

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. Домрачева¹, А.Н. Хорькова¹, Д.А. Данилов¹, Д.В. Киселева²

¹ – УрФУ им. Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, domracheva_daria@mail.ru

² – 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

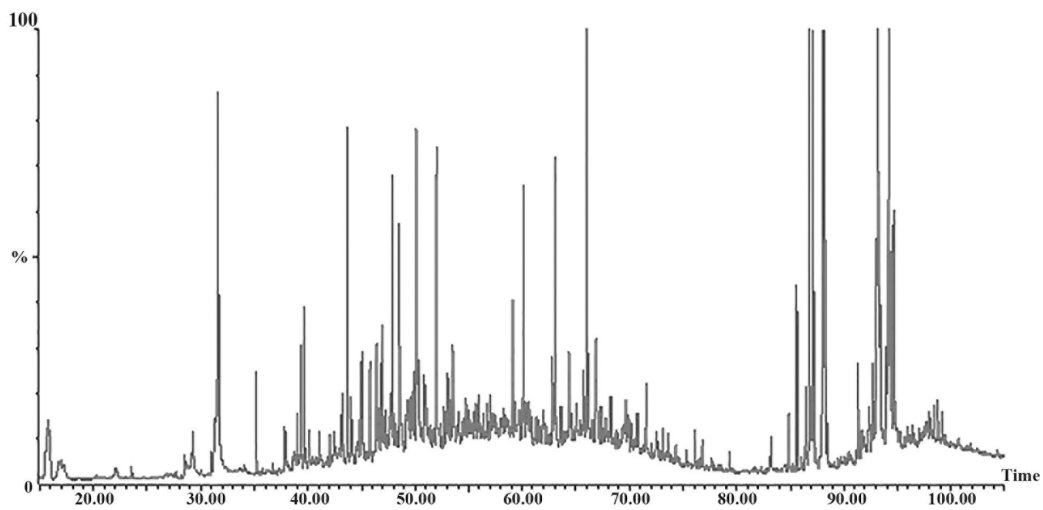


Рис. 1. Хроматограмма экстракта растительной смеси в метаноле.

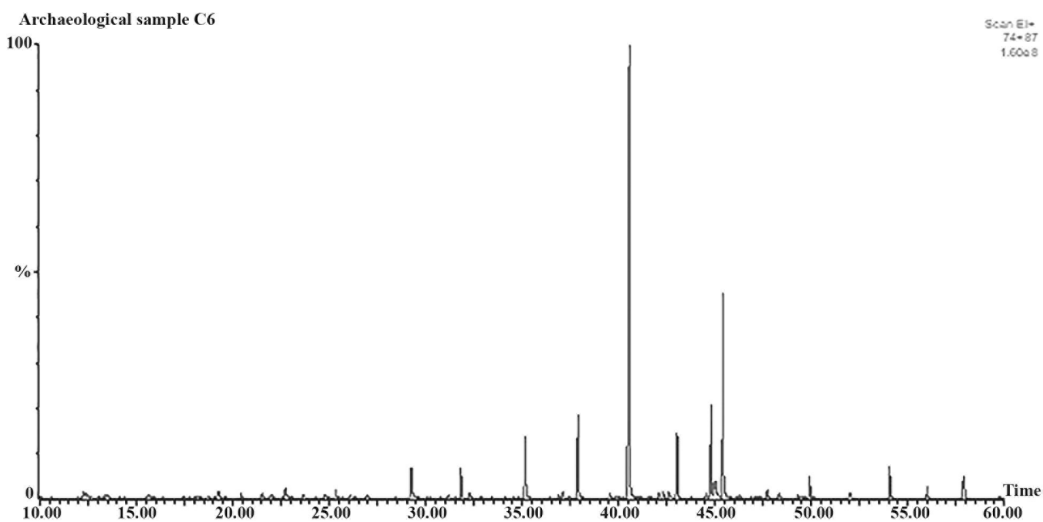


Рис. 2. Хроматограмма жирокислотного состава растительной смеси после кислого метанолиза.

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. Валиулина¹, С.Г. Бочаров²

¹ – *Казанский федеральный университет, г. Казань, svaliulina@inbox.ru*

² – *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 м², 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].