

Якимов А.С., Новиков И.К. Геохимическое состояние культурных слоев исторической части города Курган (по материалам раскопок 2014 г.) // Археология Среднего Притоболья и сопредельных территорий: Мат. межрегион. круглого стола, посвящ. 50-летию Курганской археологической экспедиции. Курган: КГУ, 2016. С. 123–125.

<http://kurgan.pro/okn/n131/> (дата обращения 03.08.2019)

Д.В. Киселева¹, М.В. Червяковская¹, Н.И. Шишлина²

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

² *Государственный исторический музей, г. Москва*

Изотопный анализ стронция в современном сырье и ископаемом текстиле

Изотопные отношения стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в ископаемых и современных костных и зубных тканях человека и животных успешно применяются для реконструкций мобильности человека и животных [Ericson, 1985; Bentley, 2006]. По аналогии с костной и зубными тканями, стронций может поступать и сохраняться в волосах и шерсти млекопитающих [Frei et al., 2009]. Пилотные исследования [von Carnap-Bornheim et al., 2007] и, в особенности, [Frei et al., 2009] показали, что изотопный состав стронция шерсти овец, а, следовательно, и изотопный состав стронция археологического шерстяного текстиля, в среднем, отражает сигнал биодоступного стронция соответствующих пастбищ, где овцы могли выпасаться, и позволяет выявить возможные территориальные источники сырья.

Определение изотопного отношения стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в волосах и шерсти как современных, так и ископаемых образцов является сложной аналитической задачей. Наличие загрязнений от микрочастиц, которые могут «налипать» на неоднородную поверхность волокон, может изменять изотопный состав стронция в самом текстиле или шерсти. Это происходит из-за того, что минеральные частицы могут содержать как высокие концентрации стронция при его различных изотопных отношениях (например, пониженные $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в плагиоклазах, повышенные – в карбонатах), так и низкие содержания стронция (пониженные $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в оливинах, повышенные – в слюдах, глинах) [Frei et al., 2009]. Кроме этого, липидная (жировая) фракция шерсти может содержать значимые количества примесных элементов (в том числе и стронция), поступление которых обусловлено воздействием на организм окружающей среды. При этом только микроэлементы, оставшиеся в волосных волокнах после удаления липидов, можно использовать для исследования особенностей питания и физиологического функционирования организма [Attar et al., 1990]. Помимо очистки от загрязнений, трудность представляет и сам масс-спектрометрический анализ стронция, поскольку его содержания в шерсти или волосах составляют единицы ppm [Frei et al., 2009], что приводит к необходимости его хроматографического выделения и концентрирования.

Целью работы являлась апробация методики изотопного анализа стронция в шерсти животных и археологического шерстяного текстиля эпохи бронзы для последующего определения вероятного ареала происхождения археологического текстиля.

Нами исследованы фрагменты шерсти двух современных овец, принадлежащих разным хозяевам (черная и белая, с. Ремонтное, Ростовская обл.), а также археологического текстиля из могильников срубной культуры Золотая Нива (Самарская обл.) и Герасимовка (Оренбургская обл.). Для сопоставительных целей исследовано современное растение (польнь), для анализа взяты его различные части: стебель, лист и соцветие (пастбище рядом с с. Ремонтное, балка Песчаная).

Подготовка и измерение образцов проводились 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).

Предварительная очистка шерсти/текстиля проведена согласно протоколу, изложенному в [Frei et al., 2009]. Для очистки образцов от силикатных частиц пыли и растворения липидной фракции использовали 20 % плавиковую кислоту (HF) при ультразвуковой обработке. Для этого исследованные образцы массой 20-40 мг выдерживали в 20 % HF в течение 1 часа в полипропиленовых пробирках в ультразвуковой ванне при комнатной температуре. После этого оставшийся промывной раствор «откачивали» автодозатором, а шерсть/текстиль дважды промывали 1 мл деионизованной воды. Объединенные промывные воды переносили в полипропиленовую пробирку и анализировали как отдельную пробу для сравнения с изотопным составом стронция шерсти/текстиля.

После этого очищенные образцы просушивали на плитке при температуре 120 °С открытым способом до полного высыхания. Далее образцы заново взвешивали и растворяли в смеси 1:1 30 % HNO₃ и 30 % H₂O₂ и далее проводили хроматографическое выделение стронция с использованием ионообменной смолы Sr согласно [Streletskaia et al., 2017] по протоколу, адаптированному из [Horwitz et al., 1992].

Разложение растения и хроматографическое выделение стронция проведено согласно [Киселева и др., 2018].

Измерения изотопного состава стронция проводили из 3 %-го азотнокислого раствора на мультиколлекторном магнито-секторном масс-спектрометре с двойной фокусировкой Neptune Plus (Thermo Fischer) методом брекетинга (SSB) по схеме «стандарт-образец-образец-стандарт». Для оценки правильности и долговременной воспроизводимости измерительной процедуры использовали стандарт изотопного состава стронция NIST SRM 987: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710266 \pm 8$ (1SD, N = 23).

В таблице приведены полученные при анализе результаты.

Из таблицы видно, что и шерсть, и археологический текстиль характеризуются высокими содержаниями стронция. Из всех исследованных образцов в светлой шерсти содержание стронция (10 ppm) соответствует литературным данным (<15 ppm) [Frei et al., 2009]. Высокие содержания в археологических текстильных волокнах после очистки могут свидетельствовать о загрязнении стронцием в течение времени захоронения и/или поступлении стронция в процессе возможной окраски текстиля [Frei et al., 2009]. Крайне высокое содержание стронция в шерсти темной овцы (~6000 ppm), предположительно, может быть обусловлено употреблением в пищу кормовых добавок с высоким содержанием стронция (например, на основе апатита).

Промывки темной шерсти и археологического текстиля из мого. Золотая Нива характеризуются более радиогенными (высокими) отношениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, чем соответствующие остатки волокон, что согласуется с данными [Frei et al., 2009]. Но для светлой шерсти и текстиля из могильника Герасимовка значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в промывках ниже, чем собственно в очищенных волокнах. Этот факт авторы [Frei et al., 2009] объяснили «усреднением» в промывке изотопных отношений собственно волокна и примесных частиц твердого литогенного материала из продуктов выветривания базальтов Фарерских островов с низкими значениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (~0.703). В нашем случае, пониженные отношения стронция в промывке могут отвечать фоновой пылевой нагрузке от неогеновых и юрских отложений на территории могильника Герасимовка (0.707–0.708 [Veizer et al., 1999]). В тоже время, несмотря на существенно более

Отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в исследованных образцах современной шерсти, растения и археологического шерстяного текстиля

| Материал | Образец | Sr, ppm | $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ | SE (abs) |
|---|----------|---------|---------------------------------|----------|
| с. Ремонтное, Ростовская область | | | | |
| Трава (полынь) | Лист | 110 | 0.70889 | 0.00002 |
| | Соцветие | 263 | 0.70848 | 0.00002 |
| | Стебель | 135 | 0.70885 | 0.00002 |
| Современная шерсть овец | Светлая | 10 | 0.70944 | 0.00005 |
| | Промывка | 839 | 0.70900 | 0.00002 |
| | Темная | 6213 | 0.70841 | 0.00001 |
| | Промывка | 395 | 0.71067 | 0.00004 |
| Могильник Герасимовка, Оренбургская область, срубная культура | | | | |
| Археологический текстиль | Текстиль | 1050 | 0.70916 | 0.00001 |
| | Промывка | 369 | 0.70871 | 0.00002 |
| Могильник Золотая Нива, Самарская область, срубная культура | | | | |
| Археологический текстиль | Текстиль | 194 | 0.71106 | 0.00002 |
| | Промывка | 150 | 0.71531 | 0.00002 |

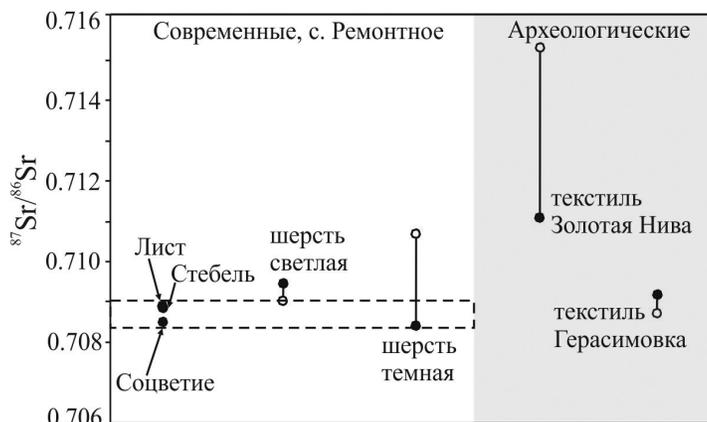


Рис. Изотопные отношения стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в образцах современной шерсти овец и травы (с. Ремонтное, Ростовская обл.), а также археологического текстиля из могильников срубной культуры Золотая Нива (Самарская обл.) и Герасимовка (Оренбургская обл.). Незалитые точки на графике обозначают соответствующие шерсти и текстилю промывки.

радиогенные значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в промывке (0.71531), текстиль из могильника Золотая нива имеет $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношение существенно выше (0.71106), чем фоновые значения подстилающих пород в районе (0.707–0.708 [Veizer et al., 1999]) и, скорее всего, не является местным изделием.

На рисунке приведены полученные изотопные отношения стронция в современной шерсти овец из с. Ремонтное и археологических текстилей; для сравнения на график нанесены изотопные отношения стронция в траве и в промывках.

Из рисунка видно, что шерсть черной овцы (0.70841), в целом, соответствует диапазону биодоступного стронция для с. Ремонтное (0.70889–0.70848, трава), в то время как шерсть светлой овцы выходит за рамки этого диапазона, что позволяет предположить либо ее не-

давний перегон (в пределах одного года) из другого местонахождения, отличного по составу подстилающих пород от с. Ремонтное, либо, скорее всего, использование сезонных дополнительных кормов – сена и комбикормов с измененным (м.б. иным?) изотопным составом стронция, происхождение которых связано с другими геологическими территориями.

Вариации изотопных соотношений стронция в археологических образцах шерстяного текстиля из могильников Самарской и Оренбургской области демонстрируют, что происхождение сырья для их изготовления должно быть связано с двумя разными ареалами. В будущем планируется проведение сопоставительного анализа с фоновыми региональными показателями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ биодосупного стронция для определения их вероятной локализации.

Таким образом, применение метода определения вариаций изотопных соотношений стронция в природных (шерсть современных овец и трава) и археологических (шерстяной текстиль) образцах позволит в будущем определить были ли шерстяные изделия местными или привозными. Эти данные во многом расширят возможности исторических интерпретаций.

Анализы изотопного состава стронция выполнены в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» в рамках темы № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН и гранта РФФИ №18-09-00015.

Литература

Киселева Д.В., Шагалов Е.С., Зайцева М.В., Стрелецкая М.В., Карпова С.В. Изотопно-геохимическое (Sr, Pb) исследование разреза почвенно-растительного слоя в районе археологических памятников эпохи бронзы на Южном Урале // Геоархеология и археологическая минералогия. Миасс: Имин УрО РАН, 2018. Т. 5. С. 37–41.

Attar K.M., Abdelaal M.A., Debayle P. Distribution of trace-elements in the lipid and nonlipid matter of hair // *Clinical Chemistry*, 1990. Vol. 36. P. 477–80.

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.

Ericson J.E., 1985. Strontium isotope characterization in the study of prehistoric human ecology. *J. Hum. Evol.* 14, 503e514.

Frei K.M., Frei R., Mannering U., Gleba M., Nosch M.L., Lyngstrøm H. Provenance of ancient textiles—a pilot study evaluating the strontium isotope system in wool // *Archaeometry*, 2009. Vol. 51. No. 2. P. 252–276.

Horwitz, E.P., Chiarizia, R., and Dietz, M.L. A novel strontium-selective extraction chromatographic resin // *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1992. Vol. 10. P. 313–336.

Streletskaia 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.

Veizer J., Ala D., Azmy K., Bruckschen P. et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater // *Chem Geol.*, 1999;161(1): 59–88.

Von Carnap-Bornheim C., Nosch M.L., Grupe G., Mekota A.M., Schweissing M.M. Stable strontium isotopic ratios from archaeological organic remains from the Thorsberg peat bog // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2007. Vol. 21. P. 1541–1545.