Д.В. Киселева1, Л.Н. Корякова2, М.В. Зайцева1, М.В. Стрелецкая1, Н.В. Чередниченко1,

А.К. Фокина3, Е.С. Шагалов1

*1 – Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, kiseleva@igg.uran.ru*

*2 – Институт истории и археологии УрО РАН, Екатеринбург*

*3 – УрФУ им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург*

**Определение микроэлементного и изотопного состава стронция в образцах костной и зубной ткани человека и животных из археологических памятников Южного Урала эпохи бронзы**

**1. Введение**

Изучение микроэлементного и изотопного состава твердых тканей (костей и зубов) человека и животных крайне важно в археологических, (палео)экологических, палеонтологических и тафономических исследованиях. Примесные элементы и их изотопные отношения в фосфатных биоминералах содержат информацию, во-первых, о параметрах окружающей среды при жизни организма, таких как температура, состав употребляемой воды и пищи, места в трофической (пищевой) цепи, а во-вторых, об условиях, времени и масштабах диагенетического изменения палеосредового сигнала [Reynard and Balter, 2014]. Изотопное отношение 87Sr/86Sr конкретного геологического региона остается неизменным при поступлении из подстилающих пород через почву и пищевую цепочку в костные (зубные) ткани человека и животных, при этом Sr замещает Ca в кристаллической решетке гидроскиапатита [Ericson, 1985].

Основные археологические памятники Южного Урала эпохи бронзы, для которых получены коллекции материальных предметов культурного наследия - ископаемых костных и зубных фрагментов человека и домашних животных, - это укрепленные поселения позднего бронзового века Каменный Амбар и Коноплянка (21-17 вв. до н.э.), могильник Неплюевский (19-16 вв. до н.э.), расположенные в бассейне р. Карагайлы-Аят (Челябинская область) [Koryakova, Epimakhov, 2007].

Варшавский плутон, занимающий площадь 14х20 км, вытянут в меридианальном направлении от сел Варшавка и Коноплянка на юге до села Некрасово на севере. Вмещающей средой для Варшавского плутона служат терригенные породы нижне-среднеордовикской рымникской свиты, обнаженные к западу от гранитоидов. Восточнее, на территории археологических памятников, залегают карбонатные толщи раннекаменноугольного возраста (87Sr/86Sr = 0.7078-0.7082 [Veizer et al, 1999]). Стронциевое отношение 87Sr/86Sr, характерное для гранитоидов Варшавского плутона, составляет 0.70670-0.70936, Неплюевского плутона 0.71283 [Тевелев, 2006].

***Целью*** работы является получение данных об образе жизни и миграциях населения и домашних животных из укрепленных поселений бронзового века в бассейне р. Карагайлы-Аят на основе микроэлементного и изотопного анализа стронция ископаемых костных и зубных остатков.

**2. Материалы и методы**

***2.1 Образцы***

Исследованы фрагменты костей человека из могильника Неплюевский (8 шт, разного возраста – детского, подросткового и взрослого); зубы крупного и мелкого рогатого скота, лошадей и овец из укреплений Коноплянка (5 шт) и Каменный Амбар (9 шт). Для сопоставительных целей исследованы фрагменты берцовой кости мелкого рогатого скота (компактная и губчатая, Каменный Амбар), а также кость современного суслика, обитающего в данной местности. Материал извлечен при раскопках сотрудниками Института истории и археологии УрО РАН (Екатеринбург).

***2.2 Пробоподготовка***

Подготовку и измерение образцов проводили в помещениях с классами чистоты 6 и 7 ИСО Блока чистых помещений Института геологии и геохимии, г. Екатеринбург. На всех стадиях анализа использована ультрачистая деионизованная вода MilliQ (18.2 МОм·см). Лабораторная посуда и материалы, соприкасающиеся с реагентами и образцами, изготовлены из PFA (Savillex, США), PTFE или полипропилена. Все используемые кислоты были дважды очищены при температуре ниже температуры кипения (Savillex, США; Berghof, Германия).

Для механического разделения эмали и дентина использовали алмазный диск малого диаметра с водяным охлаждением. Очистка образцов от вмещающей породы, внешних загрязнений и новообразованных карбонатных минералов проведена согласно процедуре, описанной в [Corti et al, 2013], с использованием ультрачистой воды, уксусной кислоты и ультразвуковой ванны. Перед анализом проводили измельчение пробы вручную в яшмовой ступке.

Для перевода образцов (масса навески 50-100 мг) в раствор для элементного анализа использовали процедуру открытого вскрытия концентрированной HNO3 при нагревании, при необходимости пробы обрабатывали смесью HCl и H2O2 для удаления органической составляющей. Навески образцов для изотопного анализа стронция (10-20 мг) помещали во фторопластовые бюксы, добавляли 4 мл концентрированной HNO3, помещали банки на электрическую печь и проводили выпаривание до сухого остатка при температуре 140˚С. Пробоподготовка для изотопного анализа и хроматографическое выделение стронция с использованием смолы Sr resin (Triskem inc., Франция) проведены согласно [Streletskaya et al., 2017].

***2.3 Измерения элементного и изотопного состава***

Измерения микроэлементного состава проведены на квадрупольном ИСП-масс-спектрометре ELAN 9000 (PerkinElmer). Определяемые изотопы: 7Li, 9Be, 45Sc, 47Ti, 49Ti, 51V, 52Cr, 53Cr, 55Mn, 59Co, 60Ni, 65Cu, 66Zn, 68Zn, 71Ga, 74Ge, 75As, 82Se, 85Rb, 86Sr, 88Sr, 89Y, 90Zr, 91Zr, 93Nb, 95Mo, 98Mo, 109Ag, 111Cd, 114Cd, 118Sn, 120Sn, 123Sb, 128Te, 133Cs, 135Ba, 137Ba, 139La, 140Ce, 141Pr, 146Nd, 147Sm, 151Eu, 157Gd, 158Gd, 159Tb, 163Dy, 165Ho, 167Er, 169Tm, 172Yb, 173Yb, 175Lu, 178Hf, 180Hf, 181Ta, 184W, 205Tl, 208Pb, 209Bi, 232Th, 238U. Для построения градуировочных зависимостей использованы мультиэлементные стандартные растворы PerkinElmer с концентрацией 10 и 100 мкг/л. Элемент внутреннего стандарта – индий с концентрацией 10 мкг/л.

В разбавленных в 200 раз пробах проведено определение кальция и фосфора на ИСП-АЭС спектрометре Optima 8000 (PerkinElmer). Аналитические линии: Са - 315.887 и 317.933 нм, Р - 213.617 и 214.914 нм. Для построения градуировочных зависимостей использованы мультиэлементные стандартные растворы PerkinElmer с концентрацией 0,1; 1; 10 и 100 мг/л.

Измерения изотопного состава стронция проводили из 3%-го азотнокислого раствора на мультиколлекторном магнито-секторном масс-спектрометре с двойной фокусировкой Neptune Plus (Thermo Fischer). Для оценки правильности и долговременной воспроизводимости измерительной процедуры использовали стандарт изотопного состава стронция NIST SRM 987: 87Sr/86Sr = 0,710266±8 (1SD, N=23). Измерение изотопных отношений стронция проводили методом брекетинга (SSB) по схеме «стандарт-образец-образец-стандарт».

**3. Результаты и обсуждение**

***3.1 Элементный анализ***

Поскольку вещество дентина и костной ткани более пористое и имеет более мелкий размер кристаллов гидроксиапатита по сравнению с более плотной и минерализованной на 98-99% процентов эмалью [Patterson and Ericson, 1991], дентин и кость сильно подвержены диагенетическим изменениям, заключающимся в обогащении биоапатита примесными элементами, поступающими из окружающей среды (почв, глин, вмещающих пород, поровых и дождевых вод и т.д.) за время захоронения [Bentley, 2006].

Нами была предпринята попытка оценки масштаба диагенетического привноса, а также биологического уровня содержания ряда примесных элементов в эмали и дентине животных (Ba, Pb, Mn, Sr и др.) с использованием подхода, предложенного в работе [Patterson and Ericson, 1991]: регрессионные зависимости содержаний в эмали относительно дентина были построены для бария, свинца, стронция, марганца, меди, цинка, олова, никеля в зубах животных. Положительные корреляции получены для бария и марганца, что может свидетельствовать о том, что на фоне их диагенетического обогащения не произошло искажения первичной зависимости биологического накопления бария и марганца в эмали и дентине животных. По уравнениям регрессии были рассчитаны усредненные содержания элементов, соответствующих их биологическому уровню на момент смерти животных: Ba - 9.5 мкг/г в дентине, 3 мкг/г в эмали; Mn – 6 мкг/г в дентине, 3.7 в эмали.

Для Pb, Sr, Cu, Zn, Sn, Ni отмечено сильное влияние диагенетического накопления за время захоронения, перекрывающих первичный биологический сигнал. Обогащение костной и зубной ткани человека и животных этими элементами можно расценивать как техногенное диагенетическое накопление из окружающей среды, обусловленное металлургической деятельностью людей на исследуемой территории. Для получения дополнительных данных необходимо исследовать эмаль и дентин человека, а также провести исследования изотопного состава свинца зубной эмали человека.

Состав РЗЭ апатита исследованной костной и зубной ткани унаследован от пресных речных и подземных вод, и был использован для реконструкции окислительно-восстановительных условий: отрицательная цериевая аномалия свидетельствует о наличии окислительной, обогащенной кислородом щелочной среды осадконакопления. Отношения Y/Ho в костной ткани людей из могильника Неплюевский (33-42), в эмали и дентине животных (21-40) соответствуют пресной речной воде или воде из закрытых водоемов [Tostevin et al, 2016].

***3.2 Изотопный состав стронция***

Диапазон варьирования отношения 87Sr/86Sr (рис.1) составил 0.70950-0.70983 для костной ткани людей из могильника Неплюевский, 0.70804-0.70990 для эмали и дентина животных из поселения Каменный Амбар, 0.70913-0.70982 для эмали и дентина животных из поселения Коноплянка. 87Sr/86Sr в берцовой кости (Каменный Амбар) составило 0.70960 (компактная) и 0.70969 (губчатая). Отношение 87Sr/86Sr в костной ткани современного суслика было самым высоким из исследованных и составило 0.71007.

Эмаль исследованных образцов характеризуется наименьшими средними значениями 87Sr/86Sr, при этом наиболее близкими к гранитоидам Варшавского плутона (87Sr/86Sr = 0.70670 - 0.70936), что может свидетельствовать о происхождении исследованных животных из одной местности, а также об отсутствии их прижизненных перемещений на значительные расстояния с целью выпаса. Костная ткань и дентин имеют повышенные отношения 87Sr/86Sr как по сравнению с эмалью, так и по сравнению с породами Варшавского комплекса, что может быть обусловлено поступлением стронция в течение времени захоронения в более пористое вещество дентина и костной ткани из более древних горных пород с высоким отношением Rb/Sr либо с высоким 87Sr/86Sr (серпентиниты, древние кембрийские терригенные толщи, гранитоиды Неплюевского плутона с 87Sr/86Sr 0.71283).

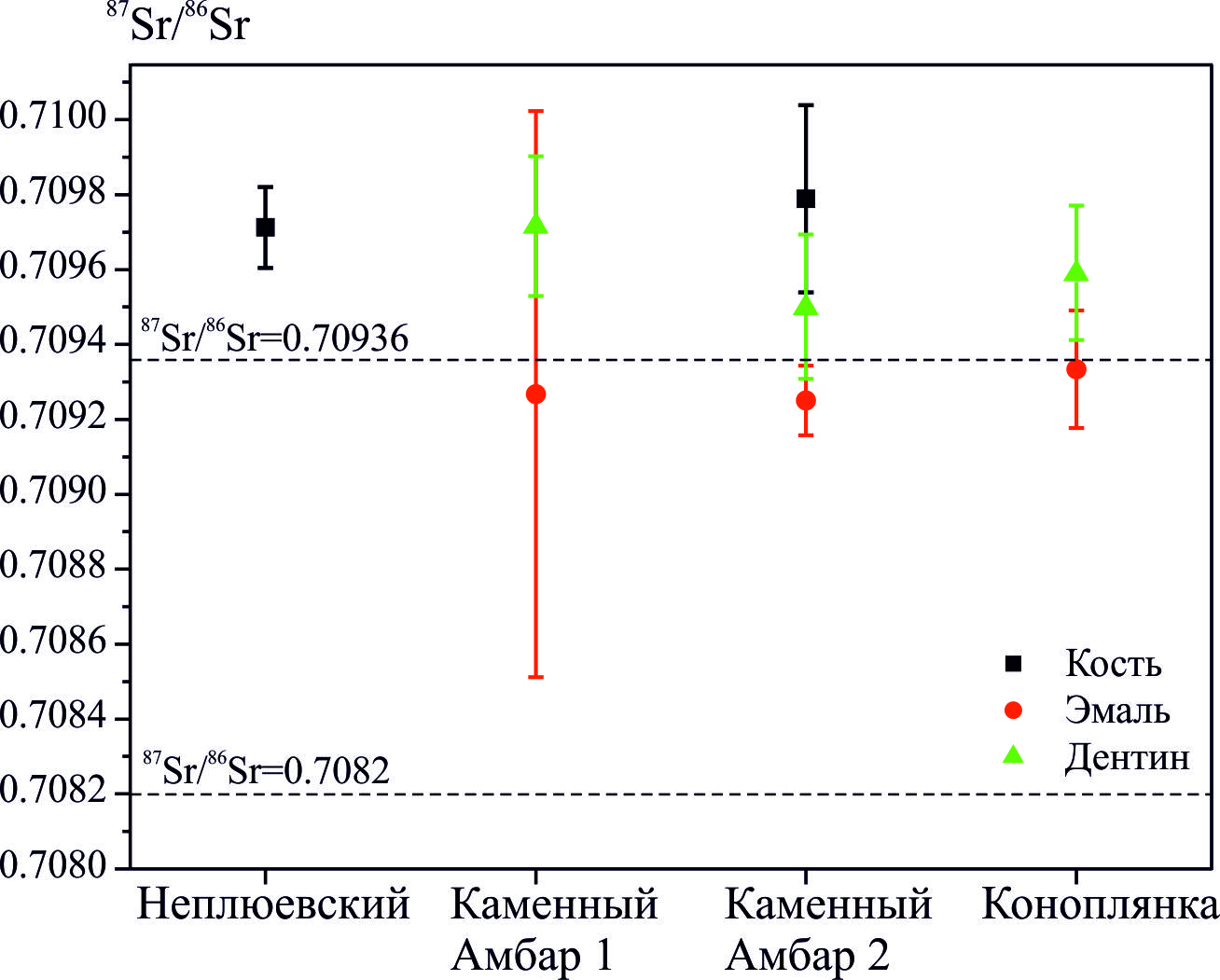


Рисунок 1. 87Sr/86Sr в исследованных образцах костной и зубной ткани

**4. Выводы**

Определен элементный и изотопный состав стронция в костных и зубных тканях человека и домашних животных из раскопов укрепленных поселений Каменный Амбар и Коноплянка, могильника Неплюевский. Кость и дентин подвержены диагенетическим изменениям вследствие более пористой структуры и мелких размеров кристаллов гидроксиапатита. Тем не менее, для ряда элементов (барий, марганец) не наблюдается искажения первичной зависимости биологического накопления в эмали и дентине на фоне диагенетического обогащения. На основании уравнений регрессии рассчитаны усредненные содержания элементов, соответствующих их биологическому уровню на момент смерти животных: Ba - 9.5 мкг/г в дентине, 3 мкг/г в эмали; Mn – 6 мкг/г в дентине, 3.7 в эмали.

Состав РЗЭ апатита исследованной костной и зубной ткани унаследован от пресных речных и подземных вод, и был использован для реконструкции окислительно-восстановительных условий: отрицательная цериевая аномалия свидетельствует о наличии окислительной, обогащенной кислородом щелочной среды осадконакопления.

Изотопные отношения стронция 87Sr/86Sr в эмали домашних животных близки к отношениям в окружающей геологической обстановке, что может свидетельствовать о происхождении исследованных животных из одной местности, а также об отсутствии их прижизненных перемещений на значительные расстояния с целью выпаса. Изотопные отношения стронция в исследованных дентине и костной ткани обусловлены, в основном, диагенетическим привносом и являются характеристикой среды захоронения.

Дальнейшие перспективы, по мнению авторов, лежат в области исследования эмали и дентина человека, а также определения изотопного состава других элементов (например, свинца, неодима).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №16-18-10332.

**Литература**

1. Тевелев А.В., Кошелева И.А., Попов В.С., Кузнецов И.Е., Осипова Т.А., Правикова Н.В., Вострецова Е.С., Густова А.С. Палеозоиды зоны сочленения Восточного Урала и Зауралья // Труды лаборатории складчатых поясов (выпуск 4). Под ред. проф. Никишина А.М. – М.: Геологический ф-т МГУ, 2006. 300с.
2. Bentley R.A. Strontium Isotopes from the Earth to the Archaeological Skeleton: A Review. 2006;13(3):135-187. doi:10.1007/s10816-006-9009-x.
3. Corti C., Rampazzi L., Ravedoni C., Giussani B. On the use of trace elements in ancient necropolis studies: Overview and ICP-MS application to the case study of Valdaro site, Italy. Microchem J. 2013;110:614-623. doi:10.1016/j.microc.2013.07.001
4. Ericson J.E., 1985. Strontium isotope characterization in the study of prehistoric human ecology. J. Hum. Evol. 14, 503e514.
5. Koryakova L.N., Epimakhov A.V. The Urals and Western Siberia in the Bronze and Iron Age. (Ser. World Archaeology). Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 384 p.
6. Patterson C., Ericson J. Natural skeletal levels of lead in Homo sapiens sapiens uncontaminated by technological lead. 1991;107:205-236.
7. Reynard B., Balter V. Trace elements and their isotopes in bones and teeth: Diet, environments, diagenesis, and dating of archeological and paleontological samples. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol. 2014;416:4-16. doi:10.1016/j.palaeo.2014.07.038
8. Streletskaya M., Zaytceva M., Soloshenko N. Sr and Nd chromatographic separation procedure for precise isotope ratio measurement using TIMS and MC ICP methods-MS // European winter conference on plasma spectrochemistry. Sankt Anton am Arlberg, Austria. 19-24 Feb, 2017. P. 319.
9. Tostevin R., Shields G.A., Tarbuck G.M., He T., Clarkson M.O., Wood R.A. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. Chem Geol. 2016;438:146-162. doi:10.1016/j.chemgeo.2016.06.027.
10. Veizer J., Ala D., Azmy K., Bruckschen P. et al. 87Sr/86 Sr, δ13C and δ18O evolution of Phanerozoic seawater. Chem Geol. 1999;161(1):59-88. doi:10.1016/S0009-2541(99)00081-9.