

ткани жвачных животных (говяжий, бараний жир), однозначно исключать молочный жир из состава органических остатков нельзя, поскольку со временем молочный жир мог преобразоваться до жирных кислот, характерных для жировой ткани [Evershed et al., 2002]. Более того, присутствие насыщенных короткоцепочечных жирных кислот в исследованных образцах даже в незначительных количествах, не позволяет исключить молочный жир из состава нагара.

Присутствие полиядерных ароматических углеводородов говорит о возможности применения термической обработки при приготовлении пищи. Присутствие в образцах оксикислот и дикарбоновых кислот говорит о частичной деградации жирных кислот [Dunne, 2017].

Полученные данные согласуются с тем фактом, что местное население занималось скотоводческой деятельностью, о чем свидетельствуют добавки в формовочную массу керамики навоза жвачных животных, дробленых костей и использование при обработке поверхности мягкой кожи и овчины [Дубягина, 2017].

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-09-00194 А.*

## Литература

Дубягина Е.В. Керамический комплекс Бозшакольского горно-металлургического памятника эпохи поздней бронзы // Наука и бизнес: пути развития. 2017. Т. 6(72). С. 147–149.

Пожидаев В.М., Сергеева Я.Э., Слушная И.С., Кашкаров П.К., Яцишина Е.Б. Применение метода газовой хроматографии для уточнения атрибуции древнего глиняного сосуда // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 52(12). С. 73–81.

Craig O.E., Saul H., Lucquin A., Nishida Y., Tache K., Clarke L. et al. Earliest evidence for the use of pottery // Nature. 2013. V. 18. No. 496(7445). P. 351–354.

Dunne J. Organic Residue Analysis and Archaeology. Supporting Information. HEAG058b // Historic England. 2017. Available at <https://historicengland.org.uk/images-books/publications/organic-residue-analysis-and-archaeology/>

Evershed R.P., Dudd S.N., Copley M.S., Berstan R., Stott A.W., Mottram H., Buckley S.A., Crossman Z. Chemistry of Archaeological Animal Fats // Acc. Chem. Res. 2002. V. 35. P. 660–668.

**Д.В. Домрачева<sup>1</sup>, А.Н. Хорькова<sup>1</sup>, Д.А. Данилов<sup>1</sup>, Д.В. Киселева<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> – УрФУ им. Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, [domracheva\\_daria@mail.ru](mailto:domracheva_daria@mail.ru)

<sup>2</sup> – Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

## Анализ археологической растительной смеси с применением хроматографических методов

Объектами археологических исследований являются как неорганические, так и органические материалы. В составе культурных слоев часто встречаются растительные и фаунистические остатки. Сырье растительного происхождения было очень востребовано в древности для производства лекарств, входило в состав психотропных веществ, духов, благовоний, фимиама, косметики и красителей [Day, 2013].

Аморфные органические остатки представляют собой сложные смеси независимо от их возраста и среды захоронения. Они содержат многочисленные молекулярные компо-

ненты, сильно отличающиеся по полярности, молекулярным весам и летучести. Идентификация таких веществ является актуальной аналитической задачей и требует применения современных методик анализа многочисленных органических смесей.

Одним из главных методов, используемых с этой целью в археологии, является газовая хроматография с масс-спектрометрией (ГХ/МС, GC-MS). Она позволяет проводить разделение, идентификацию и количественные определения компонентов сложных смесей.

В данной работе изучен состав археологической растительной смеси из сосуда (курганый могильник Исаковка I, Омская область) методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ/МС) после экстракции различными растворителями, в том числе кислым метанолом.

Археологический образец был обнаружен Средне-иртышской археологической экспедицией Омского государственного университета в 1989 г. под руководством Л.И. Погодина. Сосуд с растительной смесью был найден в неграбленном элитном воинском захоронении. Погребение датируется не ранее I–II вв. н.э.

Для анализа были отобраны четыре навески исследуемого образца массой примерно 0.5 г. Каждая навеска была обработана 5 мл одного из четырех растворителей: гексан, хлороформ, ксилол, метанол. Для лучшей экстракции пробы были помещены в ультразвуковую ванну на 30 мин, после чего они были центрифугированы в течение 10 мин при 3000 об/мин. Наибольшая степень экстракции была достигнута при использовании ксилола и метанола, причем качественно хроматограммы оказались практически идентичны.

Для получения жирокислотного профиля 0.5 г пробы обрабатывали подкисленным метанолом. Для лучшего протекания реакции метилирования пробу помещали в УЗ ванну на 15 мин. После чего подвергали центрифугированию в течение 10 мин при 3000 об/мин. Раствор отделяли от твердой фазы и упаривали под азотом, а образовавшийся осадок растворяли в гексане.

При анализе была получена хроматограмма с большим числом пиков (рис. 1). Идентификация пиков проведена с использованием встроенной библиотеки масс-спектров и литературных источников, а также путем сопоставления с образцами сравнения и собственной интерпретации масс-спектров. В составе растительной смеси выделены большие количества эфирных масел, смол и парафинов. Можно предположить, что данный образец является смесью эфирных масел, выделенных из различных растений с добавками сгущающих компонентов. Кроме того, образец содержит большое количество смол. Такой состав может быть характерен для ароматической смеси, благовония или фимиама [Day, 2013; Modugno et al., 2006; Baeten et al., 2014].

Имеющийся образец также проверили на наличие каннабиноидов [Ren et al., 2019] и никотина, а также затем сравнили с современными образцами табачной продукции. Анализ показал их отсутствие, что может свидетельствовать о том, что данная смесь не применялась как вещество, изменяющее сознание.

Ранее [Evershed et al., 2002; Пожидаев и др., 2017] было показано, что отношение массовых долей насыщенных жирных кислот P/S (пальмитиновой C16 : 0 и стеариновой C18 : 0), P/M (пальмитиновой C16 : 0 и миристиновой C14 : 0), P/L (пальмитиновой C16 : 0 и лауриновой C12:0) может быть использовано для идентификации остатков жиров и масел в археологических материалах. При расшифровке жирокислотного профиля исследуемого растительного образца (рис. 2) отношение кислот составило: P/S – 2.2, P/M – 6.6, P/L – 13. Это может свидетельствовать о преимущественно растительном происхождении жирных кислот, входящих в состав компонентов смеси.

Таким образом, в состав изученной растительной смеси входит большое число эфирных масел, смол и парафинов, вероятно, выделенных из различных растений. Поскольку

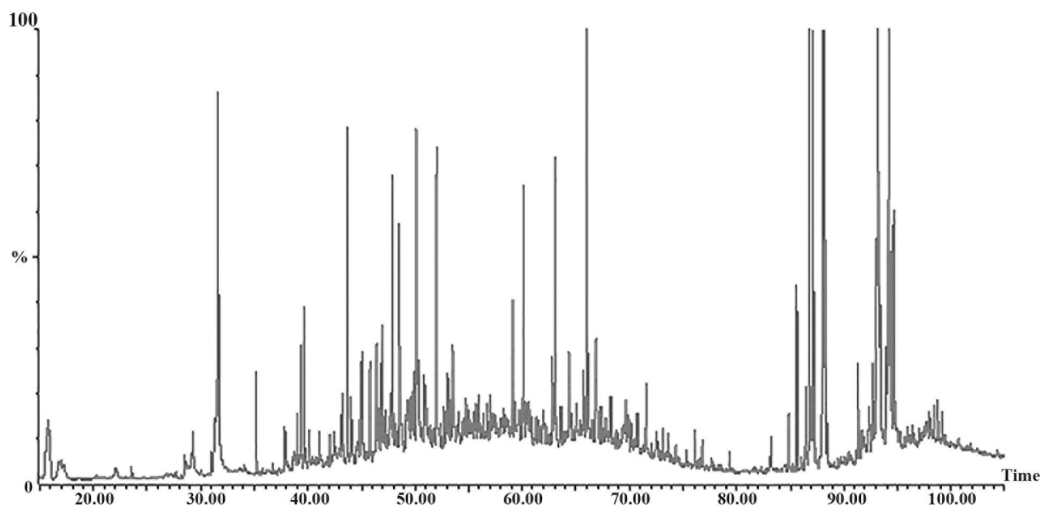


Рис. 1. Хроматограмма экстракта растительной смеси в метаноле.

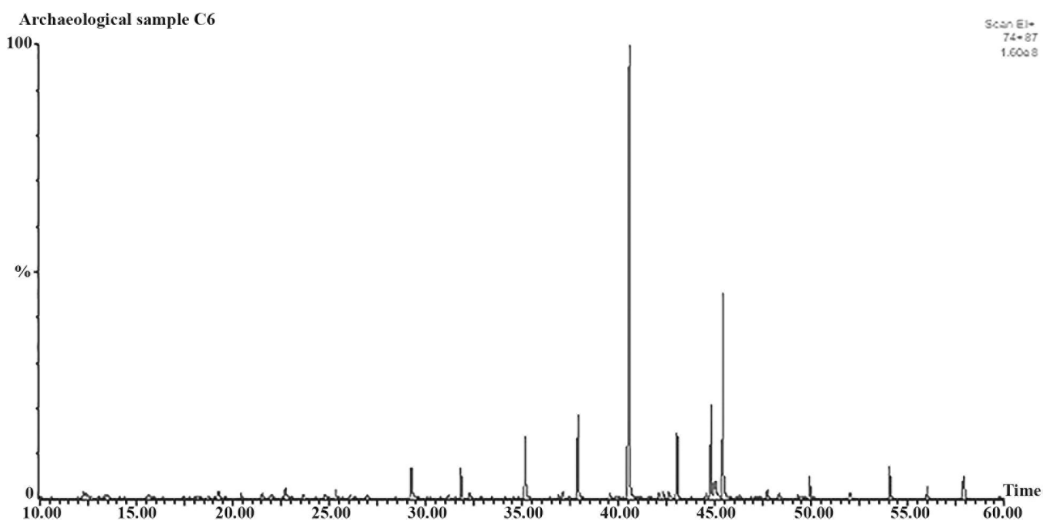


Рис. 2. Хроматограмма жирокислотного состава растительной смеси после кислого метанолиза.

психотропных веществ (каннабиноидов) не обнаружено, такой состав может быть характерен для ароматической смеси, благовония или фимиама.

## Литература

Пожидаев В.М., Сергеева Я.Э., Слушная И.С., Кашкаров П.К., Яцишина Е.Б. Применение метода газовой хроматографии для уточнения атрибуции древнего глиняного сосуда // *Бутлеровские сообщения*. 2017. Т. 52(12). С. 73–81.

Baeten J., Deforce K., Challe S., De Vos D., Degryse P. Holy Smoke in Medieval Funerary Rites: Chemical Fingerprints of Frankincense in Southern Belgian Incense Burners // *PLoS ONE*. 2014. V. 9(11). e113142.

Day J. Botany meets archaeology: people and plants in the past // Journal of Experimental Botany. 2013. V. 64(18). P. 5805–5816.

Evershed R.P., Dudd S.N., Copley M.S., Berstan R., Stott A.W., Mottram H., Buckley S.A., Crossman Z. Chemistry of Archaeological Animal Fats // Acc. Chem. Res. 2002. V. 35. P. 660–668.

Modugno F., Ribechini E., Colombini M.P. Aromatic resin characterisation by gas chromatography–mass spectrometry: Raw and archaeological materials // Journal of Chromatography A. 2006. V. 1134(1–2). P. 298–304.

Ren M., Tang Z., Wu X., Spengler R., Jiang H., Yang Y., Boivin N. The origins of cannabis smoking: Chemical residue evidence from the first millennium BCE in the Pamirs // Science Advances. 2019 V. 5(6). eaaw1391.

**С.И. Валиулина<sup>1</sup>, С.Г. Бочаров<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> – Казанский федеральный университет, г. Казань, svaliulina@inbox.ru

<sup>2</sup> – Институт археологии АН РТ, Казанский федеральный университет, г. Казань

### **Химико-технологическая характеристика глазурованной посуды гончарной мастерской Царевского городища**

В фондах Археологического музея Казанского федерального университета хранится группа материалов, полученных в ходе исследований Царевского городища (Волгоградская область), проводившихся Поволжской археологической экспедицией (под рук. Г.А. Федорова-Давыдова) [Бочаров, 2020]. Отдельный отряд Казанского государственного университета (рук. И.С. Вайнер) в составе Поволжской экспедиции осуществлял исследования в период с 1963 по 1968 гг. на восточном пригороде городища. Эти исследования велись шестью раскопами (II – 1963, II – 1964, II – 1965, II – 1966; II – 1967, II – 1968). Общая площадь изученной городской территории составила около 3000 м<sup>2</sup>, единый участок исследований получил условное название «Три усадьбы» [Фёдоров-Давыдов и др., 1974]. Именно материалы сводного раскопа «Три усадьбы» с территории восточного пригорода образуют коллекцию Царёвского городища в фонде музея Казанского федерального университета. При исследовании усадьбы III на прилегающей к ней территории были обнаружены два гончарных горна для обжига поливных красноглиняных чаш, а также штампованной керамики. Горн 1 находился в 18 м южнее строений усадьбы III. Сохранилась нижняя часть топочной камеры. Горн прямоугольный в плане 1.2 × 2.2 м, сложен из кирпича. Горн 2 был зафиксирован в 0.5 м с внешней стороны восточной сены усадьбы III. Также сложен из кирпичей, топочная камера сохранила основания трех арок свода. Горн прямоугольной формы 1.20 × 3.00 м. Бракованными изделиями из гончарной мастерской засыпались на соседней усадьбе-несколько арыков и хозяйственных ям. При их исследовании найдено большое количество печного припаса, фрагментов чаш с нанесенным орнаментом сграффито, не покрытых глазурью, калыпов. Поливные чаши относятся ко 2 группе изделий местных гончаров, изготовлены путём вытягивания из комка глины (РФК-6-7). Кольца поддонов чаш налепные и изготавливались отдельно. Глина коричнево-красная, средней пластичности с включениями песка, обжиг сквозной. Начало функционирования гончарной мастерской на усадьбе III авторы раскопок отнесли к хронологическому периоду IIIб с датой середина 70-х гг. XIV в., по их мнению, в запущенном состоянии усадьба доживает до 1395 г. [Фёдоров-Давыдов и др., 1974].