

Наталья Сергеевна ЛАРИНА —
доцент кафедры органической
и экологической химии химического
факультета, кандидат химических наук;
Ольга Андреевна КОЛИУХ —
инженер лаборатории экологических
исследований химического факультета;
Ксения Валерьевна ВИЛЛЬ —
студентка химического факультета;
Мадина Хушиновна ГУЛУЕВА —
студентка химического факультета

УДК 545,930.26

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОСТНОГО МАТЕРИАЛА ДРЕВНИХ ЗАХОРОНЕНИЙ

АННОТАЦИЯ. В статье рассматривается влияние условий хранения, методов пробоподготовки и анализа костных останков людей и животных древних захоронений с целью дальнейшего использования полученных данных для реконструкции рациона питания людей раннего железного века.

The authors consider the influence of deposit conditions and preliminary probation methods upon the results of chemical analysis of human and animal bone remnants from ancient burying sites with an aim to implement the data of chemical analysis for reconstructing human nutrition schemes of an early Iron Age.

В последнее время наблюдается интенсивное внедрение методов естественных наук в археологические исследования [1-4] с целью реконструкции условий жизни людей разных исторических периодов. В 1988 г. состоялся международный симпозиум «Химия древней костной ткани человека» [4], результатом которого явились не только широкие обсуждения исследовательской проблематики, но и выработка конкретных рекомендаций, предлагаемых для унификации накапливаемых данных о концентрациях различных химических элементов в костной ткани. Однако для достоверной интерпретации данных химического анализа костей древних захоронений необходимо убедиться в методической правильности постановки эксперимента и правильности трактовки полученных результатов применительно к рассматриваемой проблеме.

Поскольку анализируемые образцы костных останков длительное время находятся в соприкосновении с почвой, логично предположить возможность влияния химического состава почвы на содержание в костях макро- и микроэлементов. Для исследования такого влияния из захоронений были отобраны образцы почв и проведен их химический анализ на содержание основных макро- и микрокомпонентов, при этом извлечение элементов из почвы проводилось аналогично разложению образцов костных останков, т. е. извлекались не только подвижные формы элементов, содержание которых всегда ниже. Полученные результаты свидетельствуют о том, что содержание исследуемых элементов в почвах значительно ниже их содержания в костных останках, лишь содержание железа соизмеримо в обоих объектах. Следова-

¹ Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 00-05-64792, № 01-06-80094.

тельно, можно с высокой степенью достоверности утверждать, что различие в химическом составе костных останков не связано с адсорбцией элементов из почвы, а определяется их прижизненным биологическим накоплением.

Другим фактором, способным оказать влияние на величину определяемых содержаний микро- и макроэлементов, является способ подготовки пробы к анализу, т. к. возможные потери при разложении пробы или неполном извлечении элементов из образца также могут сказаться на результатах анализа. В литературных источниках [6, 7] указывается на возможность использования различных способов пробоподготовки костного и других биологических материалов в зависимости от целей анализа. Различают сухое и мокрое озоление, а также озоление с добавками [7]. При сухом озолении образец прокалывают при высоких температурах. Сущность мокрого озоления состоит в том, что пробу заливают раствором кислоты и оставляют на несколько суток. Эффективность сухого озоления повышается при введении в пробу раствора азотной кислоты, ускоряющей окисление. Азотную кислоту можно добавлять перед озолением, но обычно обрабатывают частично озоленную пробу для быстрого завершения процесса. При этом время озоления заметно сокращается и возможно проведение его при температуре 500-550°C, обеспечивающей минимальную летучесть элементов и препятствующей спеканию частиц образца. Именно этот способ был выбран нами ранее в качестве оптимального [8], и по результатам разложения проб вычислялась зольность образцов.

Следующей стадией обработки образцов является их переводение в раствор. Растворение золы [6, 7] можно проводить в азотной, соляной концентрированной и разбавленной кислотах. Растворение в серной кислоте не рекомендуется, так как пробы содержат большое количество ионов Ca^{2+} , дающих малорастворимое соединение с ионами SO_4^{2-} . Для изучения влияния этого фактора навески золы одного из образцов растворяли в 10%-х растворах азотной и соляной кислот, с нагреванием в течение 1 часа (мокрое озоление) и без нагревания. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты определения некоторых металлов в образце костной ткани при использовании различных способов растворения

| Определяемый элемент | Способ растворения золы образца | | | |
|-------------------------|---|--|---|--|
| | 10%-й раствор HNO_3 , без нагревания | 10%-й раствор HNO_3 , с нагреванием | 10%-й раствор HCl , без нагревания | 10%-й раствор HCl , с нагреванием |
| Ca, % | 32,06 | 32,23 | 31,26 | 29,78 |
| Mg, % | 0,69 | 1,41 | 2,05 | 1,83 |
| Fe· 10 ² , % | 8,45 | 14,6 | 12,0 | 11,2 |
| Pb· 10 ³ , % | 1,66 | 0,23 | 1,08 | 1,52 |
| Cd· 10 ⁴ , % | 2,46 | 4,45 | 4,04 | 3,63 |
| Ni· 10 ³ , % | 1,23 | 1,90 | 1,37 | 1,44 |
| Zn· 10 ² , % | 3,04 | 3,25 | 3,16 | 3,04 |
| Mn· 10 ² , % | 13,72 | 9,41 | — | — |
| Sr· 10 ² | 1,53 | 1,20 | 1,44 | 1,12 |

Результаты, полученные с использованием атомно-абсорбционной спектроскопии, показали, что такие металлы, как свинец, кадмий, никель, цинк и стронций наиболее полно извлекаются при растворении в растворе азотной кислоты. На основании этих данных можно заключить, что для определения макро- и микроэлементов лучше использовать сухое озоление с добавкой азотной кислоты и дополнительное мокрое озоление в 10%-м растворе HNO_3 в течение 1 часа, что и было использовано в дальнейших определениях.

Определение кальция и магния проводилось титриметрическим методом. Из таблицы видно, что кальций максимально извлекается при дополнительном мокром озолении зола 10%-м раствором HNO_3 , а магний — при растворении зола в 10%-м растворе HCl без нагревания. Содержание железа определялось фотометрическим методом. Максимальное содержание железа наблюдалось при растворении зола в 10%-м растворе HNO_3 . Определение содержания марганца в солянокислых вытяжках фотометрическим методом невозможно из-за присутствия хлорид-ионов, которые образуют нерастворимый осадок с серебром.

При раскопках захоронений древних периодов количество образцов для анализа достаточно ограничено и их сохранность не всегда бывает хорошей. В целях выяснения возможности использования в химическом анализе костей различных частей тела нами были проанализированы различные кости одного индивида. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты химического анализа костей различных частей скелета одного индивида

| Элемент | Тазовая кость | Пяточная кость | Фаланг пальца | Позвонок |
|--------------------------|---------------|----------------|---------------|----------|
| Зольность, % | 75,72 | 76,60 | 42,89 | 80,67 |
| Ca, % | 30,93 | 32,54 | 34,43 | 21,91 |
| Mg, % | 1,38 | 1,01 | 1,46 | 0,62 |
| P, % | 17,01 | 17,08 | 16,48 | 11,27 |
| Fe · 10 ² , % | 35,25 | 29,50 | 5,53 | 57,25 |
| Pb · 10 ³ , % | 4,11 | 7,21 | 4,67 | 7,54 |
| Cd · 10 ⁴ , % | 6,00 | 2,85 | 2,14 | 4,75 |
| Ni · 10 ³ , % | 3,43 | 2,37 | 2,78 | 2,13 |
| Zn · 10 ² , % | 2,33 | 1,95 | 2,06 | 2,25 |
| Cu · 10 ³ , % | 1,29 | 1,97 | 1,72 | 1,80 |
| Co · 10 ³ , % | 1,08 | 2,15 | 0,65 | 0,95 |
| Mn · 10 ² , % | 7,78 | 8,34 | 7,04 | 6,82 |
| Sr · 10 ² , % | 2,80 | 1,85 | 1,67 | 1,84 |

Из таблицы видно, что величина зольности и содержание макроэлементов (Ca, Mg, P) колеблются в значительных пределах. Максимальное значение зольности наблюдается в позвонке (80,67%), минимальное — в фаланге пальца (42,89%). Это подтверждает необходимость представления результатов содержания элементов относительно массы зола, а не кости. Наибольшее количество кальция содержится в фаланге пальца, а наименьшее — в позвонке, что можно объяснить размерами костей и, возможно, степенью разложения образца. Полнота разложения образцов, безусловно, сказывается в определении содержания химических элементов. Для макроэлементов это влияние сильнее вследствие их высокого содержания в костной ткани. Содержание микроэлементов невысокое, следовательно, влияние степени озоления невелико. Значительные колебания концентраций железа, вероятнее всего, связаны с особенностями накопления химических элементов различными частями тела.

Поэтому можно сделать вывод, что незначительные различия для большинства микроэлементов и биогенных элементов, содержащихся в различных частях тела, позволяют сопоставлять результаты анализа разных костей индивидов, так как расчет ведется относительно массы зола, которая не зависит от степени разложения кости.

В настоящее время, можно сказать, что палеодиетологические реконструкции на основании сведений о концентрациях макро- и микроэлементов становятся традиционными. В основу метода реконструкции рациона питания положены закономернос-

ти об избирательном накоплении элементов в скелете потребителей той или иной пищи [3]. Выбор выше перечисленных тяжелых металлов обусловлен высокой информативностью и вариабельностью их содержания в костях ископаемых организмов. Согласно литературным данным [1,2], высокие значения концентраций свинца у отдельных индивидов могут расцениваться как следствие длительных бытовых контактов с предметами, изготовленными из свинца, или с производственным технологическим процессом, требующим его использования. Одновременно содержание свинца используют в качестве показателя употребления в пищу мяса животных. Согласно этим же авторам, соотношение в минеральном компоненте тканей стронция и кальция считается объективным показателем структуры питания, существенное накопление стронция обеспечивается растительными диетами. Данные о концентрациях цинка и меди могут быть использованы для получения сведений об употреблении мясной пищи, так как их содержание значительно выше в тканях животных, нежели в растениях. Кроме того, их содержание может указывать на существование стрессовых воздействий. Уровень марганца важен как показатель способности популяции противостоять внешним геохимическим факторам. В норме интенсивность накопления марганца в костной ткани невелика, высокая доля этого металла указывает на неблагополучие адаптивных реакций к изменениям природной среды. Однако эти предположения, высказываемые различными авторами, часто бывают спорными и вызывают некоторые сомнения при трактовке полученных результатов или не вписываются в общепринятые рамки. Поскольку человек в своем рационе обычно использует пищу различного происхождения, то возможность ошибочного трактования результатов химического анализа костных останков довольно велика. Для снятия этих разногласий нами был проведен анализ костей травоядных животных и хищников, обнаруженных в захоронениях раннего железного века. Рацион животных достаточно точно определен генетически. Поэтому наличие разницы в химическом составе их костей можно связать с влиянием рациона питания. К сожалению, количество костей хищников, обнаруживаемое в захоронениях, очень ограничено. Однако даже ограниченное количество образцов позволяет заметить разницу в макро- и микроэлементном составе хищных и травоядных животных.

Нами были проанализированы образцы костной ткани животных на содержание ряда химических элементов: P, Ca, Mg, Fe, Mn, Pb, Cu, Zn, Sr, Ni, Cd. Кости животных были отобраны из тех же археологических памятников, что и образцы костных останков людей [8]. Большая часть образцов относится к травоядным животным (в основном — коровы и лошади), количество образцов хищников значительно меньше, что, вероятно, связано с образом жизни людей изучаемых поселений. Результаты анализа костей животных на содержание основных макро- и микроэлементов представлены в таблицах 3,4.

Таблица 3

Содержание макроэлементов в костной ткани животных (% от массы золы)

| № образца | P ₂ O ₅ | Ca | Mg |
|-----------|-------------------------------|-------|------|
| 1. | 30,66 | 25,38 | 1,44 |
| 2. | 32,57 | 29,53 | 1,03 |
| 3. | 40,54 | 30,99 | 1,73 |
| 4. | 40,13 | 31,22 | 1,42 |
| 5. | 34,59 | 26,88 | 1,94 |
| 6. | 37,26 | 29,75 | 2,56 |
| 7. | 34,00 | 33,35 | 1,28 |
| 8. | 34,53 | 32,44 | 2,11 |
| 9. | 48,87 | 29,66 | 1,91 |
| 10. | 40,26 | 30,70 | 2,39 |

Продолжение табл. 3

| | | | |
|-----|-------|-------|------|
| 11. | 36,07 | 28,88 | 1,65 |
| 12. | 31,24 | 29,54 | 1,12 |
| 13. | 30,09 | 34,19 | 1,05 |
| 14. | 27,39 | 30,54 | 1,70 |
| 15. | 38,86 | 31,78 | 2,09 |
| 16. | 38,11 | 28,87 | 2,95 |
| 17. | 38,64 | 28,30 | 1,47 |
| 18. | 36,18 | 31,82 | 2,05 |
| 19. | 44,51 | 28,78 | 1,53 |
| 20. | 42,69 | 34,47 | 1,81 |

Полученные данные свидетельствуют, что в группе травоядных наблюдаются более существенные колебания содержания фосфатов (27,39-48,87%) по сравнению с хищниками (36,18- 42,69%). В то же время среднее содержание фосфатов у хищников выше: травоядные — 33,70%, хищники — 39,60%.

Колебания концентраций кальция в обеих группах приблизительно одинаковы. Средние значения по группам составляют: травоядные — 28,56%, хищники — 30,65%. Среднее содержание магния у травоядных животных составляет 1,69%, а у хищников 1,96%.

Таблица 4

Содержание микроэлементов в костной ткани животных (% от массы золы)

| № образца | Fe, 10 ⁻² | Mn, 10 ⁻² | Zn, 10 ⁻² | Sr, 10 ⁻² | Pb, 10 ⁻³ | Cu, 10 ⁻³ | Ni, 10 ⁻³ | Cd, 10 ⁻⁴ |
|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1. | 27,3 | 5,25 | 1,90 | 1,92 | 1,47 | 0,88 | 1,62 | 2,00 |
| 2. | 9,27 | 3,90 | 1,50 | 1,87 | 2,60 | 0,64 | 1,47 | 2,13 |
| 3. | 9,50 | 2,40 | 2,10 | 1,67 | 1,17 | 0,70 | 1,27 | 2,27 |
| 4. | 16,1 | 4,25 | 1,03 | 2,50 | 1,47 | 0,79 | 1,30 | 3,00 |
| 5. | 8,45 | 3,87 | 1,10 | 1,70 | 1,43 | 0,89 | 1,85 | 2,27 |
| 6. | 6,55 | 8,55 | 1,80 | 1,60 | 1,65 | 1,41 | 2,55 | 3,10 |
| 7. | 2,45 | 1,82 | 2,20 | 2,63 | 2,00 | 0,78 | 1,57 | 1,90 |
| 8. | 3,33 | 1,35 | 1,35 | 2,87 | 1,63 | 0,39 | 1,25 | 2,43 |
| 9. | 30,9 | 4,63 | 0,87 | 2,07 | 2,17 | 0,55 | 1,73 | 2,47 |
| 10. | 7,18 | 1,80 | 0,90 | 1,83 | 1,50 | 0,43 | 1,80 | 2,53 |
| 11. | 6,11 | 2,73 | 1,23 | 2,67 | 0,95 | 1,65 | 2,20 | 2,37 |
| 12. | 17,5 | 3,81 | 1,95 | 1,60 | 1,85 | 1,31 | 1,70 | 2,43 |
| 13. | 19,1 | 1,67 | 1,75 | 1,70 | 2,13 | 2,95 | 1,45 | 1,95 |
| 14. | 17,0 | 5,07 | 2,67 | 2,97 | 2,15 | 10,6 | 1,90 | 2,67 |
| 15. | 4,50 | 1,79 | 2,20 | 1,17 | 6,85 | 0,66 | 1,17 | 1,92 |
| 16. | 6,00 | 0,40 | 2,40 | 0,45 | 3,00 | 1,03 | 0,95 | 2,10 |
| 17. | 11,4 | 9,85 | 2,70 | 2,30 | 1,90 | 0,88 | 1,03 | 1,92 |
| 18. | 13,6 | 5,95 | 2,33 | 4,77 | 2,10 | 1,01 | 2,20 | 2,80 |
| 19. | 14,6 | 11,0 | 3,27 | 2,30 | 0,90 | 0,93 | 2,00 | 2,47 |
| 20. | 7,33 | 0,85 | 2,13 | 2,17 | 2,40 | 0,89 | 1,33 | 2,20 |

Из таблицы видно, что содержания большинства химических элементов в костях животных колеблются в достаточно широких пределах. Однако группировка образцов по виду питания (травоядные, хищники) позволяет обнаружить разницу в содержании большинства из них. В таблице 5 представлены средние содержания элементов в костях хищных и травоядных животных.

Таблица 5

Средние значения концентраций элементов в костной ткани животных

| | P ₂ O ₅ | Ca | | Mg |
|----------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| \bar{C} (травояд.) | 35,80 ± 3,01 | 30,32 ± 1,24 | | 1,69 ± 0,26 |
| \bar{C} (хищники) | 40,03 ± 4,29 | 30,45 ± 3,29 | | 1,96 ± 0,74 |
| | Fe, 10 ⁻² | Mn, 10 ⁻² | Zn, 10 ⁻² | Sr, 10 ⁻² |
| \bar{C} (травояд.) | 12,3 ± 4,8 | 3,53 ± 1,44 | 1,64 ± 0,30 | 2,05 ± 0,30 |
| \bar{C} (хищники) | 10,6 ± 4,7 | 5,61 ± 6,12 | 2,57 ± 0,55 | 2,40 ± 1,92 |
| | Pb, 10 ⁻³ | Cu, 10 ⁻³ | Ni, 10 ⁻³ | Cd, 10 ⁻⁴ |
| \bar{C} (травояд.) | 2,07 ± 0,77 | 1,64 ± 1,42 | 1,66 ± 0,21 | 2,36 ± 0,07 |
| \bar{C} (хищники) | 2,06 ± 0,75 | 0,95 ± 0,09 | 1,50 ± 0,71 | 2,30 ± 0,42 |

Образцы костной ткани животных были отобраны из двух типов захоронений: могильников и городища. Встречающиеся в могильниках останки животных являются жертвенными приношениями, сохранившиеся кости обычно находятся в анатомическом сочленении. Городища — это место постоянного или временного обитания, «населенный пункт» со временем погребенный под слоем почвы. Найденные в городищах останки являются костями животных, употребленных когда-то в пищу.

Чтобы изучить влияние особенностей «способа захоронения», исследуемые образцы были разделены на две группы: животные из могильников и животные из городищ. Животные из могильников представлены только травоядными, а вторая группа разделена на травоядных и хищников. Средние значения концентраций элементов представлены в таблице 6.

Таблица 6

Средние значения концентраций элементов в костной ткани травоядных животных (% от массы золы)

| Элементы | Могильник (I группа) | Городище (II группа) | |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| | \bar{C} (травояд.) | \bar{C} (травояд.) | \bar{C} (хищники) |
| P ₂ O ₅ | 35. 72 ± 5,65 | 35. 41 ± 4,25 | 42. 69 |
| Ca | 30. 05 ± 1,73 | 30. 48 ± 2,96 | 34. 47 |
| Mg | 1. 79 ± 0. 45 | 1. 50 ± 0. 39 | 1. 81 |
| Fe, 10 ⁻² | 14,1 ± 7,3 | 11,3 ± 9,7 | 7,33 |
| Mn, 10 ⁻² | 4,02 ± 1,85 | 3,16 ± 1,45 | 0,85 |
| Zn, 10 ⁻² | 1,54 ± 0,52 | 1,68 ± 0,48 | 2,13 |
| Sr, 10 ⁻² | 2,02 ± 0,44 | 2,24 ± 0,51 | 2,17 |
| Pb, 10 ⁻³ | 1,73 ± 0,36 | 1,72 ± 0,53 | 2,40 |
| Cu, 10 ⁻³ | 2,48 ± 2,83 | 0,70 ± 0,18 | 0,89 |
| Ni, 10 ⁻³ | 1,90 ± 0,59 | 1,41 ± 0,17 | 1,33 |
| Cd, 10 ⁻⁴ | 2,47 ± 0,28 | 2,38 ± 0,37 | 2,20 |

Средние значения концентраций фосфатов в костной ткани травоядных в обеих группах довольно близки (35,72% и 35,41% соответственно) и мало отличаются от среднего значения для общей первоначальной группы травоядных (35,80 и 3,01%). Отсюда следует, что влияние «способа захоронения» отсутствует. Содержание фосфатов в хищнике выше, чем у травоядных. Возможно, это связано с рационом питания. В отношении кальция наблюдается аналогичная ситуация.

Средние концентрации магния заметно отличаются друг от друга, а также от среднего значения концентрации для травоядных первоначальной выборки — $(1,69 \pm 0,26\%)$. Следовательно, в данном случае имеет место влияние способа захоронения. При сравнении содержания магния в хищнике и травоядных есть смысл исключить выборку травоядных из могильника. В дальнейшем интерпретация результатов по другим элементам будет основываться на этом принципе. В частности, видно, что концентрация Fe, Mn, Cu, Ni в образцах существенно зависит от типа захоронения. В костях из могильника средние значения заметно выше, чем в образцах из городища. Содержание других металлов также зависит от этого фактора, но в меньшей степени. Такая разница в содержании микроэлементов может быть объяснена тем, что кости животных в городище подвергались варке в процессе приготовления пищи, а кости из могильника представляют собой жертвоприношения. Поскольку данные образцы костей взяты из одного могильника, то влияние геохимических факторов здесь сведено к минимуму.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

- загрязнение костной ткани индивидуумов Саргатской культуры за счет проникновения насыщенных почвенных растворов отсутствует;
- на содержание Fe, Mn, Cu, Ni в костных останках животных значительное влияние оказывают особенности (или тип) захоронения — в образцах костной ткани животных из могильника среднее значение концентрации заметно выше, чем в образцах костной ткани из городища. Это позволяет сделать вывод об использовании вареного мяса в рационе людей данной местности;
- результаты химического анализа костных останков животных позволяют делать вывод о зависимости содержания макроэлементов, Mn, Zn, Pb, Cu, Ni, Fe в костной ткани от рациона питания. Данные о минеральном статусе костной ткани животных могут быть использованы для реконструкции питания древнего населения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козловская М. В. Минеральная часть костной ткани // Историческая экология человека. Вып. 1. М., 1998. С. 220-244.
2. Добровольская М. В. Опыт количественного определения микроэлементов в скелете человека // Вопросы антропологии. 1984. Вып. 74. С. 190-195.
3. Price T. D., Multielement studies of diagenesis in the prehistoric bone // The chemistry of prehistoric bone, Ed. Price T. D. Cambridge University Press, 1989.
4. Palaediet in the Aegean / Под ред. S. J. Vaughan and W. D. E. Coulson. Oxford: Oxbow Books, 1999. 122 с.
5. Скоблин А. П., Белоусов А. М. Микроэлементы в костной ткани. М.: Медицина, 1968. 230 с.
6. Ковальский В. В., Гололобов А. Д. Методы определения микроэлементов в органах и тканях животных, растений и почвах. М.: Колос, 1969. 266 с.
7. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 430 с.
8. Ларина Н. С., Матвеева Н. П., Колиух О. А. Из опыта реконструкции рациона питания людей раннего железного века по данным химического анализа костных тканей // Вестник ТГУ. 2001. № 1. С. 78-85.