

Пробоподготовка и выбор участков измерений должны учитывать значительную изменённость поверхностного слоя и вероятность привноса-выноса элементов во всей массе стекла. При интерпретации результатов измерений необходим анализ, включающий оценку возможных погрешностей, и учет того, что результаты измерений не являются в строгом смысле количественными данными, адекватно отражающими исходный состав стекла. Во избежание ошибочных заключений о составе технологических добавок, их определение должно основываться на комплексе данных, в котором электронно-зондовые исследования эффективны в сочетании с ИСП-масс-спектрометрией с лазерной абляцией (LA-ICP-MS), рамановской и инфракрасной спектроскопией или другими измерениями, обеспечивающими локальный высокочувствительный элементный анализ и информацию о структуре вещества.

## Литература

- Галибин В.А. Состав стекла как археологический источник. – СПб: Петербургское востоковедение, 2001. 216 с.
- Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов. М.: Стройиздат, 1983. 432 с.
- Ревенко А.Г. Оценка взаимных влияний элементов при рентгеноспектральных исследованиях материалов культурного наследия из стекла. // Аналитика и контроль. 2009. № 1. С. 4–22.
- Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979. 420 с.
- Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: Техносфера, 2008. 232 с
- Basso E., Invernizzi C., Malagodi M., La Russa M.F., Bersani D., Lotticie P.P. Characterization of colorants and opacifiers in roman glass mosaic tesserae through spectroscopic and spectrometric techniques // J. Raman Spectrosc, 2014, 45, p. 238–245.
- Cagno S., Cosyns P., Izmer A., Vanhaecke F., Nys K., Janssens K. Deeply colored and black-appearing Roman glass: a continued research. // Journal of Archaeological Science, 2014, 42, p. 128–139.
- Palomar T., Oujja M., García-Heras M., Villegas M.A., Castillejo M. Laser induced breakdown spectroscopy for analysis and characterization of degradation pathologies of Roman glasses // Spectrochimica Acta Part B, 2013, 87, p. 114–120.
- Schreiner M., Melcher M., Uhlir K. Scanning electron microscopy and energy dispersive analysis: applications in the field of cultural heritage // Anal Bioanal Chem, 2007, 387, p. 737–747.

**Д.В. Киселева<sup>1</sup>, Л.Н. Корякова<sup>2</sup>, С.В. Шарапова<sup>2</sup>, П.А. Косинцев<sup>2,4</sup>, М.В. Зайцева<sup>1</sup>,  
М.В. Стрелецкая<sup>1</sup>, Н.В. Чередниченко<sup>1</sup>, А.К. Фокина<sup>3</sup>, Е.С. Шагалов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> – Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, kiseleva@igg.uran.ru

<sup>2</sup> – Институт истории и археологии УрО РАН, Екатеринбург

<sup>3</sup> – УрФУ им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

<sup>4</sup> – Институт экологии растений и животных УрО РАН, Екатеринбург

## Определение микроэлементного и изотопного состава Sr 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 диagenетического изменения палеосредового сигнала [Reynard and Balter, 2014]. Изотопное отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  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 гидроксипатита [Ericson, 1985].

Основные археологические памятники Южного Урала эпохи бронзы, для которых получены коллекции ископаемых костных и зубных фрагментов человека и домашних животных, – это укрепленные поселения позднего бронзового века Каменный Амбар и Коноплянка (XXI–XVII вв. до н.э.), могильник Неплюевский (XIX–XVI вв. до н.э.), расположенные в бассейне р. Карагайлы-Аят (Челябинская область) [Krause and Koryakova, 2013; Шарапова и др., 2014; Шарапова и др. 2016].

Варшавский плутон, занимающий площадь  $14 \times 20$  км, вытянут в меридиональном 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 ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7078\text{--}0.7082$  [Veizer et al., 1999]). Отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , характерное для гранитоидов Варшавского плутона, составляет  $0.70670\text{--}0.70936$ , Неплюевского плутона  $0.71283$  [Тевелев, 2006].

Целью работы является анализ образа жизни и миграций 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** – 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 получен в ходе раскопок обозначенных памятников 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 (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 использован 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 использовалась процедура открытого вскрытия концентрированной  $\text{HNO}_3$  при нагревании, при необходимости пробы обрабатывались смесью  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  для удаления органической составляющей. Навески образцов для изотопного анализа стронция (10–20 мг) помещались во фторопластовые бюксы, и после добавления 4 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ , банки помещались на электрическую печь, и проводилось выпаривание до сухого остатка при температуре 140 °С. Пробоподготовка для изотопного анализа и хроматографическое выделение Sr 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:  $^7\text{Li}$ ,  $^9\text{Be}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{68}\text{Zn}$ ,  $^{71}\text{Ga}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Se}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{91}\text{Zr}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{98}\text{Mo}$ ,  $^{109}\text{Ag}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{114}\text{Cd}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{120}\text{Sn}$ ,  $^{123}\text{Sb}$ ,  $^{128}\text{Te}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{135}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{158}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{167}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{172}\text{Yb}$ ,  $^{173}\text{Yb}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{180}\text{Hf}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{184}\text{W}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ . 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: Ca – 315.887 и 317.933 нм, P – 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 Sr проведены 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 использован стандарт изотопного состава Sr NIST SRM 987:  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,710266 \pm 8$  (1SD, N=23). Измерение изотопных отношений Sr проведено методом бреккетинга (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 % 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 Ba, Pb, Sr, Mn, Cu, Zn, Sn, Ni в зубах животных. Положительные корреляции получены для Ba и Mn, что может свидетельствовать о том, что на фоне их диагенетического обогащения не произошло искажения первичной зависимости их биологического накопления в эмали и дентине животных. По уравнениям регрессии были рассчитаны усредненные содержания элементов, соответствующих их биологическому уровню на момент смерти животных (мкг/г): Ba – 9.5 в дентине, 3 в эмали; Mn – 6 в дентине, 3.7 в эмали.

Для Pb, Sr, Cu, Zn, Sn, Ni отмечено сильное влияние диагенетического накопления за время захоронения, перекрывающего первичный биологический сигнал.

Состав РЗЭ апатита исследованной костной и зубной ткани унаследован от пресных речных и подземных вод и использован для реконструкции окислительно-восстановительных условий: отрицательная цериевая аномалия свидетельствует о наличии окислительной, обогащенной кислородом щелочной среды осадконакопления. Отношения Y/No 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 отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (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. Отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в берцовой кости (Каменный Амбар) составило 0.70960 (компактная) и 0.70969 (губчатая), а в костной ткани современного суслика было самым высоким из исследованных и составило 0.71007.

Эмаль исследованных образцов характеризуется наименьшими средними значениями  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , при этом наиболее близкими к гранитоидам Варшавского плутона ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70670\text{--}0.70936$ ), 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  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  как по сравнению с эмалью, так и по сравнению с породами Варшавского комплекса, что может быть обусловлено поступлением Sr 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  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (для серпентинитов, древних кембрийских терригенных толщ, гранитоидов Неплюевского плутона  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  0.71283).

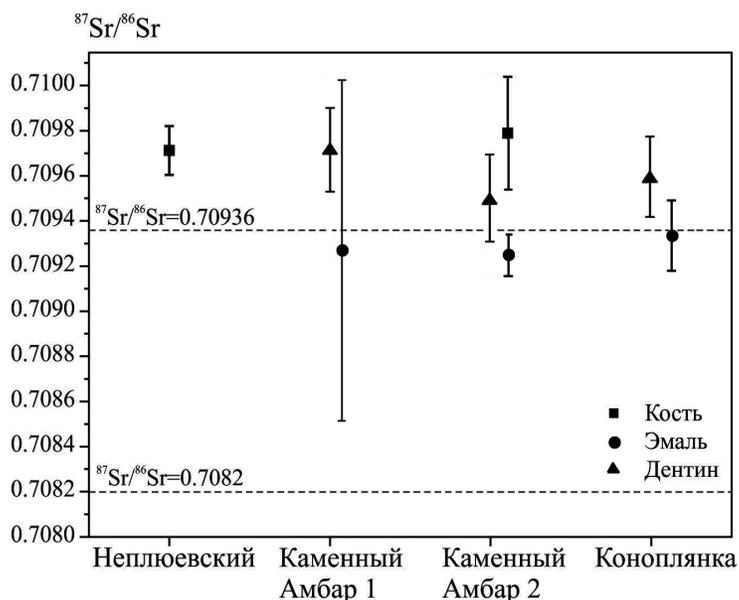


Рис. 1.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в исследованных образцах костной и зубной ткани.

#### 4. Выводы

Определен элементный и изотопный состав стронция в костных и зубных тканях человека и домашних животных из раскопок укрепленных поселений Каменный Амбар и Коноплянка, могильника Неплюевский. Кость и дентин подвержены диагенетическим изменениям вследствие более пористой структуры и мелких размеров кристаллов гидроксипатита. Тем не менее, для ряда элементов (Ba, Mn) 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.

По составу РЗЭ апатита исследованной костной и зубной ткани, унаследованном от пресных речных и подземных вод реконструированы окислительно-восстановительные условия: отрицательная Се аномалия свидетельствует об окислительной, обогащенной кислородом щелочной среды осадконакопления.

Изотопные отношения стронция  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в эмали домашних животных близки таковым 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 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, Pb, Nd).

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

#### Литература

Тевелев А.В., Кошелева И.А., Попов В.С., Кузнецов И.Е., Осипова Т.А., Правикова Н.В., Вострецова Е.С., Густова А.С. Палеозойды зоны сочленения Восточного Урала и Зауралья // Труды лаборатории складчатых поясов (вып. 4). М.: Геологический ф-т МГУ, 2006. 300 с.

Шарапова С.В., Краузе Р., Молчанов И.В., Штоббе А., Солдаткин Н.В. Междисциплинарные исследования поселения Коноплянка: предварительные результаты // Вестник НГУ. Серия: История, филология. Т. 13, вып. 3: Археология и этнография, 2014. С. 101–109.

Шарапова С.В., Гольева А.А., Корякова Л.Н., Краузе Р., Луайе Ж. Детские погребения могильника Неплюевский в Южном Зауралье (предварительные результаты) // Экология древних и традиционных обществ. Материалы V международной научной конференции г. Тюмень, 7–11 ноября 2016 г. Вып. 5. Ч. 1. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2016. С. 70–73.

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.

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 Valdarò site, Italy. Microchem J. 2013;110: 614–623. doi:10.1016/j.microc.2013.07.001.

Ericson J.E. Strontium isotope characterization in the study of prehistoric human ecology // J. Hum., 1985. Vol. 14. P. 503–514.

Krause, R. and L.Koryakova (eds). Multidisciplinary investigations of the Bronze Age settlements in the Southern Transurals (Russia). Verlag Dr. Rudolf Habelt GmbH: Bonn, 2013.

Patterson C., Ericson J. Natural skeletal levels of lead in Homo sapiens sapiens uncontaminated by technological lead. 1991. P. 205–236.

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.

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.

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.

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. doi:10.1016/S0009-2541(99)00081-9.

Л. Лонго<sup>1</sup>, Н.Н. Скакун<sup>2</sup>

<sup>1</sup> – NTU (Технологический университет Наньян, Сингапур), [llongo@ntu.edu.sg](mailto:llongo@ntu.edu.sg)

<sup>2</sup> – Институт истории материальной культуры РАН, г. Санкт-Петербург, [skakunnatalia@yandex.ru](mailto:skakunnatalia@yandex.ru)

## Комплексное изучение назначения древних каменных орудий труда с использованием цифровой техники

В коллекциях находок из многих европейских палеолитических поселений присутствуют крупные предметы из различных пород камня. В типологических классификациях некоторые из них отнесены к группе терочников-пестов, что предполагает их функциональное использование в обработке растительных материалов [Рогачев, 1973; Черниш, 1961]. Долгое время это мнение носило гипотетический характер и не имело корректных научных доказательств из-за отсутствия как трасологических наблюдений, так и экспериментальных эталонов. Использование имеющихся разработок для зернотерок, курантов и пестов более позднего времени не представлялось возможным, так как эти орудия имели свою специфику и применялись, как правило, для растирания зерен культурных злаков.

Одни из палеолитических терочников, выделяемых рядом исследователей, повторяют естественную форму, и не несут какой-либо искусственной обработки, что затрудняет их типологическую систематизацию, другие имеют незначительную искусственную обработку оббивкой или пикетажем [Кучугура, 2003; Рогачев, 1973; Степанова, 2015; Черниш, 1961]. Исследования, проводившиеся международной группой ученых различных специальностей в 2005–17 гг., были направлены на разработку комплексной методики, основанной на экспериментально-трасологическом анализе с инновационной комбинированной интеграцией трехмерной микроскопии и сканированием объектов изучения, с последующим переносом объемных данных в трехмерные печатные модели. Кроме того, проводилось исследование и идентификация растительных остатков, таких как крахмалы, споры и фитолиты. Изучению были подвергнуты крупные каменные предметы (18 экз.) из палеолитических памятников Италии (Биланчино II, Пагличчи (слой 23), Чехии (Павлов VI и Миловайс), России (Сюрень I, Бахчисарайский р-н Республики Крым; Костенки 14, 16, Воронежская обл.; Каменная Балка, Ростовская обл.) и Республики Молдовы (Брынзены I, Единецкий р-н) (рис. 1).

Функциональный анализ включал изучение следов утилизации и различных остатков на рабочих поверхностях оригинальных и экспериментальных терочников различными микроскопами, в том числе цифровым и электронным (сканирующий электронный микроскоп