

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

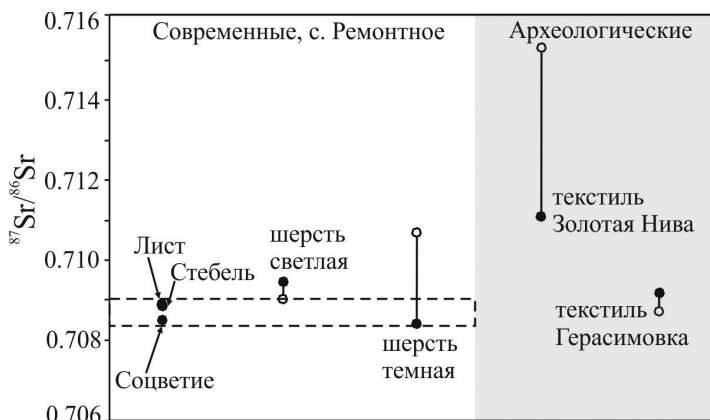


Рис. Изотопные отношения стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в образцах современной шерсти овец и травы (с. Ремонтное, Ростовская обл.), а также археологического текстиля из могильников срубной культуры Золотая Нива (Самарская обл.) и Герасимовка (Оренбургская обл.). Незалитые точки на графике обозначают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