощать обработку пробы и проводить синтез карбида лития (и далее бензола) так, как это делается, например, при датировании раковин моллюсков, т. е. использовать для получения CO_2 образец ИВР целиком: растворение в кислоте древних карбонатов балласта ведет к резкому удревнению даты. Также недопустимо слишком сильное растирание размоченного исходного материала, поскольку балластные частицы (особенно при наличии в балласте кварцевого песка) служат абразивом и обдирают поверхность гальки и гравия древних известняков.

Раздробленный, размоченный и еще не полно растертый материал пробы необходимо предварительно промыть для удаления оловых загрязнений; только после этого можно приступить к извлечению карбоната кальция для синтеза бензола.

Как велико может быть удревнение дат за счет оловых загрязнений ИВР «мертвыми» карбонатами (продуктами выветривания известняков, известковистых почв и даже известняковых камней самой кладки) показывает табл. 2. Образцы бензола, синтезированного из карбоната кальция

без предварительной промывки ИВР (столбец А), удревнены в 1,5—2 раза по сравнению с бензолом, синтезированным из тонкого карбоната кальция, который выделен из предварительно промытого шлама ИВР (столбец Б). В последнем случае радиоуглеродные даты, по-видимому, близки к действительным, хотя между ними и археологическими датировками имеют место расхождения, которые более вероятно следует отнести на счет неуверенности последних, нежели принимать за лабораторные ошибки.

Еще одна рекомендация: пробы ИВР предпочтительнее отбирать из монолитов кладки, отбивая наиболее прочные куски, менее всего загрязненные чужеродными минеральными и органическими примесями.

Представленная выше небольшая серия дат вселяет уверенность, что датирование известковых вяжущих растворов станет делом перспективным и окажет археологии немаловажные услуги.

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
18 VI 1974