

Ericson J.E. Strontium isotope characterization in the study of prehistoric human ecology // *Journal of Human Evolution*. 1985. Vol. 14. P. 503–514.

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(2). P. 252–276.

Gerling C. Prehistoric mobility and diet in the west Eurasian steppes. 3500 to 300 BC. Berlin/Boston: De Gruyter. 2015.

Hajj F., Poszwa A., Bouchez J., Guérol F. Radiogenic and “stable” strontium isotopes in provenance study: A review and first results on archaeological wood from shipwrecks // *Journal of Archaeological Sciences*, 2017. Vol. 86. P. 24–49.

Kasyanova A.V., Streletskaya M.V., Chervyakovskaya M.V., Kiseleva D.V. A method for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio determination in biogenic apatite by MC-ICP-MS using the SSB technique // *AIP Conference Proceedings*, 2019. Vol. 2174 (1). 020028.

Kiseleva D.V., Chervyakovskaya M.V., Shishlina N.I., Shagalov E.S. Strontium Isotope Analysis of Modern Raw Wool Materials and Archaeological Textiles. In: Yuminov A., Ankusheva N., Ankushev M., Zaykova E., Artemyev D. (eds) *Geoarchaeology and Archaeological Mineralogy. GAM 2019. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences*. Springer, Cham. 2020. P. 27–32.

Lengfelder F., Grupe G., Stallauer A., Huth R., Söllner F. Modelling strontium isotopes in past biospheres – Assessment of bioavailable $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in local archaeological vertebrates based on environmental signatures // *Science of The Total Environment*, 2019. Vol. 648. P. 236–252.

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.

Snoeck, C., Ryan, S., Pouncett, J., Pellegrini, M., Claeys, P., Wainwright, A.N., Mattielli, N., Lee-Thorp, J.A., Schulting, R.J. Towards a biologically available strontium isotope baseline for Ireland // *Science of The Total Environment*, 2020. Vol. 712. 136248.

**А.Ю. Лобода¹, Д.В. Киселева², Е.С. Ващенко¹,
А.М. Исмагулов¹, Е.Ю. Терещенко^{1,3}, Н.И. Шишлина⁴**

¹ – Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, lobodaau@mail.ru

² – Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

³ – ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва

⁴ – Государственный Исторический музей, г. Москва

Исследование элементного и геохимического состава металла изделий Алексеевского поселения и могильника

Алексеевское поселение саргаринской культуры располагалось у старицы р. Тобол на территории Северного Казахстана, в 4 км от села Алексеевка Костанайской области. На небольшой территории было открыто несколько жилищ типа полужемлянок со столбовыми конструкциями; среди многочисленных находок – бронзовые предметы, глиняные льячки, куски медной руды, шлаки, молоты для отковки металлических предметов [Кривцова-Гракова, 1948].

Данное исследование посвящено изучению элементного и геохимического состава 15 металлических предметов, найденных на Алексеевском поселении и могильнике, хранящихся в собрании Государственного Исторического музея: А1: А211/47 (пластина); А2: А211/50

(шило); A3: A 126/47 (браслет); A4: A211/1 (обломок ножа); A5: A391/32/1 (фрагмент предмета); A6: A391/32a (пластина); A7: A211/53 (вилка); A8: A211/52 (вилка); A9: A211/56 (брусок); A10: A211 (обломок предмета); A11: A 211/59 (пластина); A12: A211/11 (обломок кольца); A13: A211 (обломок предмета); A14: A 221/44 (фрагмент ножа); A15: серп из жилища 4.

Элементный состав сплавов металлических изделий определялся методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) с использованием навески порядка 2 мкг. Измерения осуществлялись на приборе Elan DRC-e П.О. Elan version 3.4 Hotfix 1. Настройки прибора при проведении анализа приведены в таблице 1. Для калибровки измерений использовались стандартные образцы ICP-MS-68B-A-100 (highpuritystandards.com/sola), ICP-MS-68B-B-100 (highpuritystandards.com/solb) и стандартный раствор элементов MS-3 (highpuritystandards.com/3_a). Процедуры калибровки масс-спектрометра и обработки результатов даны по методике [Ретивов и др., 2013]. Пробоподготовка образца, включавшая специальную очистку образца и его растворение в кислотах, выполнялась в НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА по процедуре, описанной ранее [Лобода и др., 2018].

Для определения изотопов свинца, образец металла взвешивали с точностью до 0.01 г, помещали в полипропиленовую пробирку Sarstedt, добавляли 2 мл концентрированной HNO_3 . После полного растворения объем пробы доводили на весах до 50.0 г. После этого проводили хроматографическое отделение свинца. Для хроматографирования использовали полипропиленовую колонку размерами 15 × 10 мм с неподвижной фазой, представленной смолой Resin 100–150 mm PBA052316. Элюирование проходило по следующим стадиям: в колонку загружали 5 мл исследуемой пробы, затем промывали 5 мл деионизованной воды, 8 М раствором HNO_3 , далее пропускали 0.1 М HNO_3 и собирали аликвоту.

В качестве стандартного образца использовался стандарт изотопного состава свинца: NIST SRM 981 с содержанием изотопов: ^{204}Pb 1.4255 %; ^{206}Pb 24.1442 %; ^{207}Pb 22.0833 %; ^{208}Pb 52.3470 %.

Изучение элементного состава металлических изделий Алексеевского поселения и могильника позволило разделить исследуемые объекты на несколько групп по типу сплава (табл. 2). Группа 1 (A1, A4, A6, A7, A8, A9) представляет собой изделия, выполненные из чистой меди с незначительными примесями Fe, Ni, Zn, As, Se, Ag, Pb, в некоторых случаях с повышением содержания Sn (0.003–0.32 %) и Sb (0 – 0.11 %).

Группа 2 представлена одним изделием (A13) и помимо микропримесей Fe, Ni, Zn, Se, Ag, Sn, Sb, Pb имеет в составе до 1.11 % As. Группа 3 (A2, A3, A5, A10, A11, A12) представлена медными сплавами, в составе которых основным легирующим компонентом является

Таблица 1

Параметры работы прибора Elan DRC-e (Perkin Elmer)

Параметр	Значение	
Мощность высокочастотного генератора	1300 Вт	
Измерение изотопов	Изотоп	Время измерения, мс
	^{204}Pb	100
	^{206}Pb	20
	^{207}Pb	20
	^{208}Pb	10
Число циклов	3	
Число чтений	3	
Число реплик	200	
Расход плазмообразующего потока Ar	15 л/мин	
Расход вспомогательного потока Ar	1.2 л/мин	
Расход пробоподающего потока Ar	0.7 л/мин	

Элементный состав металла изделий Алексеевского поселения и могильника по данным ИСП-МС

Sample	Cu	Fe	Co	Ni	Zn	As	Se	Ag	Sn	Sb	Pb
масс. %											
A1	99.74	0.005	< 0.001	0.003	0.002	< 0.001	0.001	0.002	0.009	0.001	0.033
A4	99.43	0.15	< 0.001	0.003	0.003	0.03	0.012	0.06	0.044	< 0.001	0.003
A6	99.58	0.009	< 0.001	0.001	0.001	0.019	0.001	0.001	0.003	0.004	0.263
A7	99.53	0.006	< 0.001	0.003	0.002	0.022	0.002	0.026	0.15	0.11	0.004
A8	99.53	0.007	< 0.001	0.003	0.002	0.024	0.004	0.022	0.11	0.11	0.004
A9	99.40	0.003	< 0.001	0.004	0.002	0.026	0.004	0.013	0.32	0.021	0.06
A13	98.42	0.002	< 0.001	0.011	0.001	1.11	0.004	0.004	0.002	0.002	0.001
A2	95.5	0.068	0.003	0.034	0.006	0.28	0.005	0.043	3.6	0.09	0.25
A3	92.99	0.028	< 0.001	0.005	0.004	0.019	0.001	0.007	6.7	0.002	0.081
A5	93.86	0.016	0.001	0.003	0.002	0.024	0.006	0.013	5.9	0.007	0.009
A10	96.42	0.006	< 0.001	0.001	0.001	0.007	0.001	0.012	2.9	0.001	0.34
A11	98.46	0.007	0.001	0.066	0.001	0.14	0.005	0.011	1.1	0.06	0.005
A12	93.88	0.031	0.005	0.37	0.003	0.23	0.001	0.004	4.5	0.005	0.06
A14	93.11	3.32	0.043	0.02	0.003	0.097	0.009	0.024	3.00	0.076	0.18
A15	98.46	1.41	0.001	0.003	0.003	0.004	0.005	0.003	0.001	< 0.001	0.006

Примечание. Результаты определения изотопного состава свинца в изделиях Алексеевского поселения и могильника представлены в табл. 3 и на рис.

Таблица 3

Изотопный состав свинца в изделиях Алексеевского поселения и могильника

Лабораторный номер	Образец	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb		²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb		²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	
МП376	A15	18.591	±0.019	16.406	±0.016	40.082	±0.040
МП377	A1	17.587	±0.018	15.110	±0.015	36.942	±0.037
МП378	A4	17.571	±0.018	15.282	±0.015	37.291	±0.037
МП379	A7	17.500	±0.018	15.359	±0.015	36.912	±0.037
МП380	A8	18.277	±0.018	16.311	±0.016	39.050	±0.039
МП381	A9	16.966	±0.017	15.470	±0.015	37.177	±0.037
МП382	A11	18.646	±0.019	16.579	±0.017	40.074	±0.040
МП383	A13	17.973	±0.018	15.547	±0.016	38.359	±0.038
МП384	A2	18.079	±0.018	15.460	±0.015	37.703	±0.038
МП385	A3	17.539	±0.018	15.892	±0.016	38.070	±0.038
МП386	A5	17.177	±0.017	15.581	±0.016	37.462	±0.037
МП387	A6	18.509	±0.019	15.874	±0.016	38.479	±0.038
МП388	A10	18.817	±0.019	16.253	±0.016	39.103	±0.039
МП389	A12	18.283	±0.018	15.828	±0.016	38.155	±0.038
МП393	A14	18.578	±0.019	16.451	±0.016	39.863	±0.040

олово (от 1.1 до 6.7 %), содержатся микропримеси Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Ag, Sb, Pb. Группа 4 состоит из одного изделия, – A14. Помимо 3 % олова, в его сплаве также зафиксировано повышение содержания железа (3.32 %). В металле серпа сосново-мазинского типа [Кривцова-Гракова, 1948] из жилища 4 (A15), выделенного в группу 5, присутствует только примесь железа (1.41 %).

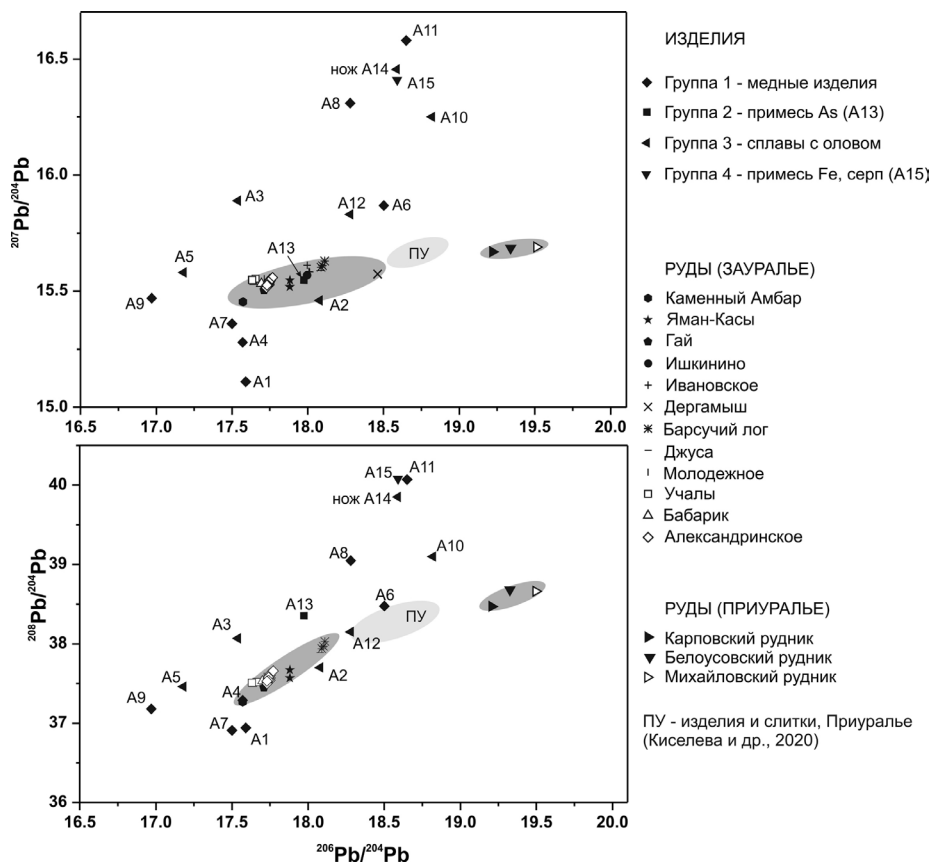


Рис. Соотношение изотопов свинца $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ в изделиях Алексеевского поселения и могильника в сопоставлении с бронзовыми и медными артефактами Приуралья (ПУ, светло-серый эллипс) [Киселева и др., 2020], рудами Приуралья (Карповский, Белоусовский и Михайловский рудники, собственные данные), а также с колчеданными рудами Зауралья и северной периферии Уральско-Мугоджарского региона (серый эллипс) [Tessalina et al., 2016]

На графики нанесены исследуемые предметы, а также современные колчеданные руды Зауралья и северной периферии Уральско-Мугоджарского региона [Tessalina et al., 2016], и приведены данные для ряда исторических медных рудников Приуральского (Каргалинского) степного горно-металлургического центра из ареала Каргалинского (Сакмаро-Самарского) горно-металлургического района: корки и прожилки медной сини и зелени на породах Михайловского, Карповского и Белоусовского рудников. В виде поля на графики нанесены изотопные отношения свинца в медных слитках и металлических изделиях, происходящих из археологических памятников и случайных находок в Приуралье (Турганик, Ордынский овраг, Каргалы, Токское, Кызылоба, Курганные могильники у хут. Барышникова и Илекский, местонахождения рядом с пос. Ново-Привольный, с. Алмала, с. Майорское, г. Соль-Илецк, с. Верхнеозерное) преимущественно древнеямной культуры раннего бронзового века, а также отдельными образцами срубной и алакульской культур эпохи поздней бронзы [Киселева и др., 2020].

Из рис. видно, что разброс изотопных отношений свинца изделий Алексеевского поселения очень велик по сравнению с приуральскими медными слитками и изделиями, что

позволяет предположить использование нескольких различных источников металла для их выплавки, а также использование различных типов месторождений (скарновых, колчеданных) и медных руд (окисленных, сульфидных). С большой долей вероятности, мы не можем исключать, что одним из источников могли служить медно-колчеданные месторождения Южного Урала (рудноносные комплексы Зауралья и северной периферии Уральско-Мугод-жарского региона).

Однако, выделилась группа изделий, заметно отличающихся по изотопному составу свинца от южноуральских, и характеризующихся наибольшими величинами изотопных отношений, особенно сильно радиогенного $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (возможно, из-за повышенного содержания тория). В данную группу вошли медное (практически без примесей) изделие (A8) и три изделия, легированные оловом (A10, A11 и A18). Кроме того, в указанную группу вошел серп сосновомазинского типа A15, найденный в жилище 4 Алексеевского поселения, а также нож A14, также с высоким содержанием железа в сплаве, но легированный оловом.

Таким образом, изучение как элементного, так и геохимического состава металла изделий Алексеевского поселения показало высокую неоднородность использованного металла. Значительная разница полученных данных изотопного состава металлических изделий, широкая вариативность составов металлов, легированных одним или двумя компонентами, а также следы производства, найденные на поселении (ляльки, шлаки), все это позволяют предположить использование мастерами Алексеевского поселения нескольких рудных месторождений и переплавку бронзового лома.

В то время как для некоторых изделий Алексеевского поселения и могильника, нельзя исключать вероятность изготовления из южноуральских руд, часть предметов были произведены из руды другого типа с более высокими, а также более низкими изотопными отношениями свинца. Можно высказать предположение, что третий горно-металлургический район, возможно, располагался в Северном Казахстане.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ офи-м 17-29- 04176 и 20-09-00194.

Литература

Киселева Д.В., Солошенко Н.Г., Стрелецкая М.В., Окунева Т.Г., Шагалов Е.С., Ткачев В.В., Богданов С.В., Анкушев М.Н., Корякова Л.Н., Виноградов Н.Б. Изотопный анализ свинца в металле бронзового века степного Приуралья и Зауралья // XI Всерос. молод. науч. конф. «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2020. С. 122–125.

Кривцова-Гракова О.А. Алексеевское поселение и могильник // Археологический сборник: Тр. ГИМ. Вып. XVII. 1948. М. С. 57–164.

Лобода А.Ю., Терещенко Е.Ю., Антипенко А.В., Ретивов В.М., Пресняков М.Ю., Колобылина Н.Н., Кондратьев О.А., Шишлина Н.И., Яцишина Е.Б., Кашкаров П.К. Методы определения элементного состава металла археологических объектов при коррозионных наслоениях и в ограниченных условиях пробоотбора материала // Поволжская Археология. 2018. № 4 (26). С. 203–221.

Ретивов В.М., Котов Д.В., Волков П.А., Лобанова А.В., Лебедева Л.А., Красильщик В.З., Булатицкий К.К., Санду Р.А. Анализ кислот высокой чистоты методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Научно-технические технологии. 2013. Т. 14. № 3. С. 67–73.

Tessalina S.G., Herrington R.J., Taylor R.N., Sundblad K., Maslennikov V.V., Orgeval J.-J. Lead isotopic systematics of massive sulphide deposits in the Urals: applications for geodynamic setting and metal sources // Ore Geology Reviews. 2016. 72 (1). P. 22–36.