

О. В. Ершова^{1,2✉}, К. А. Бабина^{1,3}, Е. В. Пархомчук^{2,3}

¹Институт археологии и этнографии СО РАН
Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет
Новосибирск, Россия

³Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия

E-mail: Ersholesya198q@gmail.com

Сравнительный радиоуглеродный анализ компонентов древесины: валидация метода каталитического пероксидного окисления и дендрохронологический контроль

В работе представлен усовершенствованный протокол пробоподготовки древесины для радиоуглеродного датирования методом ускорительной масс-спектрометрии (УМС), основанный на каталитическом пероксидном окислении органических веществ (КПО). Исследование выполнено на материале двух хронологических групп: 1) образцах современной сосны (г. Колывань, п. Усть-Кан) для методической верификации подхода и 2) археологической лиственнице из могильника Уландрык IV для проверки согласованности результатов с независимыми дендрохронологическими данными. Для количественной оценки расхождений в радиоуглеродном возрасте между исходной древесиной, древесным углем и целлюлозой проведено сравнительное радиоуглеродное датирование и изотопный анализ углерода одних и тех же образцов по трем типам материалов: 1) необработанной древесины; 2) древесного угля, полученного в лабораторных условиях методом пиролиза; 3) целлюлозы, выделенной методом КПО. Установлено, что датирование целлюлозы обеспечивает сходимость с дендрохронологическими датами, в то время как анализ необработанной древесины приводит к систематическим погрешностям. Для повышения надежности определений рекомендовано применение изотопного контроля: анализ изотопного сдвига $\delta^{13}\text{C}$ целлюлозы для выявления наличия примесей, потенциально искажающих возраст объектов.

Ключевые слова: радиоуглеродное датирование, ускорительная масс-спектрометрия, пробоподготовка, каталитическое пероксидное окисление, целлюлоза, древесный уголь, изотопный сдвиг $\delta^{13}\text{C}$, графитизация.

O. V. Ershova^{1,2✉}, K. A. Babina^{1,3}, E. V. Parkhomchuk^{2,3}

¹Institute of Archaeology and Ethnography SB RAS
Novosibirsk, Russia

²Novosibirsk State University
Novosibirsk, Russia

³Borisev Institute of Catalysis SB RAS
Novosibirsk, Russia

E-mail: Ersholesya198q@gmail.com

Comparative Radiocarbon Analysis of Wood Components: Validation of the Catalytic Peroxide Oxidation Method and Dendrochronological Control

The article provides an improved protocol for sample preparation of wood for radiocarbon dating using the accelerator mass spectrometry (AMS), based on catalytic peroxide oxidation of organic substances (CPO). The study was carried out using the material from two chronological groups: 1) samples of modern pine (Kolyvan, Ust-Kan) for methodological verification of the approach and 2) archaeological larch from the Ulandryk IV burial ground to verify the result consistency with the independent dendrochronological data. To quantitatively assess the discrepancies in radiocarbon ages between wood, charcoal, and cellulose, a comparative radiocarbon dating and carbon isotope analysis was performed on the same samples using three types of materials: 1) untreated wood, 2) charcoal produced in the laboratory by pyrolysis, and 3) cellulose extracted using the CPO method. It was

established that cellulose dating provides high consistency with dendrochronological dates, whereas analysis of untreated wood leads to systematic errors. To improve the reliability of determinations, the isotopic control is recommended: determining the isotopic shift $\delta^{13}\text{C}$ of cellulose to detect the presence of contaminants that could potentially distort the age of the objects.

Keywords: radiocarbon dating, accelerator mass spectrometry, sample preparation, catalytic peroxide oxidation, cellulose, charcoal, isotopic shift $\delta^{13}\text{C}$, graphitization.

Введение

Получение достоверных радиоуглеродных дат по целлюлозосодержащим материалам (дерево, торф, береста, стебли, шелуха, травинки и т.п.) из археологических памятников напрямую зависит от качества химической пробоподготовки. Традиционные методы (кислотно-щелочная обработка в различных вариантах) не всегда обеспечивают полное удаление гуминовых веществ, лигнина и прочих привнесенных углерод-содержащих материалов, что может приводить к искажению радиоуглеродного возраста на десятки и сотни лет [Brock et al., 2010, p. 109; Nemec et al., 2010]. Проблема особенно актуальна для древесины плохой сохранности, подвергшейся биodeградации. В частности, у целлюлозы бересты из погребений Усть-Тартаса фиксируется значительное (кажущееся) омоложение возраста по сравнению с костным коллагеном, что, вероятно, вызвано наличием трудноудаляемых посторонних примесей – «молодого» углерода (с более высоким изотопным отношением $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$), появившегося в результате активности микроорганизмов [Мыльникова и др., 2024, с. 62] (рис. 1).

Альтернативой в данном случае может стать использование древесного угля, который в силу термической обработки считается менее подверженным загрязнению. Так, «неомоложенный» жженный образец бересты из того же кург. 51 (GV-4228 на рис. 1) не испытывал биологического воздействия и продемонстрировал наиболее древнюю дату среди всех изученных объектов памятника. Вместе с тем известно, что термическая деструкция вещества как с доступом воздуха (горение), так и без него (пиролиз), сопровождается изотопным фракционированием углерода, что требует корректного учета при расчете возраста [Bird, Ascough, 2012, p. 1531].

Для преодоления ограничений, обусловленных морфологией и свойствами целлюлозы, в ЛИИ ИАЭТ СО РАН был разработан метод каталитического пероксидного окисления (далее – КПО) органических веществ. Он основан на селективном окислении более низкомолекулярных примесей относительно целлюлозы (лигнина, гемицеллюлоз, гуминовых кислот) пероксидом водорода в присутствии катализатора (молибдата или вольфрамата натрия) в кислой среде [Ершова, Пархомчук, 2026, с. 264]. Метод был успешно валидирован в рамках 7-ой международной программы кросс-тестирования GIRI [Parkhomchuk et al., 2024, p. 1259; Scott, Naysmith, Dunbar, 2024, p. 103] и показал свою эффективность при подготовке растительных материалов широкого диапазона возрастов (рис. 2).

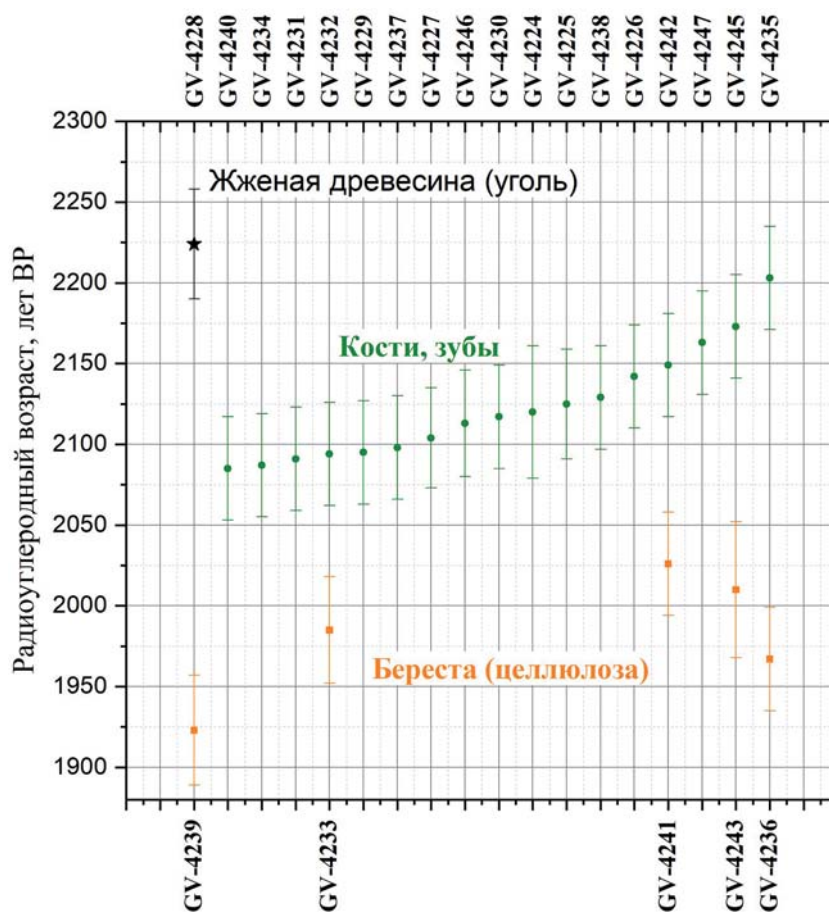


Рис. 1. Сравнение радиоуглеродного возраста различных материалов, найденных в кург. 51 могильника Усть-Тартасские курганы (адаптировано из: [Мыльникова и др., 2024, с. 59]).

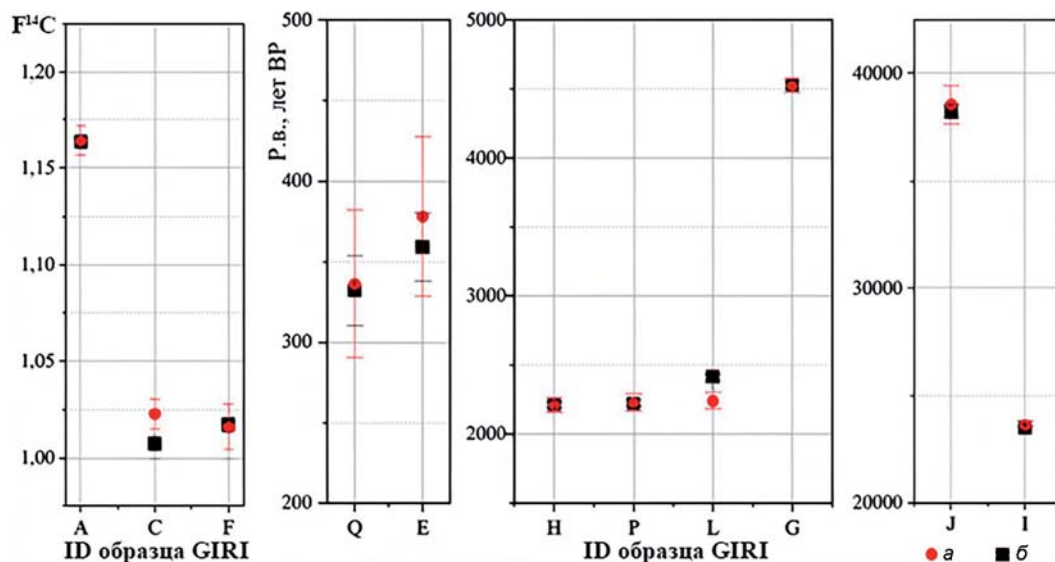


Рис. 2. Содержание радиоуглерода согласно данным УМС в единицах $F^{14}C$ для обогащенных радиоуглеродом целлюлозы ячменной шелухи и радиоуглеродного возраста для археологических материалов GIRI: значения «consensus» (по: [Scott et al., 2024, p. 103]) (a) и полученные авторами для образцов целлюлозы, обработанной методом КПО (б).

Цель настоящей работы – на представительном материале (10 образцов древесины сосны и лиственницы современного и археологического возраста) продемонстрировать возможности метода КПО и сопоставить радиоуглеродный возраст исходной древесины с таковым для выделенных из нее компонентов (целлюлозы и угля) с учетом изотопного состава углерода.

Материалы и методы

Для демонстрации валидности метода КПО проведена обработка методами КПО и АВА нескольких археологических образцов: GV-2554 – неидентифицированная древесина, GV-2826 – деградированная древесина перекрытия, GV-5004 – деревянные плахи (негоревшие) из деревянного ящика (гроб), GV-5521 – фрагмент деревянного штока якоря адмиралтейского типа.

Сравнение результатов радиоуглеродного возраста трех типов материала: исходной древесины, целлюлозы и угля – проведено на трех сериях образцов двух хвойных пород:

Группа I (современные образцы) – сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.):

1. Годичное кольцо из керна сосны 1959 г. (по дендрохронологическим данным, М. О. Филатова), г. Колывань Новосибирской обл. Шифр образца GV-06964.

2. Годичные кольца из спила сосны, п. Усть-Кан Республики Алтай. Шесть годичных колец GV-06965–06970 соответственно.

Группа II (археологическая) – лиственница сибирская (*Larix sibirica* Ledeb.)

3. Археологическая лиственница из могильника Уландрык IV (пазырыкская культура, Горный Алтай) – три блока годичных колец (GV-06971, GV-06972,

GV-06973) бревна из стенки сруба кург. 1. Блоки последовательные, без пропусков, охватывают кольца 21–50 и являются частью непрерывной дендрохронологической шкалы, построенной для данного бревна [Слюсаренко, 2011, с. 244; Hajdas et al., 2004, p. 110].

Каждый образец разделялся на три части: одна оставалась без химической обработки (необработанная древесина), из второй выделялась целлюлоза методом КПО, третья подвергалась пиролизу в лабораторных условиях для получения древесного угля.

Процедуры выделения и очистки целлюлозы

Метод АВА. Целлюлоза выделяется по протоколу, изложенному в работе [Brock et al., 2010]. Измельченный образец последовательно обрабатывается 1M соляной кислотой HCl (85 °C, 1–3 ч.), 0,1–1 M NaOH (85 °C, 1 ч.) и 1 M HCl (85 °C, 30 мин.) с тщательной промывкой дистиллированной водой. Выделенная целлюлозная фракция высушивается.

Метод КПО. Целлюлоза выделяется по протоколу, подробно описанному в работе [Ершова, Пархомчук, 2026, с. 264]. Основные стадии: измельченный образец помещается в раствор, содержащий 0,15 г $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (катализатор) и 40 мл дистиллированной воды H_2O ; pH доводится до 2–3 добавлением серной кислоты H_2SO_4 ; затем приливается 40 мл раствора пероксида водорода H_2O_2 (1–5 % в зависимости от сохранности) и образец термостатируется при 85 °C до окончания процесса «отбеливания», что занимает примерно 1,5–4 часа. Далее проводится последовательная обработка 0,1–1 M NaOH (85 °C, 1 ч.) и 0,5 M HCl (85 °C, 30 мин.) с тщательной промывкой дистиллированной водой. Выделенная целлюлоза высушивается лиофильно для предотвращения како-

го-либо превращения вещества и сохранения «белоснежной» окраски.

Процедура пиролиза. Пиролиз древесных образцов проводили в муфельной печи при 500 °С с ограниченным доступом воздуха в течение 45 мин.

Графитизация и УМС-измерения

Графитизацию образцов сосны (группа I, GV-06964–06970) выполняли на установке AGE-3 (Ionplus, Швейцария) согласно стандартному протоколу [Wacker, Nemes, Bourquin, 2010]. Графитизацию образцов лиственницы (группа II, GV-06971–06973) проводили на абсорбционно-каталитической системе ACS, разработанной в Новосибирском государственном университете [Lysikov et al., 2018]. Обе системы используют восстановление CO₂ водородом на железном катализаторе при температуре ~550 °С.

Измерения концентрации ¹⁴C и изотопного сдвига по ¹³C в графитизированных пробах выполнены на ускорительном масс-спектрометре MICADAS-28 в ЦКП «УМС НГУ-ННЦ» [Пархомчук и др., 2022, с. 89; Petrozhitskiy et al., 2024, р. 1270; Synal, Stocker, Suter, 2007, р. 7–13]. Измерения изотопного сдвига δ¹³C исходного материала образцов проведены в ЦКП «Геохронология кайнозоя» ИАЭТ СО РАН на изотопном масс-спектрометре Delta V Advantage (Thermo Scientific, США) с точностью 0,1 ‰.

Для расчета радиоуглеродного возраста по уравнению радиоактивного распада использовали значение F¹⁴C: $T = -8033 \ln F^{14}C$, где возраст выражается в годах BP (before present), то есть относительно «современного уровня» – это конвенционный уровень радиоуглерода в 1950 г. (F¹⁴C = 1), а F¹⁴C – это содержание радиоуглерода относительно современного уровня с учетом фона и изотопного фракционирования [Stuiver, Polach, 1977, р. 356–360].

Общий расчет F¹⁴C заключается в следующем. На УМС регистрируются изотопные отношения ¹⁴C/¹²C и ¹³C/¹²C образцов, из первого вычитается ¹⁴C/¹²C фоновой образца (blank):

$$\left(\frac{^{14}C}{^{12}C}\right)_{\text{corr}} = \left(\frac{^{14}C}{^{12}C}\right)_s - \left(\frac{^{14}C}{^{12}C}\right)_{\text{blank}},$$

причем делают это и для исследовательских образцов (s), и для стандартов (например, стандарта сахарозы IAEA-C6, которое имеет наименование ANU). Для стандартных образцов значения F¹⁴C известны (F¹⁴C_{ANU} = 1,5061). Затем проводят нормировку на стандарт с учетом изотопного фракционирования в исследуемом и стандартном образцах, используя измеренное ¹³C/¹²C и исходя из допущения об идентичности механизмов изотопного фракционирования для ¹⁴C и ¹³C. Для этого вводится поправочный коэффициент, когда все значения изотопного отношения считаются как бы для одного материала – древесины с δ¹³C = –25 ‰ отн. VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite).

Поправочный коэффициент выводится из изотопного сдвига следующим образом:

$$\delta^{13}C_s \equiv \left(\frac{(^{13}C / ^{12}C)_s - (^{13}C / ^{12}C)_{\text{VPDB}}}{(^{13}C / ^{12}C)_{\text{VPDB}}} \right) \cdot 1000 \text{ ‰},$$

тогда $(^{13}C / ^{12}C)_s = (^{13}C / ^{12}C)_{\text{VPDB}} \cdot (1 + \delta^{13}C_s / 1000)$,

а поправочный коэффициент для ¹³C/¹²C:

$$\begin{aligned} \text{Frac}_{13/12} &= \frac{(^{13}C / ^{12}C)_{\delta^{13}C = -25 \text{ ‰}}}{(^{13}C / ^{12}C)_s} = \frac{\left(1 - \frac{25}{1000}\right)}{(1 + \delta^{13}C_s / 1000)} = \\ &= \frac{0,975}{(1 + \delta^{13}C_s / 1000)}. \end{aligned}$$

Поправочный коэффициент для отношения ¹⁴C/¹²C равен квадрату поправочного коэффициента для ¹³C/¹²C:

$$\text{Frac}_{\frac{14}{12}} \approx \text{Frac}_{\frac{13}{12}} \cdot \text{Frac}_{\frac{14}{13}} \approx \left(\text{Frac}_{\frac{13}{12}} \right)^2.$$

Получаем, что

$$(^{14}C / ^{12}C)_{s, \text{norm}} \approx \left(\frac{^{14}C}{^{12}C} \right)_{\text{corr}} \cdot \left(\text{Frac}_{\frac{13}{12}} \right)^2.$$

В результате получаем значение F¹⁴C, из которого и определяется радиоуглеродный возраст:

$$\begin{aligned} F^{14}C &\equiv \frac{\left(\frac{^{14}C}{^{12}C}\right)_{s, \text{norm}}}{\left(\frac{^{14}C}{^{12}C}\right)_{\text{ANU, norm}}} \cdot F^{14}C_{\text{ANU}} = \\ &= \frac{\left(\frac{^{14}C}{^{12}C}\right)_{\text{corr}} \cdot \left(1 + \frac{(\delta^{13}C)_{\text{ANU}}}{1000}\right)^2}{\left(\frac{^{14}C}{^{12}C}\right)_{\text{ANU, corr}} \cdot \left(1 + \frac{(\delta^{13}C)_s}{1000}\right)^2} \cdot F^{14}C_{\text{ANU}} = \\ &= \frac{\left(\frac{^{14}C}{^{12}C}\right)_{\text{corr}} \cdot \left(1 - \frac{10,8}{1000}\right)^2}{\left(\frac{^{14}C}{^{12}C}\right)_{\text{ANU, corr}} \cdot \left(1 + \frac{(\delta^{13}C)_s}{1000}\right)^2} \cdot 1,5061. \end{aligned}$$

Таким образом, F¹⁴C это изотопное отношение ¹⁴C/¹²C образца, скорректированное с учетом изотопного фракционирования, деленное на аналогично скорректированное современное стандартное отношение ¹⁴C/¹²C [Ibid.]. После описанной выше процедуры полученное значение F¹⁴C напрямую отражает содержание радиоуглерода в образце относительно современного углерода атмосферы и не зависит от

времени определения радиоуглеродного анализа. Например, $F^{14}C = 1$ указывает на то, что активность ^{14}C образца эквивалентна современному углероду, тогда как $F^{14}C = 0,5$ указывает на то, что образец содержит половину от ^{14}C в современном веществе (что соответствует возрасту 5 568 л.н.) [Stuiver, Polach, 1977, p. 356–360; Wigley, Muller, 1981, p. 173–190].

В тех случаях, когда вещество было получено в период ядерной эры (1950–2022 гг. н.э.), т.е. когда содержание радиоуглерода превышало современный уровень, $F^{14}C$ не переводится в радиоуглеродный возраст (он становится отрицательным), а калибруется непосредственно по калибровочным кривым, соответствующим «бомбовому пику» (например, калибровочная кривая Bomb 13NH1 в программе OxCal 4.4). В остальных случаях, при $F^{14}C < 1$, для перевода радиоуглеродного возраста образца в календарный период используют калибровочные кривые, соответствующие объекту (морской или наземный) и полушарию (Северное или Южное). В работе производили пересчет на основе калибровочной кривой для суши Северного полушария Intcal20 в программе OxCal 4.4 [Synal, Stocker, Suter, 2007, p. 7–13; Wood, 2015, p. 61–72].

Результаты

Апробация разработанной методики каталитического пероксидного окисления на археологических образцах показала, что результаты УМС-анализа сопоставимы с данными, полученными методом АВА (рис. 3). Можно обратить внимание на некоторое удревнение (на 30–50 лет) образцов, полученных методом АВА.

Результаты УМС-анализа, значения $\delta^{13}C$ для графитизированных проб и для исходных материалов (древесина, древесный уголь, целлюлоза) приведены в таблице.

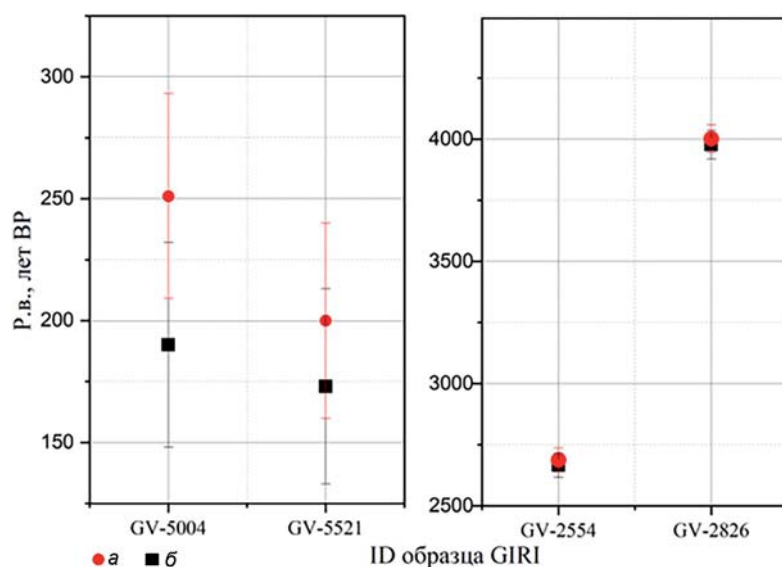


Рис. 3. Радиоуглеродный возраст целлюлозы археологических образцов, полученной двумя методами: АВА (а) и КПО (б).

Результаты радиоуглеродного датирования целлюлозы сосны близки к ожидаемому возрасту: ок. 1959 г. для образца GV-06964 и в диапазоне ~60–120 лет для остальных шести образцов GV-06965–GV-06970. Уровень радиоуглерода в необработанной древесине относительно целлюлозы дерева с «бомбовой меткой» (GV-06964) ниже, тогда как дерева доядерной эры (GV-06965–GV-06970), наоборот, выше вследствие присутствия «более молодых» примесей (преимущественно лигнина), которые обеднены радиоуглеродом в случае «меченого» дерева (иными словами, лигнин образовывался в период с более низким изотопным соотношением $^{14}C/^{12}C$, т.е. позже 1959–1962 гг.) и, напротив, обогащены им в случае доядерного дерева (когда лигнин имел большее значение $^{14}C/^{12}C$, чем более ранняя целлюлоза). Это систематически наблюдаемое явление для всех семи образцов демонстрирует необходимость тщательной очистки и выделения целлюлозы для целей радиоуглеродного датирования. Можно отметить близкие значения относительного уровня радиоуглерода в древесном угле и целлюлозе, однако с той же тенденцией искажения радиоуглеродного возраста в силу наличия примесей, но в меньшей степени, чем для пары древесина – целлюлоза.

Результаты радиоуглеродного анализа лиственницы Уландрыка IV (GV-6971–GV-6973), относящейся к периоду Гальштаттского плато (Hallstatt plateau), на протяжении которого калибровочная кривая радиоуглеродного датирования образует характерное плато, представляет отдельный интерес. Период примерно 750–400 гг. до н.э. называют «радиоуглеродной катастрофой первого тысячелетия до н.э.» (first millennium BC radiocarbon disaster) из-за того, что в это время исходный уровень радиоуглерода в атмосфере не был постоянным, а резко снижался. Скорость этого падения практически полностью совпадала со скоростью

естественного радиоактивного распада изотопа ^{14}C в погибших организмах. В результате сегодня образцы с истинным календарным возрастом от 750 до 400 гг. до н.э. (разница между которыми составляет 350 лет) содержат почти одинаковое количество остаточного радиоуглерода ($F^{14}C = 0,7596–0,7415$). Это дает практически неразличимую конвенционную радиоуглеродную дату – ок. 2 450 лет ВР. Такая аномалия не позволяет определить точный календарный возраст одиночного объекта по радиоуглероду, т.к. результат может попасть в любую точку 350-летнего диапазона (Гальштаттское плато). Поэтому данный период корректнее датировать по сериям последовательных измерений образцов с известной разницей в возрасте с помощью метода Wiggle-Matching (сопоставления кривых), опираясь на

Результаты УМС-анализа: относительное содержание радиоуглерода с учетом фона и изотопного сдвига ($F^{14}C$), $\delta^{13}C$ графитизированных проб, радиоуглеродный возраст относительно уровня 1950 г. (р.в.) и значения $\delta^{13}C$ для образцов древесины, древесного угля и целлюлозы

№	Лаб. шифр	Материал	$\delta^{13}C_{VPDB}$, ‰	$F^{14}C$	$\delta^{13}C$, ‰ графит.	Р.в., лет BP
1	GV-06964	целлюлоза	-24,1	$1,2887 \pm 0,0049$	-24,2	1959–1962; 1979–1980 гг.*
		древесина	-25,3	$1,2778 \pm 0,0049$	-28,3	1959–1962; 1979–1981 гг.*
		уголь	-26,7	$1,2818 \pm 0,0048$	-29,1	1959–1962; 1979–1981 гг.*
2	GV-06965	целлюлоза	-24,0	$0,9847 \pm 0,0039$	-23,3	124 ± 32
		древесина	-25,2	$0,9965 \pm 0,0038$	-27,1	28 ± 31
		уголь	-26,0	$0,9873 \pm 0,0038$	-27,8	103 ± 38
3	GV-06966	целлюлоза	-23,4	$0,9849 \pm 0,0039$	-22,3	122 ± 32
		древесина	-25,2	$1,0158 \pm 0,0039$	-25,3	1955–1956 гг.*
		уголь	-25,9	$0,9943 \pm 0,0039$	-33,1	46 ± 32
4	GV-06967	целлюлоза	-23,8	$0,9873 \pm 0,0038$	-22,4	103 ± 31
		древесина	-26,1	$0,9971 \pm 0,0038$	-24,8	23 ± 31
		уголь	-26,1	$0,9965 \pm 0,0041$	-31,6	28 ± 33
5	GV-06968	целлюлоза	-22,7	$0,9919 \pm 0,0038$	-26,9	65 ± 31
		древесина	-24,2	$1,0292 \pm 0,0040$	-26,7	1955–1957 гг.*
		уголь	-25,1	$0,9911 \pm 0,0038$	-29,2	72 ± 31
6	GV-06969	целлюлоза	-23,1	$0,9890 \pm 0,0038$	-27,6	89 ± 31
		древесина	-24,5	$1,0024 \pm 0,0039$	-27,3	1954–1957 гг.*
		уголь	-25,2	$0,9923 \pm 0,0038$	-31,0	62 ± 31
7	GV-06970	целлюлоза	-23,3	$0,9873 \pm 0,0038$	-28,4	103 ± 31
		древесина	-24,4	$1,0214 \pm 0,0039$	-26,2	1955–1956 гг.*
		уголь	-25,6	$0,9924 \pm 0,0039$	-32,9	61 ± 31
8	GV-06971	целлюлоза	-20,9	$0,7366 \pm 0,0024$	-20,9	2456 ± 27
		древесина	-21,7	$0,7400 \pm 0,0022$	-23,6	2419 ± 24
		уголь	-23,3	$0,7425 \pm 0,0022$	-34,6	2392 ± 24
9	GV-06972	целлюлоза	-21,6	$0,7312 \pm 0,0025$	-25,7	2514 ± 28
		древесина	-23,3	$0,7349 \pm 0,0021$	-21,8	2473 ± 23
		уголь	-24,5	$0,7283 \pm 0,0027$	-28,4	2547 ± 30
10	GV-06973	целлюлоза	-21,9	$0,7363 \pm 0,0022$	-26,6	2459 ± 24
		древесина	-23,5	$0,7390 \pm 0,0022$	-25,1	2430 ± 24
		уголь	-24,1	$0,7294 \pm 0,0022$	-28,2	2534 ± 24

* Календарные даты для образцов с $F^{14}C > 1$, получены с использованием калибровочной кривой Bomb 13NH1.

независимые дендрохронологические шкалы по годичным кольцам деревьев. Так, если рассматривать данные по образцам лиственницы Уландрыка IV в отдельности, то они подтверждают трудности радиоуглеродного датирования объектов того времени. Литературные УМС-даты, полученные в сторонних лабораториях (Аризона, США; Цюрих, Швейцария) для целлюлозы тех же образцов согласуются с полученными в данной работе результатами (см. таблицу): GV-06971 – $2\,470 \pm 19$ (AA-37587, Аризона) и $2\,345 \pm 25$ (ETH-19861, Цюрих); GV-06972 – $2\,470 \pm 22$ (AA-37588, Аризона) и $2\,410 \pm 25$ (ETH-19860, Цюрих); GV-06973 – $2\,500 \pm 18$ (AA-37589, Аризона) и $2\,410 \pm 25$ (ETH-19859, Цюрих) [Слюсаренко, 2011, с. 246; Kuzmin et al., 2004, p. 945], при этом все радиоуглеродные даты показывают примерный диапазон кален-

дарного времени 760–400 гг. до н.э. С другой стороны, дендрохронологические даты для образцов: GV-6971 – 644–635 гг. до н.э., GV-6972 – 634–625 гг. до н.э., GV-6973 – 624–615 гг. до н.э., дают более точную календарную хронологию [Слюсаренко, 2011, с. 246].

В результатах измерений изотопного состава $\delta^{13}C$ для обеих пород наблюдается устойчивая закономерность: целлюлоза имеет наиболее «тяжелый» изотопный состав углерода (менее отрицательный $\delta^{13}C$) (от -20,9 до -24,1), показывая типичный для чистой целлюлозы древесины состав. Древесина заметно «легче» (на 1–2 ‰), что может указывать на присутствие лигнина, смол, восков или гуминовых кислот. Уголь еще легче (на 1–3 ‰ относительно древесины), что может указывать как на удаление примесных веществ, обогащенных более тяжелым изотопом, так и

на протекание процесса фракционирования изотопов (тяжелый изотоп концентрируется в летучих продуктах, снижая изотопное отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в угольном остатке) во время пиролиза. Наблюдается некоторое видовое различие изотопного состава целлюлозы сосны ($-23,5 \pm 0,5 \%$) и лиственницы ($-21,5 \pm 0,5 \%$), обусловленное спецификой фотосинтетического аппарата C-3 растений: лиственница представляет собой листопадное хвойное дерево, а сосна – вечнозеленое ксерофитное [Gessler et al., 2014, p. 796; McCarroll, Loader, 2004; Гольд и др., 2008, стр. 19–140]. Кроме того, на изотопный состав оказывают влияние также климатические и хронологические факторы, однако для целей настоящего исследования данный эффект не является критическим, поскольку радиоуглеродный возраст каждого образца рассчитывается, как описано выше, с индивидуальной поправкой на изотопное фракционирование по его собственному $\delta^{13}\text{C}$.

Анализ изотопных сдвигов графитизированных проб, зафиксированных в процессе УМС-измерений (см. таблицу), выявляет устойчивый тренд к отрицательному фракционированию (обеднению тяжелым изотопом) для подавляющего большинства проб, что является прямым доказательством влияния термической обработки (пиролиза или горения) на изотопную подпись образцов. В трех случаях (целлюлозные фракции) наблюдается незначительное положительное отклонение, которое, однако, не нарушает общей картины. Низкая воспроизводимость и нестабильность регистрируемых на УМС значений $\delta^{13}\text{C}$ графитизированных проб ограничивают их интерпретационную ценность. Тем не менее в рамках допущения о том, что инструментальное фракционирование в УМС носит универсальный характер (затрагивая как ^{13}C , так и ^{14}C), и при условии его надлежащей калибровочной коррекции, результаты радиоуглеродного датирования могут считаться надежными.

Обсуждение

Полученные результаты подтверждают, что целлюлоза, выделенная методом КПО, является надежным материалом для радиоуглеродного датирования. Важно, что метод одинаково эффективен для современной древесины, древесины из закрытых археологических комплексов и образцов, загрязненных техногенным углеродом. В ходе предшествующих работ [Parkhomchuk et al., 2024; Пархомчук и др., 2022] метод был проверен на 12 целлюлозосодержащих образцах GIRI (возраст от десятков до десятков тысяч лет), и во всех случаях показал результаты, не выходящие за пределы консенсусных значений (см. рис. 2). Разработанная методика каталитического пероксидного окисления (КПО) прошла апробацию на археологических исследовательских образцах, где результаты УМС-анализа показали сопоставимость двух методик, в ряде случаев – с некоторым откло-

нением на уровне 30–50 лет в сторону удревнения при использовании методики АВА, что указывает на недостаточную степень очистки либо методом АВА от более древних относительно исследуемых объектов гуминовых кислот, либо, напротив, от более «молодых» веществ – методом КПО (рис. 3).

Механизм КПО обеспечивает эффективное удаление примесей без разрушения волокон целлюлозы. Катализатор (Na_2MoO_4) генерирует пероксокомплексы, которые разлагаются с образованием гидроксильных радикалов. Эти радикалы атакуют ароматические структуры лигнина и алифатические цепи гуминовых кислот, переводя их в водорастворимые низкомолекулярные фрагменты, тогда как микрофибриллы целлюлозы окисляются с меньшей скоростью и сохраняются. Таким образом, метод каталитического пероксидного окисления может рассматриваться как универсальный протокол подготовки растительных образцов для радиоуглеродного датирования методом усреднительной масс-спектрометрии.

Применение метода КПО к древесине могильника Уландрык IV подтвердило дендрохронологические построения и ранее полученные радиоуглеродные датировки [Слюсаренко, 2011, стр. 246; Kuzmin et al., 2004, p. 945; Hajdas et al., 2004, p. 110]. Этот пример показывает, что метод может быть рекомендован для уточнения хронологии ключевых археологических комплексов Сибири и Центральной Азии, где сохраняется древесина хвойных пород. В настоящее время он также используется для подготовки образцов годовых колец сосны в рамках мониторинга выбросов ^{14}C предприятиями ядерного топливного цикла [Nazarov et al., 2024, p. 1346] и дает возможность для дендроклиматических реконструкций по $\delta^{13}\text{C}$, что обосновывает применимость метода КПО для широкого спектра задач.

При сравнении результатов измерений радиоуглеродного возраста необработанной древесины отмечается систематическое отличие от истинного, причем направление этого смещения зависит от исследуемой эпохи: в «ядерный» период (GV-06964) преобладает включение обедненного по радиоуглероду вещества (удревнение), в «доядерный» – обогащенного материала (омоложение). Эта закономерность не зависит от породы и места произрастания, подтверждая, что валовая древесина без химической очистки непригодна для достоверного датирования.

Полученные значения относительного содержания радиоуглерода для древесного угля и целлюлозы, выделенной из тех же образцов, указывают на то, что древесный уголь при соблюдении процедур пробоподготовки является столь же надежным материалом для радиоуглеродного датирования, как и целлюлозная фракция.

Для повышения точности археологических образцов, попадающих в периоды «плато» на калибровочной кривой целесообразно сопоставлять радиоугле-

родные даты с независимой дендрохронологической шкалой при ее наличии.

Важную информацию для радиоуглеродного датирования дает анализ стабильных изотопов, в частности $\delta^{13}\text{C}$, который может показать вероятность искажения возраста ввиду присутствия тех или иных примесей.

Заключение

Каталитическое пероксидное окисление – эффективный, универсальный и валидированный метод выделения целлюлозы из древесины различной сохранности для радиоуглеродного датирования. Целлюлоза, подготовленная методом КПО, показывает радиоуглеродный возраст, наиболее точно соответствующий календарному. Метод КПО открывает новые возможности для построения точных хронологий археологических памятников по растительным остаткам и может быть рекомендован как стандартная процедура пробоподготовки.

Древесный уголь при условии измерения собственного $\delta^{13}\text{C}$ может использоваться для датирования, однако для древесных углей старше ~2 000 лет рекомендуется использовать серии образцов и/или сопоставление с датами по другим материалам (например, целлюлозе).

Анализ $\delta^{13}\text{C}$ рекомендуется с целью контроля качества пробоподготовки и графитизации. Расхождение более 1–2 ‰ свидетельствует о присутствии примесей или неполной конверсии образца в графит.

Финансирование

Работа выполнена по проекту НИР ИАЭТ СО РАН № FWZG-2026-0002 «Археозоология Евразии: комплексное изучение изменений взаимоотношений человека и животного мира в четвертичном периоде».

Благодарности

Авторы выражают благодарность Ю. В. Срывкиной за участие в процедурах обработки образцов, Д. В. Кулешову, М. А. Кулешовой за графитизацию подготовленных образцов, И. Ю. Слусаренко за предоставленный для исследования материал, а также сотрудникам ИЯФ им. Г. И. Будкера СО РАН и ЦКП УМС НГУ-ННЦ, особенно А. В. Петрожицкому, за проведение УМС-анализа графитов на УНУ «УМС ИЯФ СО РАН» и MICADAS-28, соответственно.

Список литературы

Гольд В. М., Гаевский Н. А., Голованова Т. И., Белонг Н. П., Горбанева Т. Б. Физиология растений. Версия 1.0 [Электронный ресурс] : конспект лекций. – Электрон. дан. (2 Мб). – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. – ISBN 978-5-7638-1488-0 (конспекта лекций). – Номер гос. регистрации в ФГУП НТЦ «Информрегистр» 0320802725 от 20.12.2008.

Ершова О. В., Пархомчук Е. В. Методика каталитического пероксидного окисления для пробоподготовки цел-

люлозосодержащих материалов // Тр. VII (XXIII) Всерос. археол. съезда. – 2026. – Т. III. – С. 263–266.

Мыльникова Л. Н., Пархомчук Е. В., Молодин В. И., Меньшанов П. Н., Бабина К. А., Ненахов Д. А., Чикишева Т. А. Радиоуглеродная хронология и данные изотопного анализа объектов кургана № 51 могильника Усть-Тартасские курганы в Барабинской лесостепи // РА. – 2024. – № 4. – С. 67–79.

Пархомчук В. В., Петрожицкий А. В., Игнатов М. М., Пархомчук Е. В. ЦКП «Ускорительная масс-спектрометрия НГУ-ННЦ» // Сибирский физический журн. – 2022. – Т. 17, № 3. – С. 89–101.

Слусаренко И. Ю. Датирование скифских древностей Евразии: современные тенденции, достижения, проблемы, перспективы. «Terra Scythica»: Мат-лы междунар. симп. «Terra Scythica». – Новосибирск: Изд-во ИАЭТ СО РАН, 2011. – 408 с.

Bird M. I., Ascough P. L. Isotopes in pyrogenic carbon: A review // Organic Geochemistry. – 2012. – Vol. 42, N 12. – P. 1529–1539.

Brock F., Higham T., Ditchfield P., Bronk Ramsey C. Current pretreatment methods for AMS radiocarbon dating at the Oxford Radiocarbon Accelerator Unit (ORAU) // Radiocarbon. – 2010. – Vol. 52, N 1. – P. 103–112.

Gessler A., Ferrio J. P., Hommel R., Treydte K., Werner A. R., Monson R. K. Stable isotopes in tree rings: towards a mechanistic understanding of isotope fractionation and mixing processes from the leaves to the wood // Tree Physiology. – 2014. – Vol. 34, N 8. – P. 796–818.

Hajdas I., Bonani G., Slusarenko I., Seifert M. Chronology of Pazyryk 2 and Ulandryk 4 kurgans based on high resolution radiocarbon dating and dendrochronology – a step towards more precise dating of Scythian burials // Impact of the Environment on Human Migration in Eurasia. – Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 2004. – P. 107–116.

Kuzmin Y. V., Slusarenko I. Y., Hajdas I., Banani G., Christen A. The comparison of ^{14}C wiggle-matching results for the “floating” tree-ring chronology of the Ulanryk-4 burial ground (Altai Mountains, Siberia) // Radiocarbon. – 2004. – Vol. 46, N 2. – P. 943–948.

Lysikov A. I., Kalinkin P. N., Sashkina K. A., Okunev A. G., Parkhomchuk E. V., Rastigeev S. A., Parkhomchuk V. V., Kuleshov D. V., Vorobyeva E. E., Dralyuk R. I. Novel simplified absorption-catalytic method of sample preparation for AMS analysis designed at the Laboratory of Radiocarbon Methods of Analysis (LRMA) in Novosibirsk Akademgorodok // Int. J. Mass Spectrom. – 2018. – Vol. 433. – P. 11–18.

McCarroll D., Loader N. J. Stable isotopes in tree rings // Quat. Sci. Rev. – 2004. – Vol. 23, N 7–8. – P. 771–801.

Nazarov E. I., Kruzhalov A. V., Vasyanovich M. E., Ekinin A. A., Pyshkina M. D., Kukarskikh V. V., Parkhomchuk E. V. ^{14}C in tree rings in the vicinity of the RBMK reactor nuclear power plant // Radiocarbon. – 2024. – Vol. 65. – P. 1343–1350.

Nemec M., Wacker L., Hajdas I., Gäggeler H. Alternative methods for cellulose preparation for AMS measurement // Radiocarbon. – 2010. – Vol. 52, N 3. – P. 1358–1370.

Parkhomchuk E. V., Petrozhitskiy A. V., Ignatov M. M., Kuleshov D. V., Lysikov A. I., Okunev A. G., Babina K. A., Parkhomchuk V. V. ^{14}C GIRI Samples in AMS Golden Valley: Graphite Preparation Using AGE-3 and Absorption-Catalytic Setup // Radiocarbon. – 2024. – Vol. 66, N 5. – P. 1259–1269.

Petrozhitskiy A. V., Parkhomchuk E. V., Ignatov M. M., Kutnyakova L. A., Konstantinov E. S., Parkhomchuk V. V. Comparative Features of BINP AMS and MICADAS Facilities working at AMS Golden Valley, Russia. // *Radiocarbon*. – 2024. – Vol. 66, N 5. – P. 1270–1280.

Scott E. M., Naysmith P., Dunbar E. Preliminary results from Glasgow International Radiocarbon Intercomparison // *Radiocarbon*. – 2024. – Vol. 66, N 5. – P. 1302–1309.

Stuiver M., Polach H. A. Discussion: Reporting of ^{14}C data // *Radiocarbon*. – 1977. – Vol. 19, N 3. – P. 355–363.

Synal H. A., Stocker M., Suter M. MICADAS: A new compact radiocarbon AMS system // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. – 2007. – Vol. 259. – P. 7–13.

Wacker L., Nemec M., Bourquin J. A revolutionary graphitisation system: Fully automated, compact and simple // *Nucl. Instr. Meth. B*. – 2010. – Vol. 268, N 7–8. – P. 931–934.

Wigley T. M. L., Muller A. B. Fractionation corrections in radiocarbon dating // *Radiocarbon*. – 1981. – Vol. 23, N 2. – P. 173–190.

Wood R. E. From revolution to convention: the past, present and future of radiocarbon dating // *J. Archaeol. Sci.* – 2015. – Vol. 56. – P. 61–72.

References

Bird M. I., Ascough P. L. Isotopes in pyrogenic carbon: A review. *Organic Geochemistry*. 2012. Vol. 42, No. 12. P. 1529–1539.

Brock F., Higham T., Ditchfield P., Bronk Ramsey C. Current pretreatment methods for AMS radiocarbon dating at the Oxford Radiocarbon Accelerator Unit (ORAU). *Radiocarbon*. 2010. Vol. 52, No. 1. P. 103–112.

Ershova O. V., Parkhomchuk E. V. Method of catalytic peroxide oxidation for sample preparation of cellulose-containing materials. In *Proceedings VII (XXIII) All-Russian Archaeological Congress*. 2026. Vol. III. P. 263–266. (In Russ.).

Gessler A., Ferrio J. P., Hommel R., Treydte K., Werner A. R., Monson R. K. Stable isotopes in tree rings: towards a mechanistic understanding of isotope fractionation and mixing processes from the leaves to the wood. In *Tree Physiology*. 2014. Vol. 34, No. 8. P. 796–818.

Gold V. M., Gaevskii N. A., Golovanova T. I., Belonog N. P., Gorbaneva T. B. *Fiziologiya rastenii*. Versiya 1.0 [Electronic resource]: konspekt lektsii. Electronic data (2 Mb). Krasnoyarsk: IPK SFU, 2008. 1 electronic optical disc (DVD). (Fiziologiya rastenii: Uchebno-metodicheskii kompleks dlya distsipliny (UMKD) No. 165-2007). ISBN 978-5-7638-1488-0 (lecture notes). State registration number in FSUE STC "Informregistr" 0320802725 of 20.12.2008. (In Russ.).

Hajdas I., Bonani G., Slusarenko I., Seifert M. Chronology of Pazyryk 2 and Ulandryk 4 kurgans based on high resolution radiocarbon dating and dendrochronology – a step towards more precise dating of Scythian burials. In *Impact of the Environment on Human Migration in Eurasia*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 2004. P. 107–116.

Kuzmin Y. V., Slusarenko I. Y., Hajdas I., Banani G., Christen A. The comparison of ^{14}C wiggle-matching results for the “floating” tree-ring chronology of the Ulanryk-4 burial ground (Altai Mountains, Siberia). *Radiocarbon*. 2004. Vol. 46, No. 2. P. 943–948.

Lysikov A. I., Kalinkin P. N., Sashkina K. A., Okunev A. G., Parkhomchuk E. V., Rastigeev S. A., Parkhomchuk V. V., Kuleshov D. V., Vorobyeva E. E., Dralyuk R. I. Novel simplified absorption-catalytic method of sample

preparation for AMS analysis designed at the Laboratory of Radiocarbon Methods of Analysis (LRMA) in Novosibirsk Akademgorodok. *Int. J. Mass Spectrom.* 2018. Vol. 433. P. 11–18.

McCarroll D., Loader N. J. Stable isotopes in tree rings. *Quatern. Sci. Rev.*, 2004. Vol. 23, No. 7–8. P. 771–801.

Mylnikova L. N., Parkhomchuk E. V., Molodin V. I., Menshanov P. N., Babina K. A., Nenakhov D. A., Chikishcheva T. A. Radiocarbon Chronology and Isotope Data of Ust-Tartasskiye Kurgany Mound 51, the Baraba Forest-Stepp. *Russian Archaeology*. 2024. No. 4. P. 67–79. (In Russ.).

Nazarov E. I., Kruzhalov A. V., Vasyanovich M. E., Ekinin A. A., Pyshkina M. D., Kukarskikh V. V., Parkhomchuk E. V. ^{14}C in tree rings in the vicinity of the RBMK reactor nuclear power plant. *Radiocarbon*. 2024. Vol. 65. P. 1343–1350.

Nemec M., Wacker L., Hajdas I., Gäggeler H. Alternative methods for cellulose preparation for AMS measurement. *Radiocarbon*, 2010. Vol. 52, No. 3. P. 1358–1370.

Parkhomchuk E. V., Petrozhitskiy A. V., Ignatov M. M., Kuleshov D. V., Lysikov A. I., Okunev A. G., Babina K. A., Parkhomchuk V. V. ^{14}C GIRI Samples in AMS Golden Valley: Graphite Preparation Using AGE-3 and Absorption-Catalytic Setup. *Radiocarbon*, 2024. Vol. 66, No. 5. P. 1259–1269.

Parkhomchuk V. V., Petrozhitskiy A. V., Ignatov M. M., Parkhomchuk E. V. CCP “Accelerator mass spectrometry of NSU-NSC”. *Siberian Physical J.*, 2022. Vol. 17, No. 3. P. 89–101. (In Russ.).

Petrozhitskiy A. V., Parkhomchuk E. V., Ignatov M. M., Kutnyakova L. A., Konstantinov E. S., Parkhomchuk V. V. Comparative Features of BINP AMS and MICADAS Facilities working at AMS Golden Valley, Russia. *Radiocarbon*. 2024. Vol. 66, No. 5. P. 1270–1280.

Scott E. M., Naysmith P., Dunbar E. Preliminary results from Glasgow International Radiocarbon Intercomparison. *Radiocarbon*. 2024. Vol. 66, No. 5. P. 1302–1309.

Slyusarenko I. Y. Dating of the Scythian antiquities of Eurasia: current trends, achievements, problems, prospects. In “*Terra Scythica*”: *Proceedings of the international symposium “Terra Scythica”*. Novosibirsk: IAET SB RAS Publ., 2011. 408 p. (In Russ.).

Stuiver M., Polach H. A. Discussion: Reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon*. 1977. Vol. 19, No. 3. P. 355–363.

Synal H. A., Stocker M., Suter M. MICADAS: A new compact radiocarbon AMS system. In *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. 2007. Vol. 259. P. 7–13.

Wacker L., Nemec M., Bourquin J. A revolutionary graphitisation system: Fully automated, compact and simple. *Nucl. Instr. Meth. B*. 2010. Vol. 268, No. 7–8. P. 931–934.

Wigley T. M. L., Muller A. B. Fractionation corrections in radiocarbon dating. *Radiocarbon*. 1981. Vol. 23, No. 2. P. 173–190.

Wood R. E. From revolution to convention: the past, present and future of radiocarbon dating. *J. Archaeol. Sci.* 2015. Vol. 56. P. 61–72.

Ершова О. В. <https://orcid.org/0009-0007-9731-8822>

Бабина К. А. <https://orcid.org/0000-0001-6612-678X>

Пархомчук Е. В. <https://orcid.org/0000-0003-2200-884X>

Дата сдачи рукописи: 01.06.2026 г.