

УДК 553.98

ОЦЕНКА ДИАГЕНЕТИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ БИОПАТИТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПНОГО ОТНОШЕНИЯ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЛОКАЛЬНОГО МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА НА ПРИМЕРЕ ЗУБА ЧЕЛОВЕКА (РАННИЙ ЖЕЛЕЗНЫЙ ВЕК, САРГАТСКАЯ КУЛЬТУРА)

© 2024 г. Д. В. Киселева^{а, *}, М. В. Червяковская^а, В. С. Червяковский^а, Т. Г. Окунева^а, Н. Г. Солошенко^а, В. А. Булатов^а, М. А. Грачев^б, М. К. Карапетян^с, С. В. Шарапова^{д, е}, Е. С. Шагалов^{а, f}

^аИнститут геологии и геохимии Уральского отделения Российской академии наук
ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110 Россия

^бОмский государственный педагогический университет
набережная Тухачевского, 14, Омск, 644099 Россия

^сНаучно-исследовательский институт и музей антропологии Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова
ул. Моховая, 11, Москва, 125009 Россия

^дИнститут истории и археологии Уральского отделения Российской академии наук
ул. Софьи Ковалевской, 16, Екатеринбург, 620108 Россия

^еУральский гуманитарный институт Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

ул. Ленина, 51, Екатеринбург, 620000 Россия
^фУральский государственный горный университет
ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург, 620014 Россия

* e-mail: Kiseleva@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 21.04.2023 г.

После доработки 18.07.2023 г.

Принята к публикации 01.08.2023 г.

Изотопный состав стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ скелетных тканей (зубов и костей) позволяет получать информацию о миграциях и происхождении человека и животных. На примере образца зуба человека из погребения в кургане (ранний железный век, Омская обл.) с использованием методов масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) и лазерной абляцией и электронно-зондового микроанализа оценена пригодность его различных структурных элементов (эмали и дентина) для дальнейшего изотопного анализа стронция. Проведено микроэлементное картирование фрагмента зуба. Показано отсутствие значимых диагенетических изменений эмали зуба, для которой методом МС-ИСП с многоколлекторным приемником ионов после хроматографического выделения проведено определение изотопного состава стронция. Это первое изотопное исследование материалов из археологических раскопок курганов саргатской культуры. Кроме того, показана перспективность предлагаемого подхода для реконструкции тафономических условий среды захоронения, что может внести вклад в выявление и изучение условий, способствовавших сохранению целостности скелетных тканей и археологической информации.

Ключевые слова: эмаль, дентин, стронций, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, диагенез, лазерная абляция, МС-ИСП, тафономия.

DOI: 10.31857/S0044450224010064, **EDN:** lerwug

Несколько десятилетий естественнонаучные методы исследований (в частности, геохимические) находят широкое применение в археологии и археометрии для изучения элементного и изотопного состава материальных предметов культурного наследия — археологических костных и зубных тканей человека и животных, древних орудий труда и предметов из металла, камня, керамики, источников природного сырья для их изготовления. В результате значительно расширилась источниковая основа изучения поселений, погребальных комплексов и отдельных

объектов материальной культуры, получены новые данные о природной среде, климате и хозяйстве древнего человека, проведены реконструкции “биографии” отдельных предметов и комплексов [1–11].

Изотопный состав стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ скелетных тканей (зубов и костей) позволяет получать информацию о миграциях и происхождении человека и животных [12–15]. Изотопное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, характерное для конкретного региона проживания, не фракционирует при поступлении из подстилающих пород через почву и пищевую цепочку (растительность — травоядное животное — человек/хищник) в костные (зубные) ткани человека и животных, при этом Sr замещает Ca в кристаллической решетке карбонат-гидроксилапатита — основного минерального компонента скелетных тканей [12, 14].

Высокая вариативность отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в различных геологических породах в зависимости от их типа, минералогического состава и возраста позволяет дискриминировать отдельные (микро) регионы с уникальными изотопно-геохимическими характеристиками. При выветривании подстилающих пород происходит выделение стронция из минералов с его последующим просачиванием через почву с поровыми водами и поступление в экосистему (биодоступный стронций).

Таким образом, для индивидов, употреблявших местную пищу и воду, изотопные отношения стронция в костях и зубах отражают особенности региона, где они проживали во время роста зубной эмали и костей. Поскольку эмаль начинает формироваться внутриутробно и практически не подвергается перестройке после минерализации, изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в ней характеризуют место проживания индивида в детстве (при условии, что употреблялись в пищу местные продукты), а кость и дентин постоянно обновляются (ремоделируются) и встраивают стронций, характеризуя место проживания в течение последних нескольких десятилетий (опять же при условии потребления местной пищи) [16].

Однако археологические скелетные ткани зачастую “загрязнены” примесными элементами, в том числе стронцием, которые с поровыми водами проникают из окружающей среды и могут изменить исходное изотопное отношение в минерале костной (зубной) ткани. Такой диагенетический (вторичный) стронций может встраиваться в биоапатит несколькими путями, наиболее распространенный из которых — заполнение

пор вторичными минералами и/или сорбция в микротрещинах или на поверхностях первичных кристаллов гидроксилапатита, поскольку скорость преобразования биоапатита часто напрямую зависит от пористости ткани [14].

Поскольку вещество дентина и костной ткани более пористое и имеет более мелкий размер кристаллов гидроксилапатита по сравнению с более плотной и минерализованной на 98–99% процентов эмалью, дентин и кость наиболее сильно подвержены диагенетическим изменениям, заключающимся в обогащении биоапатита примесными элементами.

Первичный химический и изотопный состав биоапатита скелетных тканей сохраняет ценную информацию о живом организме и окружающей его среде при жизни; однако при извлечении этой информации из археологических образцов необходимо учитывать диагенетические изменения.

Фактически, начиная со смерти индивида, биоапатит проходит через ряд тафономических и диагенетических процессов, ведущих к его физико-химическим изменениям на разных масштабных уровнях. В большинстве случаев диагенетические изменения могут влиять на корректность и воспроизводимость полученных данных или даже приводить к получению некондиционных результатов (зачастую это можно понять только после проведения длительного и дорогостоящего анализа). Следовательно, существует необходимость проведения предварительной оценки (скрининга, “разбраковки”) наличия и масштабов диагенетических изменений скелетных останков и их потенциальной пригодности к последующим археометрическим исследованиям.

При жизни костные и зубные ткани человека и животных содержат незначительные количества редкоземельных (РЗЭ), а также других редких и рассеянных элементов. Многие исследователи полагают, что захват примесных элементов происходит исключительно на ранних стадиях диагенетического процесса (на протяжении нескольких сотен тысяч лет) до перекристаллизации биогенного апатита, которая приводит к полной потере органической составляющей (в основном коллагена), закрытию межкристаллических пор и заполнению их вторичными минералами [17, 18].

Следовательно, содержание примесей в костной и зубной ткани может отражать некий геохимический сигнал — химические условия первичной осадочной или раннедиагенетической среды захоронения и может быть использовано

для реконструкций тафономических и палео-условий осадконакопления [19].

Помимо сложного строения самой костной и зубной ткани, гетерогенность диагенетических изменений по типам и степени выраженности на микро- и макроуровне подтверждается гистологическими и микроструктурными анализами. По этой причине аналитические методики с высоким пространственным разрешением представляют особый интерес в дополнение к объемным анализам, позволяя изучать вариабельность изотопного/элементного состава биоапатита внутри образца.

Исследованию влияния диагенетических процессов на костную/зубную ткань посвящены работы [20–23]; многие фокусируются на количественной оценке диагенетического изменения скелетных тканей с использованием микроструктурных и микроэлементных характеристик [24, 25]. К настоящему моменту одним из широко и успешно применяемых методов исследования локального элементного и изотопного состава биогенных фосфатных тканей является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-МС-ИСП). Этот метод позволяет быстро получать данные о содержании широкого круга редкоземельных, редких и рассеянных элементов с высоким пространственным разрешением [17, 26–28].

Более того, с внедрением цифровой обработки больших массивов данных и применением графического программного обеспечения появились практически неограниченные возможности для визуализации (картирования) микрообъектов и их отдельных фрагментов на предмет содержания химических элементов (изотопов). Это является основой анализа локальных особенностей состава и структуры археологических скелетных тканей для изучения влияния деструкции органического вещества, вторичных преобразований при захоронении и фоссилизации, нарушения изотопных систем в целях выявления образцов (участков образцов) с проявлениями вторичной минерализации, изменением кристалличности и микропористости, непригодных для дальнейших исследований (например, изотопного состава стронция, неодима и др.).

Цель нашей работы — по результатам локального микроэлементного анализа археологического образца зуба человека методом ЛА-МС-ИСП оценить пригодность его структурных элементов (эмали и дентина) для дальнейшего определения изотопного состава стронция, выявления

происхождения индивида. Необходимо отметить, что это первое изотопное исследование материалов из археологических раскопок курганов саргатской культуры, поэтому разработка методических подходов к археометрическому изучению представляется исключительно важной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования. Для изотопного исследования использовали нижний левый второй моляр М2 человека (шифр ТХХ 705) из центрального захоронения кургана Новопокровка 16 (Горьковский район Омской области) саргатской культуры раннего железного века. Ареал распространения археологических памятников данной культуры охватывает лесостепную зону к востоку от Урала до Барабинской низменности.

Погребение ограблено в древности, насыпь кургана разрушена многолетней распашкой. Пол умершего морфологическими методами не устанавливается из-за фрагментарности скелета, однако 6 из 11 проанализированных размеров большой берцовой кости попадают в интервал, вероятно, женских значений. Погребенный, по всей видимости, умер в зрелом возрасте (*Maturus*) в интервале 35–50 лет. По совокупности археологических признаков курган датируется IV–III в. до н.э. [29].

Материалы и методики исследований. Фрагмент распиленного в продольном направлении зуба, примерно соответствующий его четверти, смонтировали в кольцо диаметром около 20 мм и залили эпоксидной смолой (рис. 1а).

Полученную шашку шлифовали вручную с помощью шлифовальных микропорошков карбида кремния М10, М5 и М3 (размеры частиц 10, 5 и 3 мкм соответственно) на гладком твердом притире из стекла. Финишную полировку шашки проводили алмазными пастами с размерами частиц 1/0 и 0.5/0 мкм на бумажном (кожаном) притире и на специальном полировальном станке с коллоидными эмульсиями поли- и монокристаллического алмаза с размерами частиц, аналогичными размерам частиц в алмазных пастах.

Перед анализом поверхность образца зуба, смонтированного в шашку, обрабатывали 0.5 н HNO_3 (3 мас. %) для удаления загрязнений.

Основной состав (фосфор, кальций), содержание галогенов (фтор, хлор) и примесей (натрий, магний, кремний, железо, стронций) определяли после напыления углеродом

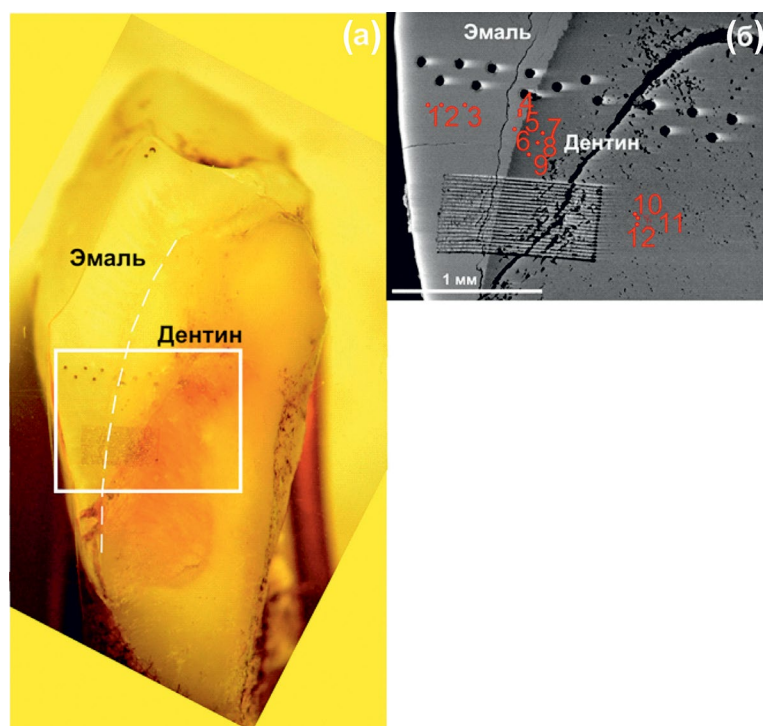


Рис. 1. Изображение среза фрагмента зуба TAX 705 на стереографическом микроскопе МБС-10 с цифровой фотокамерой Olympus в отраженном свете: а — увеличение $2\times$, б — BSE-изображение участка анализа зуба, электронно-зондовый микроанализатор CamecaSX-100. Отмеченные красным цветом точки соответствуют анализам в табл. 1.

на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX-100; изображение анализируемого участка в обратно рассеянных электронах (BSE) показано на рис. 1б.

Рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный анализ проводили при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе электронного зонда 5 нА с использованием кристаллов-анализаторов TAP, LPC0, LPET, PET, LLIF, LIF. Время накопления импульсов в максимуме пика составило 10 с. Для уменьшения эффектов повреждения образца под действием электронов размер зонда увеличили до 15 мкм.

При проведении электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) в качестве градуировочных стандартных образцов использовали апатит (для определения содержания F, P, Ca), хлорапатит (Cl), фтор-флогопит (F), диопсид (Mg, Si), жадеит (Na), альбит (Na), SrSO_4 (Sr), Fe_2O_3 (Fe).

Пробоподготовку и определение микроэлементного и изотопного состава стронция проводили в блоке чистых помещений с классами чистоты 6 и 7 ИСО (ИГГ УрО РАН, Екатеринбург). Все кислоты предварительно очищали дважды перегонкой при температуре ниже температуры кипения в перегонных установках (Saville, США; Berghof, Германия). Деионизованную воду

с удельным сопротивлением 18.2 МОм·см получали из установки Agium®pro (Sartorius, Германия).

В работе использовали лабораторную посуду, изготовленную из полимера (ПФА) (Saville, США) или тефлона (ПТФЭ) (Nalgene, США). Для разложения образцов и сбора фракций очищенного стронция использовали круглодонные ПФА-виалы с завинчивающейся крышкой объемом 7 мл (Saville, США). Для хроматографии использовали полипропиленовые хроматографические колонки (Triskem) с двумя 35-микрометровыми полиэтиленовыми заглушками-фритами. Для центрифугирования образцов применяли полипропиленовые микропробирки объемом 1.5 мл (Eppendorf, США).

Особенности локального микроэлементного состава эмали и дентина зуба определяли методом ЛА-МС-ИСП с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой NexION 300S (PerkinElmer Instruments, США) с использованием устройства лазерного пробоотбора NWR 213 (ESI, США). Сигналы изотопов измеряли методом «взятия в вилку» с использованием стандартных синтетических стекол NIST SRM 610 и 612, погрешность единичного измерения сигнала РЗЭ в которых составляет 3–5% (1σ) в рамках данной измерительной сессии.

Каждый полученный спектр сохраняли на компьютере в директории результатов под своим оригинальным номером. Экспортированный файл с результатами анализа из масс-спектрометра NexION 300S с расширением “.ger” проходил дальнейшую обработку в программе GLITTER 4.4.4 для расчета микроэлементного состава и в программе IOLITE 4 (demo-version). Для расчетов в качестве внутреннего стандарта использовали содержание СаО (мас. %), которое предварительно определяли методом ЭЗМА.

Для достижения максимальной чувствительности масс-спектрометра в рабочем диапазоне масс проводили настройку прибора с использованием раствора Smart Tune Solution (PerkinElmer), содержащего по 10 мкг/л Ва, Ве, Се, Со, In, Mg, Pb, Rh, U.

Автолинзу и расход пробоподающего газа оптимизировали на стандартном синтетическом стекле NIST SRM 610 в режиме лазерной абляции. Отношение ThO/Th составляло 0.019, расход пробоподающего газа Ar — 1.06 л/мин.

Процедура микроэлементного анализа подробно описана в работе [30]. При единичном определении микроэлементного состава размер кратера составлял 50 мкм. Участок зуба картировали в режиме растровой абляции при диаметре кратера 20 мкм, скорости сканирования 10 мкм/с, времени работы лазера 100 с. Размер участка для картирования составил 1 000×500 мкм (длина×ширина).

Для микроэлементного анализа и определения изотопного состава стронция эмаль механически отделяли от дентина при помощи высокоскоростного роторного инструмента Dremel. Предварительно проводили ультразвуковую очистку фрагментов эмали и дентина зуба от вмещающей породы, внешних загрязнений и вторичных минералов с использованием уксусной кислоты.

Просушенные фрагменты эмали и дентина зуба массой ~30 мг растворяли открытым способом в 3 мл 14 М HNO₃ с добавлением 1 мл 42 М H₂O₂ на плитке при 150°C в течение нескольких часов до полного растворения. Затем раствор выпаривали до сухого остатка на плитке при 120°C. После этого осадок растворяли в 0.5 мл 7 М HNO₃, помещали в микропробирки “Эппендорф”, центрифугировали при 6 000 об/мин. в течение 15 мин. в лабораторной центрифуге ЕВА 21 (Hettich, Германия) и проводили хроматографическое выделение стронция.

В качестве неподвижной фазы использовали хроматографическую смолу SR (Triskem, Франция), предварительно обработанную 5 мл 7 М HNO₃. Стронций выделяли по одностадийной схеме [31, 32]. Изотопный состав стронция определяли на магнито-секторном мультиколлекторном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (МК-МС-ИСП) Neptune Plus (Thermo Fischer, Германия).

Для коррекции масс-дискриминации использовали комбинацию бреккетинга (“взятия в вилку”) и нормализации по экспоненциальному закону $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.375209$ [33]. Для бреккетинга использовали изотопный стандарт карбоната стронция NIST SRM 987 на среднюю величину отклонения от референтного значения 0.710245 для каждых двух проб, взятых “в вилку” между измерениями NIST SRM 987.

Уровень контрольного опыта по стронцию составил 0.4 нг, что является пренебрежимо малой величиной для оказания значимого влияния на результаты изотопного анализа. Коррекцию контрольного опыта проводили с использованием 3%-ной (по объему) HNO₃. Для контроля измерений изотопного состава стронция изотопный стандарт NIST SRM 987 регулярно измеряли на протяжении длительного времени (в течение 2021–2022 гг.): $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71025$, 2SD = 0.00012 (108 измерений в двух параллелях). Неопределенность в условиях внутрилабораторной воспроизводимости (2σ) для NIST SRM-987 составила ±0.003%.

Микроэлементный, изотопный и электронно-зондовый анализ выполняли с использованием научного оборудования ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН, дооснащение и комплексное развитие которого осуществляются за счет гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2021-680).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение элементов по эмали и дентину зуба. В табл. 1 приведены результаты определения основных элементов в различных зонах зуба в пересчете на оксиды.

Карты распределения ряда микроэлементов по эмали и дентину зуба приведены на рис. 2. Отмечается тенденция к увеличению содержания микроэлементов при переходе от эмали к дентину через границу эмаль–дентин. В большей степени эта тенденция наблюдается для Al, Mn, Fe,

Таблица 1. Содержание элементов по данным электронно-зондового микроанализа в пересчете на оксиды (мас. %) в различных зонах исследованного зуба

Номер точки анализа	Зона зуба	CaO	Cl	F	Na ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	SrO	FeO	Сумма
1	Эмаль	51.59	0.29	0.04	0.65	0.33	40.47	0.04	H/o*	93.41
2		51.51	0.27	0.1	0.66	0.35	40.21	0.05	H/o	93.14
3		51.59	0.44	0.1	0.7	0.29	40.77	0.03	0.04	93.96
4		50.5	0.14	0.05	1.11	0.35	39.19	0.02	H/o	91.86
5		50.91	0.2	0.01	1.02	0.37	39.64	н/о	0.15	92.68
6		49.02	0.1	0.11	1.07	0.45	38.83	0.12	н/о	89.69
7	Граничная зона эмаль—дентин	37.41	0.36	H/o	0.64	0.25	26.9	0.17	H/o	65.85
8		37.45	0.36	0.08	0.62	0.27	26.99	0.06	H/o	66.33
9		37.3	0.35	0.19	0.57	0.29	27.06	0.04	0.02	65.82
10	Дентин	39.35	0.32	0.06	0.6	0.26	28.55	0.03	0.06	69.24
11		39.68	0.36	0.04	0.66	0.28	28.87	H/o	H/o	69.89
12		39.24	0.3	0.22	0.59	0.23	29.19	0.13	0.11	70.00

* H/o — не определяли.

Sr, Ba, Ce, U. Для данных элементов концентрация в дентине соответственно в 56, 177, 4, 3, 22, 12, 28 раз выше, чем в эмали.

В табл. 2 приведены результаты определения микроэлементного состава в зонах эмали и дентина при профилировании в направлении от эмали к дентину, диаметр кратера 50 мкм. Для Ag, In, Sn, Sb, Te, Cs получены лишь единичные результаты определения. Содержания элементов Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Bi, Th находятся на уровне предела обнаружения масс-спектрометра. Элементы Ge и Cd в выбранном участке не обнаружены. Для сопоставления приведены результаты анализа растворенных фрагментов эмали и дентина после очистки для проведения определения изотопного состава стронция.

Результаты по элементному картированию, микроэлементному анализу состава из кратера абляции и раствора удовлетворительно согласуются между собой, некоторые различия содержания элементов обусловлены повышенной чувствительностью при анализе раствора.

Из сопоставления элементных карт (см. рис. 2) видно, что повышенные концентрации практически всех элементов обнаружены в дентине с локальным обогащением в зонах трещиноватости, что указывает на поступление этих элементов с просачиванием поровых вод по трещинам более пористого дентина.

Присутствие марганца и железа может быть обусловлено образованием вторичных минеральных фаз — оксидов и гидроксидов железа (гетит, гематит) и марганца (пиролюзит) с течением времени после захоронения. Диффузия марганца, стронция, бария и урана из трещинного пространства ограничена дентин-эмалевой границей, в то время как железо, магний, свинец неравномерно распределены по промежуточной зоне эмаль—дентин.

Редкоземельные элементы лантан и церий могут входить в состав биоapatита в виде примесей в результате изоморфных замещений в его структуре или адсорбированных на поверхности микрокристаллитов биоapatита. Тренды миграции лантана и церия в направлении от трещин в дентине к эмали вдоль дентин-эмалевой границы с проникновением во внешние слои эмали свидетельствуют о длительных диффузионных процессах.

По данным МС-ИСП-анализа раствора эмали рассчитана отрицательная цериевая аномалия, свидетельствующая о наличии окислительных условий при накоплении РЗЭ в биоapatите зуба. Кроме того, цериевые аномалии возникают на геохимических контрастах, связанных с переходом из щелочной в кислую среду.

Находящийся в осадках трехвалентный церий в щелочных водах окисляется до четырехвалентной формы и, растворяясь, обретает подвижность. Попадая в кислую среду органических

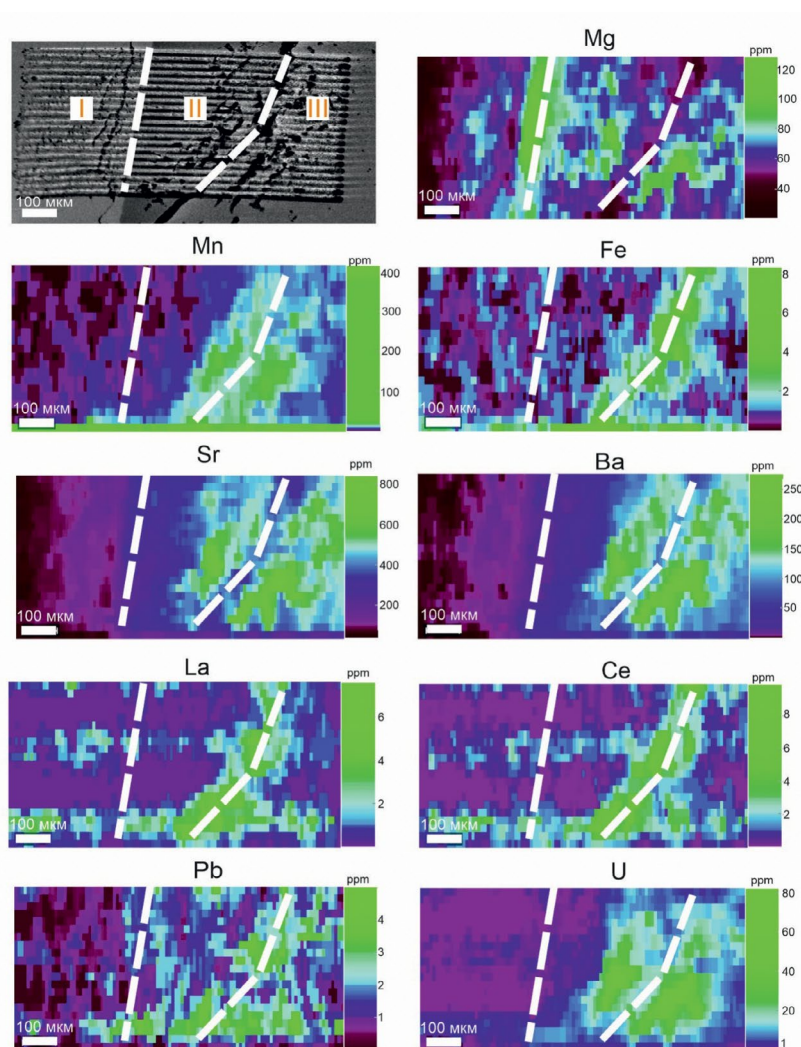


Рис. 2. Микроэлементное картирование участка зуба TAX 705 методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией. I — эмаль, II — границная зона эмаль–дентин, III — дентин.

остатков, он осаждается на биоапатите, что косвенно подтверждается повышенными содержаниями урана в дентине.

Уран также мобилен в щелочной среде и теряет подвижность в кислых условиях, которые в осадках создаются захороненными органическими остатками. В порах костной ткани при разложении органического вещества он может замещать Ca^{2+} в структуре апатита [34]. Данные по составу вмещающих пород из близлежащего района — могильника Исаковка I [35], которые представлены озерно-болотными отложениями, глинами и желто-бурыми карбонатными суглинками, не противоречат предполагаемым тафономическим условиям.

В целом эмаль зуба характеризуется хорошей сохранностью и отсутствием значимых содержаний диагенетических примесей, в том числе

стронция. Таким образом, приняли решение механически отделить эмаль и определить изотопный состав стронция.

Изотопный состав стронция. Для оценки мобильности древних популяций и идентификации неместных индивидов требуется сравнить полученные для них изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ с так называемой локальной меткой биодоступного стронция, характерной для каждого конкретного местонахождения.

Для получения корректных выводов о происхождении объектов (место рождения человека или животного) сравнение следует проводить с образцами, содержащими биодоступный стронций, т.е. прошедший цикл не только гидрохимических преобразований и выветривания, но и биопурификацию в живых организмах (растениях, животных). Для этих целей используют целый ряд материалов — зубную эмаль ископаемых

Таблица 2. Содержание (мкг/г) микроэлементов в зубе TAx 705, определенное методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией в эмали и дентине при диаметре кратера 50 мкм (анализ в точке), усредненные содержания по каждой зоне и содержания, определенные после растворения очищенных фрагментов эмали и дентина перед определением изотопного состава строения

Элемент	Эмаль										Промежуточная зона между эмалью и дентином					Дентин					Контрольный опыт, мкг/л	ПО* ЛА-МС-ИСП
	1	2	3	4	5	6	7	Среднее	Раствор	1	2	3	Среднее	1	2	3	4	5	Среднее	Раствор		
Li	2.11	3.2	3.71	3.3	4.28	4.59	4.17	3.62	2.6	2.79	3.19	3.22	3.07	4.46	5.55	4.83	4.75	5.17	4.95	5.0	<0.02	0.1–0.4
Be	<ПО	<ПО	2.49	<ПО	0.36	<ПО	<ПО	1.43	0.006	<ПО	0.27	<ПО	0.270	0.26	<ПО	0.11	<ПО	0.22	0.197	<0.002	<0.003	0.1–0.2
B	5.9	5.1	3.5	2.8	5.4	13.9	19.1	7.95	2.8	26.0	24.8	26.2	25.6	21.3	21.0	20.9	23.5	23.2	22.0	14	<0.11	0.2–1.0
Na	5.651	6.931	7.626	8.583	9.119	9.412	7.441	7.823	9.000	3.673	3.878	3.733	3.761	3.561	3.432	3.269	2.817	2.894	3.194	5.000	3	2–7
Mg	2.198	2.436	2.543	2.557	2.643	3.279	3.090	2.678	3.300	1.560	1.349	1.301	1.403	1.352	1.269	1.233	1.168	1.220	1.248	1.900	1.4	2–10
Al	<ПО	1.65	<ПО	0.52	<ПО	<ПО	0.404	0.858	11	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	86.5	59.9	44.7	1.94	47.2	48.1	17	1.2	0.1–0.4
Si	<ПО	488	465	344	<ПО	320	345	392	H ₂ O**	69	260	211	180	645	446	358	232	336	403	46	H ₂ O	50–250
K	207	249	271	286	289	233	162	242	230	41	49	56	48.8	110	65	58	41	56	66.0	120	25	1–5
Sc	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.146	0.146	0.19	<ПО	0.068	0.116	0.092	0.148	0.134	0.121	0.062	0.158	0.125	0.36	0.25	0.05–0.2
Ti	<ПО	0.96	0.57	<ПО	0.99	<ПО	<ПО	0.840	<0.05	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	2.22	1.07	1.32	<ПО	2.31	1.73	0.9	0.14	0.3–0.6
V	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.180	0.298	0.239	1.2	0.663	1.592	2.95	1.74	9.59	7.39	7.49	6.24	6.65	7.47	12	<0.03	0.05–0.2
Cr	<ПО	<ПО	4.15	3.72	<ПО	2.64	3.85	3.59	0.49	3	2.62	3	2.87	7.37	3.69	3.97	2.55	3.96	4.31	1.1	0.7	0.5–2
Mn	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.6	0.600	18	0.469	0.714	1.18	0.788	485.17	7.36	8.94	7.34	23.01	106	18	0.16	0.3–1
Fe	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	8.78	8.78	47	5.21	5.84	5.06	5.37	61	41	34	5.29	39	35.8	31	20	3–20
Co	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	1.2	<ПО	<ПО	0.063	0.063	1.243	0.094	0.079	0.041	0.113	0.314	1.9	0.006	0.04–0.2
Ni	<ПО	0.890	0.600	<0.34	0.380	<0.33	0.500	0.593	<0.02	0.220	0.440	0.423	0.361	4.54	1.49	1.73	1.24	1.77	2.154	40	0.08	0.1–0.3
Cu	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	5	<ПО	0.162	0.375	0.269	1.50	0.433	0.458	0.37	0.55	0.662	<0.02	0.13	0.1–0.7
Zn	256	84	33	30	37	77	97	87.5	80	88	76	75	79.7	105	80	88	92	104	93.9	130	0.4	1–7
Ga	<ПО	1.26	1.49	1.29	1.11	1.21	1.21	1.26	1.8	0.90	1.00	1.03	0.980	1.06	0.97	1.05	1.01	1.00	1.02	2.5	<0.001	0.03–0.2
As	4.1	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	4.10	0.2	0.52	<ПО	<ПО	0.520	1.11	1.16	<ПО	0.95	<ПО	1.07	0.74	<0.023	0.5–3
Rb	<ПО	<ПО	<ПО	0.31	<ПО	0.179	0.122	0.204	0.5	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.195	0.148	<ПО	<ПО	0.085	0.143	0.06	0.011	0.05–0.2
Sr	155	170	207	185	147	163	208	176	160	325	387	371	361	445	411	442	447	475	444	600	0.02	0.2–1
Y	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.7	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.075	0.058	0.032	0.067	0.058	0.04	0.002	0.02–0.2
Zr	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.1	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.492	0.101	0.144	0.119	0.449	0.261	0.15	0.003	0.05–0.5
Nb	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.009	<ПО	<ПО	<ПО	0.066	0.044	<ПО	0.082	<ПО	<ПО	0.063	0.017	0.001	0.02–0.2
Mo	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.175	<0.190	0.175	0.13	0.34	0.46	0.71	0.503	2.04	1.16	1.45	1.13	1.26	1.41	0.9	0.0028	0.1–0.5
Ba	5.85	7.01	5.73	6.18	5.93	12.0	17.3	8.56	14	33.8	61.5	60.8	52.0	214	170	180	188	199	190	180	0.07	0.1–0.5
La	<ПО	<ПО	0.0099	0.03	<ПО	<ПО	<ПО	0.020	1.5	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.040	0.0334	0.0354	<ПО	0.0202	0.032	0.08	0.0002	0.02–0.04
Ce	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.0032	0.0035	<ПО	0.003	1.1	<ПО	0.06	<ПО	0.060	0.073	0.0519	0.0441	0.0065	0.0337	0.042	0.03	0.0025	0.01–0.04
Pb	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.072	0.06	0.066	0.6	<ПО	0.051	0.049	0.050	0.334	0.066	0.083	0.079	0.107	0.134	<0.01	<0.015	0.01–0.1
U	<ПО	<ПО	<ПО	0.046	<ПО	0.0377	0.084	0.056	0.24	<ПО	0.192	0.401	0.297	2.04	0.658	0.861	1.765	2.404	1.55	6	0.01	0.01–0.05

* ПО – предел обнаружения.

** H₂O – не определяли.

Таблица 3. Изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в эмали и дентине зуба человека и образцах биодоступного стронция

Шифр	Вид	Описание	Координаты	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	SE, abs
ТАХ № 705	Человек	Эмаль, нижний левый М2	55.698853° с.ш.	0.709328	0.000006
		Дентин, нижний левый М2	74.086708° в.д.	0.709925	0.000011
Водная вытяжка		Материковый суглинок, Горьковский район	55.745534° с.ш. 74.420139° в.д.	0.709957	0.000007
13/33-1	Медведь бурый <i>Ursus arctos</i>	Эмаль, зуб	55.440000° с.ш.	0.709714	0.000007
13/33-2		Верхняя челюсть	73.570000° в.д.	0.709931	0.000008

и современных животных, речную воду, почву, растительность, раковины моллюсков.

В табл. 3 приведено найденное изотопное отношение стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в эмали и дентине исследованного зуба в сопоставлении с фоновыми отношениями биодоступного стронция по ранее полученным нами данным из расположенных поблизости местонахождений: водная вытяжка из материкового суглинка (Горьковский район, Омская область) [35, 36], а также эмаль и фрагмент верхней челюсти бурого медведя из культурного слоя древнего поселения (средний голоцен, Горьковский район, Омская область) [5].

Из табл. 3 видно, что изотопное отношение стронция в эмали зуба человека значительно отличается от таковых в дентине и фоновых образцах биодоступного стронция, из чего можно сделать вывод о происхождении человека из местности, отличающейся по изотопно-геохимической характеристике от места погребения.

* * *

Таким образом, продемонстрирован потенциал метода ЛА-МС-ИСП для экспресс-анализа особенностей распределения микроэлементов с высоким пространственным разрешением. На примере археологического зуба человека оценена пригодность его различных структурных элементов (эмали и дентина) для дальнейшего определения изотопного состава стронция в целях выявления происхождения индивида.

Показано отсутствие значимых диагенетических изменений эмали зуба; для эмали и дентина определен изотопный состав стронция. Показана перспективность предлагаемого подхода для реконструкции тафономических условий среды захоронения, что может внести вклад в выявление и изучение условий, способствующих

сохранению целостности скелетных тканей и археологической информации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-18-00593. Археологические раскопки проводились в рамках госзадания ИИиА УрО РАН (регистрационный номер 121102500121-8) и учебной практики ОмГПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселева Д.В., Анкушева П.С., Анкушев М.Н., Окунева Т.Г., Шагалов Е.С., Касьянова А.В. Определение фоновых изотопных отношений биодоступного стронция для рудника бронзового века Новотемирский // Краткие сообщения Института археологии. 2021. № 263. С. 176. DOI: 10.25681/IARAS.0130-2620.263.176-187
2. Анкушева П.С., Киселева Д.В., Бачура О.П., Алаева И.П., Анкушев М.Н., Окунева Т.Г. Труд и питание горняков бронзового века Южного Зауралья (по данным изотопного состава стронция в остеологических остатках рудника Новотемирский) // StratumPlus. Археология и культурная антропология. 2021. № 2. С. 69.
3. Булакова Е.А., Каранетян М.К., Киселева Д.В., Шарапова С.В., Якимов А.С. Погребальная посуда и пищевые стратегии в древности // Уральский исторический вестник. 2021. № 4. С. 60. DOI: 10.30759/1728-9718-2021-4(73)-60-70
4. Арсенова Н.Е., Клещенко Е.А., Киселева Д.В. Лысогорский могильник конца I тыс. н.э.: первые результаты междисциплинарных исследований // Краткие сообщения Института археологии. 2021. № 262. С. 295. DOI: 10.25681/IARAS.0130-2620.262
5. Силаев В.И., Косинцев П.А., Филиппов В.Н., Киселёва Д.В., Смолева И.В., Солошенко Н.Г., Окунева Т.Г., Чердниченко Н.В., Тропников Е.М., Хазов А.Ф. Байгалинский человек эпохи мезолита: минералого-геохимические исследования, палеоэкологические реконструкции и история ранних миграций человека

- на территорию Западной Сибири // Вестник геонаук. 2021. № 5. С. 5. DOI: 10.19110/geov.2021.5.1
6. Силаев В.И., Савельева Э.А., Хазов А.Ф., Шанина С.Н., Смолева И.В., Тропников Е.М., Макеев Б.А., Киселева Д.В. Костные останки из могильников Перми Вычегодской (XI–XIV вв.): результаты мультидисциплинарных научных исследований и эколого-исторические реконструкции // Вестник Пермского университета. Геология. 2022. Т. 21. № 4. С. 296. DOI: 10.17072/psu.geol.21.4.296
 7. Шишлина Н.И., Рослякова Н.В., Бачура О.П., Киселева Д.В., Кузнецова О.В. Пастухи и металлурги бронзового века: анализ изотопных данных и реконструкция сезонных перемещений // Уральский исторический вестник. 2020. № 4. С. 15. DOI: 10.30759/1728-9718-2020-4(69)-15-23
 8. Шишлина Н.И., Орфинская О.В., Киселева Д.В., Сурков А.В. Текстиль эпохи бронзы из курганный группы Чесменка 3 Воронежской области: технология, изотопный состав и радиоуглеродная хронология // Краткие сообщения Института археологии. 2020. № 260. С. 209. DOI: 10.25681/IARAS.0130-2620.260.209-227
 9. Шишлина Н.И., Орфинская О.В., Киселева Д.В., Хоммель П., Кузнецова О.В., Петрова Н.Ю., Шагалов Е.С. Шерстяные ткани эпохи бронзы Южной Сибири: результаты технологического, изотопного и радиоуглеродного анализов // Записки Института истории материальной культуры. 2020. № 23. С. 70. DOI: 10.31600/2310-6557-2020-23-70-81
 10. Шишлина Н.И., Киселева Д.В., Лобода А.Ю., Исмагулов А.М., Ващенко Е.С., Ретивов В.М., Терещенко Е.Ю. Вероятные источники металла Сосново-Мазинского клада эпохи поздней бронзы по данным изотопного состава свинца // Российские нанотехнологии. 2020. Т. 15. № 5. С. 650. (Shishlina N.I., Kiseleva D.V., Loboda A.Y., Ismagulov A.M., Vashchenkova E.S., Retivov V.M., Tereschenko E.Y. Probable sources of metal of the Sosnovo-Mazinsky hoard of the late bronze age by the lead isotopic composition // Nanotechnologies in Russia. 2020. T. 15. № 9-10. P. 610.) <https://doi.org/10.1134/S1995078020050134>
 11. Shishlina N., Roslyakova N., Kolev Yu., Bachura O., Kuznetsova O., Kiseleva D., Retivov V., Tereschenko E. Animals, metal and isotopes: Mikhailo-Ovsyanka I, the Late Bronze Age mining site of the steppe Volga region // Archaeological Research in Asia. V. 24. December 2020. Article 100229. <https://doi.org/10.1016/j.ara.2020.100229>
 12. Ericson J.E. Strontium isotope characterization in the study of prehistoric human ecology // J. Human Evol. 1985. V. 14. P. 503.
 13. Müller W., Fricke H., Halliday A. N., McCulloch M. T., Wartho J.-A. Origin and migration of the Alpine Iceman // Science. 2003. V. 302. P. 862. DOI: 10.1126/science.1089837
 14. Bentley R.A. Strontium isotopes from the earth to the archaeological skeleton: A review // J. Archaeol. Method Theory. 2006. V. 13. № 3. P. 135. DOI: 10.1007/s10816-006-9009-x
 15. Price T. D., Meiggs D., Weber M.-J., Pike-Tay A. The migration of Late Pleistocene reindeer: Isotopic evidence from northern Europe // Archaeol. Anthropol. Sci. 2017. V. 9. P. 371. DOI: 10.1007/s12520-015-0290-z
 16. Price T.D., Burton J.H., Bentley R.A. The characterization of biologically available strontium isotope ratios for the study of prehistoric migration // Archaeometry. 2002. V. 44. P. 117. DOI:10.1111/1475-4754.00047
 17. Herwartz D., Tütken T., Jochum K.P., Sander P.M. Rare earth element systematics of fossil bone revealed by LA-ICP-MS analysis // Geochim. Cosmochim. Acta. 2013. V. 103. P. 161. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.10.038>
 18. Trueman C.N., Tuross N. Trace elements in recent and fossil bone apatite / Phosphates: Geo-chemical, Geobiological, and Materials Importance / Eds. Kohn M.J., Rakovan J., Hughes J.M. // Rev. Mineral. Geochem. 2002. V. 48. P. 489.
 19. Trueman C.N., Behrensmeyer A.K., Potts R., Tuross N. High-resolution records of location and stratigraphic provenance from the rare earth element composition of fossil bones // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 4343. DOI:10.1016/J.GCA.2006.06.1556
 20. Hedges R.E.M. Bone diagenesis: An overview of processes // Archaeometry. 2002. V. 44. P. 319. DOI:10.1111/1475-4754.00064
 21. Tuross N. Alterations in fossil collagen // Archaeometry. 2002. V. 44. № 3. P. 427. DOI:10.1111/1475-4754.00075
 22. Jans M.M.E., Nielsen-Marsh C.M., Smith C.I., Collins M.J., Kars H. Characterisation of microbial attack on archaeological bone // J. Archaeol. Sci. 2004. V. 31. P. 87. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2003.07.007>
 23. Nielsen-Marsh C.M., Smith C.I., Jans M.M.E., Nord A., Kars H., Collins M.J. Bone diagenesis in the European Holocene II: Taphonomic and environmental considerations // J. Archaeol. Sci. 2007. V. 34. № 9. P. 1523. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2006.11.012>
 24. Turner-Walker G., Nielsen-Marsh C.M., Syversen U., Kars H., Collins M.J. Sub-micron spongiform porosity is the major ultra-structural alteration occurring in archaeological bone // Int. J. Osteoarchaeol. 2002. V. 12. № 6. P. 407. <http://dx.doi.org/10.1002/oa.642>
 25. Turner-Walker G., Syversen U. Quantifying histological changes in archaeological bones using BSE-SEM image analysis // Archaeometry. 2002. V. 44. № 3. P. 461. DOI:10.1111/1475-4754.T01-1-00078
 26. Kowal-Linka M., Jochum K.P., Surmik D. LA-ICP-MS analysis of rare earth elements in marine reptile bones from the Middle Triassic bonebed (Upper Silesia, S Poland): Impact of long-lasting diagenesis, and factors controlling the uptake // Chem.

- Geol. 2014. V. 363. P. 213. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.10.038>
27. Kocsis L., Gheerbrant E., Mouflih M., Cappetta H., Ulianov A., Chiaradia M., Bardet N. Gradual changes in upwelled seawater conditions (redox, pH) from the late Cretaceous through early Paleogene at the northwest coast of Africa: Negative Ce anomaly trend recorded in fossil bio-apatite // Chem. Geol. 2016. V. 421 P. 44. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.12.001>
28. McCormack J.M., Bahr A., Gerdes A., Tütken T., Prinz-Grimma P. Preservation of successive diagenetic stages in Middle Triassic bonebeds: Evidence from in situ trace element and strontium isotope analysis of vertebrate fossils // Chem. Geol. 2015. V. 410. P. 108. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.06.003>
29. Шаранова С.В. Отчет о раскопках кургана Новопокровка 16 в Горьковском районе Омской области в 2021 г. Научный архив ИИиА УрО РАН. Ф. II. Д. 261.
30. Червяковская М.В., Червяковский В.С., Вотяков С.Л. Локальный анализ микроэлементного состава силикатных минералов на масс-спектрометре NexION 300S с ЛА приставкой NWR 213: методические аспекты // Геодинамика и тектонофизика. 2022. Т. 13. № 2. <https://doi.org/10.5800/GT-2022-13-2s-0605>
31. Muynck 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.V. 24. P. 1498. DOI: 10.1039/B908645E
32. 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. V. 2174. Article 020028
33. Nier A.O. The isotopic constitution of strontium, barium, bismuth, thallium and mercury // Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 275. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.54.275>
34. Elorza J., Astibia H., Murelaga X., Pereda-Suberbiola X. Francolite as a diagenetic mineral in dinosaur and other Upper Cretaceous reptile bones (Lano, Iberian Peninsula): Microstructural, petrological and geochemical features // Cretac. Res. 1999. V. 20. P. 169. <https://doi.org/10.1006/cres.1999.0144>
35. Шаранова С.В., Труфанов А.Я., Киселева Д.В., Шагалов Е.С., Данилов Д.А., Хорькова А.Н., Окунева Т.Г., Солошенко Н.Г., Рянская А.Д., Упорова Н.С. Об одной находке северокавказской керамики в элитном погребении могильника Исаковка I (Западная Сибирь) // История, археология и этнография Кавказа. 2022. Т. 18. № 2. С. 429. DOI: 10.32653/CH182429-462
36. Киселева Д.В., Данилов Д.А., Домрачева Д.В., Труфанов А.Я., Хорькова А.Н., Шаранова С.В. Хроматографическое изучение растительной смеси из элитного погребения Саргатской культуры в Среднем Прииртышье // Российские нанотехнологии. 2020. Т. 15. № 5. С. 657. (Kiseleva D.V., Danilov D.A., Domracheva D.V., Khorkova A.N., Trufanov A.Y., Sharapova S.V. Gas chromatography–mass-spectrometry (GC–MS) study of the archaeological plant mixture from an elite burial mound of the Sargat culture in the middle Irtysh river basin // Nanotechnologies in Russia. 2020. V. 15. № 9–10. P. 617.) DOI: 10.1134/S1995078020050055