

Методика измерений изотопных отношений свинца в горных породах и минералах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с использованием масс-спектрометра высокого разрешения Neptune Plus. Методика измерений № 88-16360-009-2014. Екатеринбург, 2014.

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 (вып. 4) / под ред. проф. А.М. Никишина. М.: Геологический ф-т МГУ, 2006. 300 с.

Bentley R.A. Strontium isotopes from the Earth to the archaeological skeleton: A review. 2006. Vol. 13(3). P. 135–187. doi:10.1007/s10816-006-9009-x.

Chirikure S. Geochemistry of ancient metallurgy: examples from Africa and elsewhere // In: Treatise on Geochemistry. 2014. Vol. 14. P. 169–189.

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

Kamber B.S., Gladu A.H. Comparison of Pb purification by anion-exchange resin: Methods and assessment of long-term reproducibility of Th/U/Pb ratio measurements by quadrupole ICP-MS // Geostandards and Geoanalytical Research. 2009. Vol. 33 (2). P. 169–181.

Maurer A.-F., Galer S.J.G., Knipper C., Beierlein L., Nunn E.V., Peters D., Tütken T., Alt K.W., Schöne B.R. Bioavailable $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in different environmental samples: Effects of anthropogenic contamination and implications for isoscapes in past migration studies // Science of the Total Environment. 2012. Vol. 433. P. 216–229.

Muyndk D.D., Huelga-Suarez G., Heghe L.V., Degryse P., Vanhaecke F. Systematic evaluation of a strontium-specific extraction chromatographic resin for obtaining a purified Sr fraction with quantitative recovery from complex and Ca-rich matrices // J. Anal. At. Spectrom. 2009. Vol. 24. P. 1498–1510.

**Н.И. Шишлина¹, Д.В. Киселева², П.С. Медведева³, Н.В. Леонова¹, О.В. Орфинская⁴,
М.В. Зайцева², Н.Г. Солошенко², Е.С. Азаров¹,**

¹ – Исторический музей, г. Москва

² – ИГГ, г. Екатеринбург

³ – ЮУрГГПУ, г. Челябинск

⁴ – ЦЕИ РАН, г. Москва, nshishlina@mail.ru

Изотопный состав стронция в шерстяном текстиле эпохи бронзы из могильников Березовый рог (лесная зона Восточной Европы) и Черняки II (Южное Зауралье)

Средний и поздний бронзовый век Северной Евразии стал периодом комплексных социально-экономических преобразований первобытных обществ. В их числе – освоение и распространение инновационной технологии обработки шерсти и изготовления шерстяных тканей. Распространение шерстяного текстиля в III тыс. до н.э. связывается с кругом степных культур Южного Кавказа [Kvavadze, 2016] и катакомбной культуры Нижнего Подонья [Шишлина и др., 1999]. В позднем бронзовом веке ареал шерстяного волокна включает и лесостепную, и лесную зону Центральной России, проникает в андроновский мир Зауралья и Северного Казахстана [Орфинская, Голиков, 2010; Азаров и др., 2016; Медведева и др., 2017].

Механизмы распространения этого технологического новшества остаются неясными. Вызывает вопросы характер текстильного производства: домашний или специализированный, локальный или импортный, а также степень развития обмена сырьем, пряжей или готовым продуктом, возможность существования ресурсных центров производства шерстяных тканей на территории Северной Евразии уже в позднем бронзовом веке.

Локализации регионов происхождения шерстяного волокна способствует применение геохимических методов. К примеру, метод определения вариаций изотопов стронция в археологическом текстиле и фоновых природных объектах хорошо зарекомендовал себя в зарубежных исследованиях скандинавских тканей эпохи бронзы. Изотопный состав стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в шерстяной ткани является своеобразной «изотопной подписью», которая маркирует геохимический ареал, связанный с происхождением животных (овец, коз, верблюдов), шерсть которых использовалась как сырье для изготовления тканей. Участвуя в пищевой цепочке из растений, почвы, поверхностных и подземных вод того или иного региона, стронций попадает в ткань животных: они получают его с водой и пастбищными растениями. Вариации изотопного состава стронция соотносятся с геологией региона, где такие пастбища могли располагаться. Имея сопоставительные фоновые геохимические маркеры разных регионов, можно определить район происхождения археологической находки – шерстяного волокна и ткани [Frei et al., 2009; 2015].

Целью работы было определение местного/неместного происхождения сырья археологических тканей путем сравнения вариаций изотопов стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в шерстяном волокне и фоновых природных образцах.

Для проведения тестового исследования были выбраны фрагменты шерстяных тканей эпохи бронзы из двух регионов – лесной зоны Восточной Европы и лесостепной зоны Южного Зауралья, которые характеризуются разной геолого-геохимической обстановкой. В качестве сравнительного фона отобраны природные образцы – улитки. Для построения своей раковины улитки используют известь, извлекая ее из почвы, растений и воды, а при недостатке кальциевого материала могут извлекать его непосредственно из твердых пород и минералов. Являясь геохимическим аналогом кальция, стронций концентрируется в раковине моллюсков, и его изотопный состав отражает геохимический сигнал окружающей среды, из которой стронций поступил в живой организм [Шишлина, Ларионова, 2013]. Образцы отбирались вдоль побережья близлежащих озер и рек. При отборе образца с помощью GPS-навигатора фиксировалась его точная географическая привязка.

Могильник Черняки II расположен в лесостепной зоне на левом берегу р. Миасс у начала Шершневого водохранилища, напротив деревни Бутки в Сосновском районе Челябинской области. Здесь и выше по течению р. Миасс пересекает крупный Челябинский гранитный батолит, несколько (или незначительно), захватывая вмещающие его с юга толщи, сложенные лландоверскими (нижний силур) углисто-кремнистыми сланцами, филлитами и порфириитоидами. Памятник изучен в 1962–64 гг. В.С. Стоколосом. Ввиду практически полной нивелировки курганных насыпей могильник исследовался раскопами, выявившими 36 погребений алакульской и федоровской культуры [Стоколос, 1968].

Текстиль был обнаружен в погребении 13 раскопа 1, вероятно, центральном и единственном на подкурганной площадке. Могильная яма (185 × 120 × 95 см, ориентирована на СЗЗ-ЮВВ) содержала в себе кремированные останки человека, небольшой фрагмент шейки сосуда с ошлакованной поверхностью и фрагмент текстиля с остатками бронзовой подвески. Планиграфия погребения, обряд трупосожжения и облик керамических сосудов из соседних могильных ям раскопа 1 позволяют предполагать федоровскую культурную принадлежность комплекса.

Образец представляет собой фрагмент шерстяной ткани коричневого цвета размером 3.7 × 2.8 см, сложенный в несколько слоев (рис. 1, 1). На внешней поверхности обнаружены окисленные остатки бронзовой желобчатой подвески. Ткань имеет сбалансированное полотняное переплетение, плотность 9 × 9 нитей на см². Толщина нитей 0.4–0.6 мм, крутка неравномерная, Z по системе 1, S по системе 2. В нитях преобладает пуховое волокно, присутствуют единичные волокна мертвого волоса. Предположительно, ткань была окрашена (рис. 1, 2).

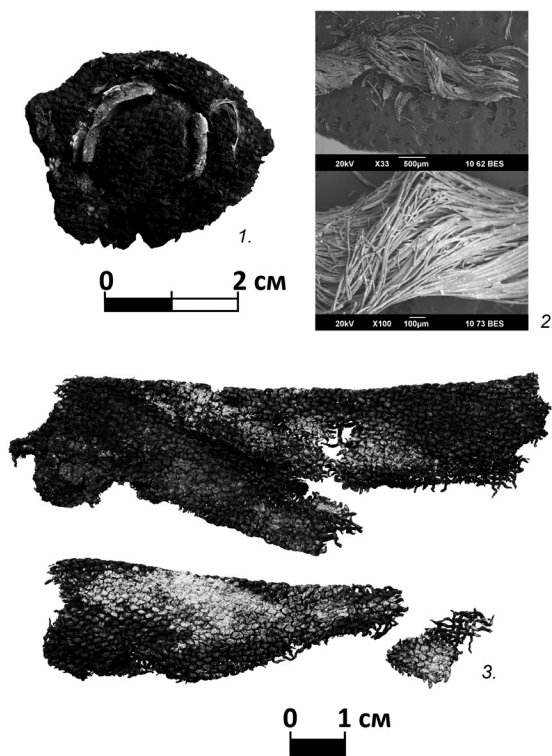


Рис. 1. Фрагменты шерстяных тканей из погребальных памятников бронзового века.

1–2 – Могильник Черняки II, погребение 13 (Челябинская область, федоровская культура): общий вид текстиля и микрофотография шерстяных волокон нити; 3 – могильник Березовый рог (Рязанская область, поздняя культура): общий вид текстиля.

Могильник Березовый рог находится в лесной зоне в Спасском районе Рязанской области на песчаном останце первой надпойменной террасы левого берега р. Ока. Здесь р. Пра прорывает алевриты, пески и глины келловейского яруса и глины оксфордского яруса позднеюрского периода, а на слиянии с р. Окой пески, песчаники и глины валанжинского и аптского ярусов нижнего мела. Ока здесь течет по нижнемеловым осадкам. Четвертичные отложения представлены песками и суглинками средне-верхневалдайского горизонта верхнечетвертичного периода и современными торфяниками. Могильник исследовался археологической экспедицией Исторического музея под руководством Б.А. Фоломеева в 1990-е и начале 2000-х гг. В погребении 20 были найдены фрагменты шерстяной ткани полотняного переплетения [Фоломеев, 1995]. Нити основы и утка фрагментов имеют примерно одинаковые характеристики – шерсть коричневого цвета толщиной 0.6–0.8 мм. В двух системах (основа и уток) направление крутки чередуется через две нити: S, S, Z, Z, но в системе утка этот ритм иногда сбивается. Плотность ткани 12×9 нитей на см^2 (рис. 1, 3).

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).

Очистка образцов текстиля от внешних загрязнений и силикатных минералов проведена согласно процедуре, описанной в [Frei et al., 2009]: фрагменты текстиля массой 30–50 мг обрабатывались 20%-ной плавиковой кислотой (HF) при комнатной температуре в течение 1 часа в тefлоновых бюксах, помещенных в ультразвуковую ванну. После этого раствор кислоты был удален дозатором, и текстиль дважды промыт ультрачистой водой; все смывы объединялись и также анализировались.

Перед анализом пробы раковин улиток измельчались вручную в яшмовой ступке. Для перевода образцов раковин и текстиля в раствор использовалась процедура открытого вскрытия концентрированной HNO_3 при нагревании, при необходимости пробы обрабатывались H_2O_2 для удаления органической составляющей. В готовый раствор для определения содержания стронция добавляли элемент внутреннего стандарта – индий – с концентрацией 10 мг/л.

Навески образцов для изотопного анализа стронция (30–50 мг) помещались во фторопластовые бюксы, добавлялась концентрированная HNO_3 и 30%-ный раствор H_2O_2 , бюксы помещались на электрическую печь и проводилось выпаривание до сухого остатка при температуре 80 °C [Frei et al., 2009]. Пробоподготовка для изотопного анализа и хроматографическое выделение стронция с использованием смолы Sr resin (Triskem inc., Франция) проведены согласно [Streletskaaya et al., 2017].

Измерения содержания стронция проведены на квадрупольном ИСП-масс-спектрометре NexION 300S (Perkin Elmer). Для построения градуировочных зависимостей использованы мультиэлементные стандартные растворы Perkin Elmer с концентрацией 10 и 100 мкг/л. Измерения изотопного состава стронция проводились 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 использовался стандарт изотопного состава стронция NIST SRM 987: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710266 \pm 8$ (1SD, N = 23). Измерение изотопных отношений стронция проводилось методом бреккетинга (SSB) по схеме «стандарт-образец-образец-стандарт».

Полученные результаты вариаций изотопного состава стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ представлены в таблице и на рис. 2.

Изотопный состав стронция в образце шерстяной ткани из могильника Березовый рог составляет 0.71019 в отличие от изотопного состава стронция фоновых улиток, собранных у озера Шагара, расположенного примерно в 80 км (0.70981).

Такая же ситуация характеризует и второй комплекс. Изотопный состав стронция в образце шерстяной ткани из могильника Черняки II – 0.70988 выше вариаций в фоновых образцах улиток, собранных как в пределах 1 км от местоположения памятника (0.70895–0.70934), так и вблизи более отдаленных памятников эпохи бронзы лесостепной зоны Южного Зауралья – могильниках Алакульский и Степное (0.70813–0.70917).

Фоновые сопоставительные изотопные данные пока очерчивают довольно широкие географические регионы. Однако можно предположить, что в обоих случаях выпас овец, из шерсти которых изготовлены ткани, происходил в удалении от могильников: за пределами лесных (среднее течение р. Ока и ее притоков) и лесостепных (среднее течение р. Миасс) пастбищ.

Нужно также отметить, что изотопный состав двух фрагментов шерсти, происходящих из памятников, расположенных на расстоянии 1300 км друг от друга, довольно близок. Для определения причины такого сходства требуются дополнительные данные по изотопному составу стронция в образцах археологического текстиля этого времени и более подробная карта вариаций $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в природных фоновых объектах в широких географических ареалах.

Проведенное тестовое определение изотопного состава стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в шерстяных тканях из могильников бронзового века Черняки II и Березовый рог и сравнение полученных значений с фоновыми вариациями стронция в раковинах улиток показали перспектив-

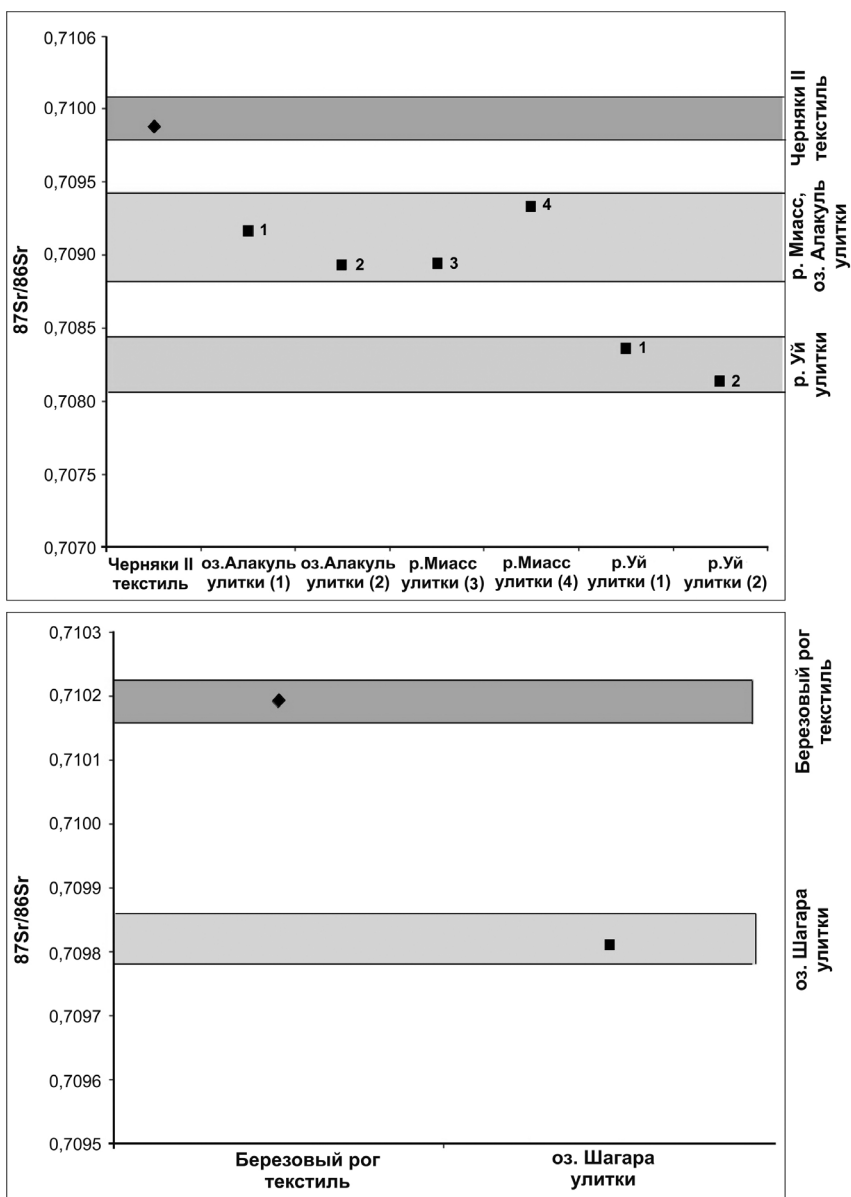


Рис. 2. Вариации изотопного состава $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в образцах шерстяного текстиля и фоновых образцах (раковинах улиток).

ность данного геохимического метода для локализации ареалов происхождения шерстяного волокна. В обоих случаях значения в археологических образцах шерсти превысили вариации в фоновых (раковинах улиток) образцах, отражающих близлежащие геохимические ареалы. Это позволяет предположить, что выпас животных (предположительно, овец), шерсть которых использовалась как текстильное сырье, происходил за пределами локальных участков, расположенных как поблизости, так и достаточно далеко от могильников. Для решения вопроса о локальном или импортном характере сырья/готового продукта необходимо привлечение большего количества археологических образцов шерстяных тканей и более детальная

**Изотопный состав $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в шерстяном текстиле и фоновых образцах
(раковинах улиток)**

№	Образец	Sr, мкг/г	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	± 2
Археологический текстиль				
1	Могильник Березовый рог, погребение 20 55.049360, 61.198260	110	0.71019	0.00006
2	Могильник Черняки II, погребение 13 55.049360, 61.198260	92	0.70988	0.00003
Фоновые образцы: улитки				
3	Оз. Шагара (в 80 км от могильника Березовый рог) 55.225139, 40.129389	804	0.70981	0.000010
4	Оз. Алакуль (вблизи могильника Алакульский) 55.288633, 62.451900	1177	0.70917	0.00001
5	Оз. Алакуль (вблизи могильника Алакульский) 55.288633, 62.451900	1594	0.70894	0.00001
6	Р. Миасс (вблизи могильника Черняки II) 55.048100, 61.197733	438	0.70895	0.00001
7	Р. Миасс (вблизи могильника Черняки II) 55.048100, 61.197733	434	0.70934	0.00001
8	Р. Уй (вблизи комплекса памятников Степное) 54.086267, 60.373417	685	0.70836	0.00001
9	Р. Уй (вблизи комплекса памятников Степное) 54.091200, 60.361783	351	0.70813	0.00001

региональная карта фоновых вариаций изотопного состава природных образцов с четкой географической привязкой.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-09-00015. Измерения содержания стронция и его изотопного состава выполнены в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик».

Литература

Азаров Е.С., Пожидаев В.М., Шишлина Н.И., Мамонова А.А., Яцишина Е.Б. Исследование сложносоставного изделия эпохи бронзы из могильника Березовый рог методом газовой хроматографии // Краткие сообщения Института археологии. Вып. 244. М., 2016. С. 391–407.

Медведева П.С., Мочалов О.Д., Орфинская О.В. Древнейшие свидетельства ткачества в Поволжье (по материалам из памятников потаповского типа) // Stratum Plus. 2017. № 2. С. 345–358.

Орфинская О.В., Голиков В.П. Экспериментальное исследование текстильных изделий из раскопок могильника Лисаковский II // Усманова Э.Р. Костюм женщины эпохи бронзы. Опыт реконструкций. Приложение. Лисаковск – Караганда, 2010. С. 114–117.

Стоколос В.С. Памятник эпохи бронзы – могильник Черняки II // Труды Камской археологической экспедиции. Вып. IV. Пермь, 1968. С. 210–220.

Шишлина Н.И. Текстиль эпохи бронзы Прикаспийских степей // Текстиль эпохи бронзы Евразийских степей. Труды Государственного исторического музея. Вып. 109. Москва: Государственный исторический музей, 1999. С. 7–58.

Шишлина Н.И., Ларионова О.Ю. Вариации изотопного состава стронция в образцах современных улиток юга России: первые результаты // Материалы по изучению историко-культурного наследия Северного Кавказа. Археология, краеведение, музееведение. Вып. XI / Отв. ред. А.Б. Белинский. М.: Памятники исторической мысли, 2013. С. 481–485.

Фоломеев Б.А. Отчет о работе Окской археологической экспедиции Государственного исторического музея за 1994 год. М., 1995 // ИА РАН. Ф. 1. Р. 1. Д. 20078.

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

Frei K.M., Mannering U., Kristiansen K., Allentoft M.E., Wilson A.S., Skals I., Tridico S., Nosch M.L., Willerslev E., Clarke L., Frei R. Tracing the dynamic life story of a Bronze Age Female // *Scientific Reports* 2015. Vol. 5, Article number: 10431.

Kvavadze E. Palynological study of organic remains from the Ananauri kurgan // In: Ananauri Big kurgan 3. Tbilisi; Georgian National Museum, 2016. P. 156–192.

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.

Е.А. Панкрушина, Д.В. Киселева
ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, pankrushina@igg.uran.ru

Рамановская спектроскопия при изучении ископаемой зубной и костной ткани человека

В археологии и палеонтологии рамановская спектроскопия используется в качестве неразрушающего скринингового метода для определения качества коллагена: соотношение пиков 960 см^{-1} и 1636 см^{-1} , не превышающее 19, отвечает хорошей сохранности коллагена [France et al., 2014]. Аналогичные попытки выявить наличие коллагена в количествах, достаточных для его последующего выделения, были предприняты по отношению пиков 1450 см^{-1} и 960 см^{-1} [Pestle et al., 2015]: при отношении более 0.1 образцы тканей считаются пригодными для дальнейших исследований стабильных изотопов, радиоуглеродного датирования и других разрушающих методов анализа. Вопросам определения кристалличности биогенного апатита по рамановским спектрам посвящена работа [Ruceat et al., 2004], где описан комбинированный подход с использованием рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии (в том числе, с термостолником). Было предложено новое определение рамановского индекса кристалличности, представляющее собой отношение ширины на полувысоте пика фосфата (960 см^{-1}) в пробе и референтном магматическом апатите (4.9 см^{-1}). Рассчитанные авторами индексы кристалличности по данным рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции удовлетворительно согласовались друг с другом, при этом на рамановский индекс кристалличности не влияет содержание карбонат-ионов. Рассчитанные величины индексов кристалличности были использованы в качестве критерия идентификации процессов диагенеза в ископаемых биогенных апатитах [Ruceat et al., 2004].

Нами было исследовано 17 образцов, 7 из которых представлены материалом зубной (эмаль и дентин) (пробы 986, 981, 995, 985, 988, 956, 937), остальные 10 – костной тканью (пробы 1011, 989, 1014, 967, 972, 973, 971, 994, 947, 979), принадлежащим древнему человеку из могильника Каменный амбар V (бронзовый век). Пробы изучались с целью поиска новых закономерностей между спектральными параметрами колебательных мод в рамановских спектрах и характеристиками образцов (пробы предоставлены сотрудниками Института эко-