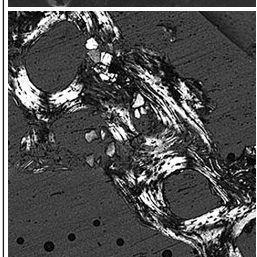
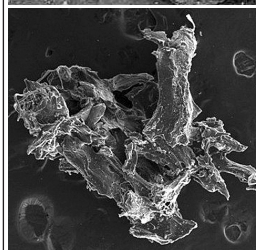


УСТЬ-ПОЛУЙСКОЕ ГОРОДИЩЕ-СВЯТИЛИЩЕ: ОПЫТ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ЧЕЛОВЕЧЕСКИХ КОСТНЫХ ОСТАНКОВ

В. И. Силаев, М. Н. Паршукова, С. М. Слепченко,
И. В. Смолева, Д. В. Киселёва, С. Н. Шанина,
Е. А. Тропников, А. Ф. Хазов



Федеральное агентство научных организаций
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии
Коми научного центра Уральского отделения
Российской академии наук
(ИГ Коми НЦ УрО РАН)

**УСТЬ-ПОЛУЙСКОЕ ГОРОДИЩЕ-СВЯТИЛИЩЕ:
ОПЫТ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЧЕЛОВЕЧЕСКИХ КОСТНЫХ ОСТАНКОВ**

**UST-POLUY SETTLEMENT-SANCTUARY:
THE EXPERIENCE OF MINERALOGICAL-GEOCHEMICAL
STUDIES OF HUMAN BONE REMAINS**

Сыктывкар


2017

Усть-Полуйское городище-святилище: опыт минералого-геохимических исследований человеческих костных останков.
Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2017. 68 с. (Юбилейные лекции ученых: Приложение к Вестнику ИГ Коми НЦ УрО РАН.)

Авторы: В. И. Силаев, М. Н. Паршукова, С. М. Слепченко,
И. В. Смолева, Д. В. Киселёва, С. Н. Шанина,
Е. А. Тропников, А. Ф. Хазов

Обсуждаются результаты впервые проведенных для археологических памятников высокого значения комплексных минералого-геохимических исследований костного детрита из человеческих погребений бронзового — железного веков. Рассмотрены история открытия и археологического изучения Усть-Полуйского городища-святилища (г. Салехард), особенности микростроения костных останков, вариация нанопористости органо-минерального костного композита. Изучены химический и микроэлементный состав костей, рентгеноструктурные, ИК-спектроскопические и кристаллохимические свойства биоапатита. Вероятно, впервые для археологических объектов выделен и исследован костный коллаген, определены его аминокислотный состав и степень рацемизации аминокислот. Получены данные об изотопном составе углерода, кислорода в карбонатной компоненте биоапатита и углерода, азота в коллагене. На основании полученных результатов сделан вывод о принадлежности костного детрита не обитателям Усть-Полуйского городища-святилища — оленеводам, а «праполуйской» популяции предположительно охотников-рыбаков. Обсуждаются вопросы экологии среды их обитания, диеты, результатов фоссилизации костных останков.

- © Институт геологии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар, 2017
- © Сыктывкарский государственный университет, 2017
- © Институт проблем освоения Севера СО РАН, Тюмень, 2017
- © Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, 2017

Ust-Poluy settlement-sanctuary: the experience of mineralogical-geochemical studies of human bone remains. Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2017. 66 p.

V. I. Silaev, M. N. Parshukova, S. M. Slepchenko, I. V. Smoleva,
D. V. Kiseleva, S. N. Shanina, E. A. Tropnikov, A. F. Khazov

The results of the comprehensive mineralogical-geochemical studies carried out for the first time for bone detritus from human burials of the Bronze-Iron Age belonging to the highly valuable archaeological monuments are discussed. History of discovery and archaeological studies of Ust-Poluy settlement-sanctuary (Salekhard), as well as the microstructure of bone remains and nano-porosity of organic-mineral bone composite variations are examined in detail. Bone chemical and microelement composition, X-ray diffraction, infrared-spectroscopic and crystal-chemical properties of bioapatite are studied. For the first time, the bone collagen from the archaeological objects is isolated and investigated, both its amino-acid composition and degree of the amino-acid racemization is determined. The data about the isotopic composition of carbonate carbon and oxygen in bioapatite, as well as carbon and nitrogen in collagen is obtained. Based on the results derived, the conclusion is drawn that bone detritus apparently had belonged to a «pra-poluy» population of fishermen-hunters, some issues on the ecology of their habitat, diet, and the results of fossilization of bone remains are discussed.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Представляю читателю работу творческой группы под руководством В. И. Силаева, посвященную изучению человеческих костных останков. По новизне, постановке задач и полученным результатам это очень интересная работа. Она во многом уникальна и для минералогии, и для геохимии, и для археологии. Это — пионерное исследование, открывающее новое междисциплинарное направление, вовлекающее в свой оборот целый ряд научных дисциплин. Подробные отзывы специалистов об этой работе приведены в Приложении. Я хочу только обратить внимание на весьма плодотворный и эффективный характер комплексного использования физических, химических, минералого-геохимических и биологических методов в гуманитарных науках, в частности в изучении объектов и памятников культурного наследия, разнообразных археологических артефактов, органических остатков. В результате существенно расширяются горизонты как гуманитарного, так и естественно-научного знания. В самой современной археологии естественно-научный подход становится превалирующим, что приближает ее к естественным наукам. Прогресс в этом направлении определяют не только ставшие традиционными изотопные методы. В значительной степени он опирается на возрастающие возможности изучения некристаллических объектов органического происхождения современными минералого-кристаллографическими методами. Появляются принципиально новые методы электронной микроскопии (в комбинации с микроанализом) и рентгеновских (синхротронных) исследований. Именно на этой основе, очевидно, будут решаться многие вопросы глубокого изучения не только собственно костных останков, но и в целом всего археологического материала. Мы вступаем в качественно новый этап соответствующих палеореконструкций, в том числе палеоантропологических исследований, сопряженных с геномными исследованиями.

Лет 40 назад мы с В. И. Силаевым хотели написать книгу под названием «Интервью с камнем». Предполагалось, что это будет популярное изложение идей генетико-информационной минералогии — нового направления минералогической науки, основы которой были заложены Н. П. Юшкиным. Ключевая идея сводилась к тому, что камни-минералы рассматриваются как «письма из прошлого», читая которые можно получить информацию об условиях образования минералов в недрах Земли, о механизмах их зарождения, роста и последующей истории, об их онтогении, как гово-

рят минералоги. Теперь В. И. Силаев существенно расширил онтогенетический подход, распространил его на ископаемые костные останки. Возможно, вскоре мы станем свидетелями популярного «Интервью с костями». Было бы увлекательно читать историю наших предков по оставшимся от них костям.

В заключение отмечу, что этой работой Институт геологии открывает серию своих изданий, в которых будут излагаться новые идеи и концепции, которые сформировались и развиваются в Институте. В этой серии будут публиковаться материалы исследователей, приуроченные к их юбилейным датам. А что касается В. И. Силаева, которому в этом году исполняется 70 лет, надеюсь, что это его первая, но не последняя юбилейная работа.

Академик А. М. Асхабов

Введение

Костный детрит — важнейший и очевидно приоритетный объект как палеонтологических, так и археологических исследований. Однако эффективная реализация содержащейся в ископаемых костях генетической информации возможна лишь при использовании достаточно высокотехнологичных методов исследований, применяемых, в частности, в современной минералогии [6, 21—24, 33]. Именно физико-химические и минералого-геохимические методы дают возможность перейти от аллюзий на тему поисков «человека прошлых эпох» в ископаемых артефактах [16] к самым непосредственным реконструкциям экологических обстановок обитания этих самых людей, к определению рационов их питания, гендерного и социального статусов, патологий и болезней, маршрутов и условий миграции.

Более или менее целенаправленно и систематично физико-химические методы исследований в археологии стали использоваться начиная примерно со середины 1980-х гг. За рубежом это научное направление даже получили собственное название — «химическая археология» [58]. В России его чаще всего называют «археоминералогией» [29, 32] или «археобиоминералогией» [17]. Однако в отличие от зарубежья у нас в археологии ставка делается главным образом на все еще крайне поверхностные исследования артефактов — орудий труда, оружейных комплексов, утвари, украшений, сохранившихся фрагментов одежды и т. п., игнорируя за редким исключением сохранившийся в погребениях биоматериал.

Анализируя современный уровень физико-химических исследований человеческого костного детрита в археологических памятниках, можно выделить следующие основные научно-исследовательские направления.

1. Радиоуглеродные датировки и оценка влияния на них так называемого резервуарного эффекта (reservoir effects) [65, 82—84, 88].
2. Химический состав и содержание микроэлементов в костях как индикаторы экологической среды обитания, маршрутов миграции, социального статуса людей, а также особенностей фоссилизации их костных останков [38, 45, 47—49, 51, 53, 76, 89].
3. Химический и аминокислотный состав костного коллагена [23, 50, 85].

4. Изотопный состав С, О, N, Н в биоapatите и костном коллагене как источник информации («биогенные изотопные сигналы») о палеоклимате, питьевой воде, диетах, трофических цепях, гендерном и социальном статусах людей [9, 10, 25, 34—37, 39—44, 46, 54, 55, 57, 59—64, 66, 68, 69, 70—73, 77—80, 87, 90, 91].

5. Механизм взаимодействия захороненных костей с грунтовыми водами, формы и степень эпигенетических («диагенетических») изменений, т. е. фоссилизации [52, 56, 67, 74, 75, 81, 86].

Примерные пропорции между приведенными выше направлениями исследований, судя по известным нам публикациям, могут быть представлены в следующем виде (%): № 1 — 8, № 2 — 15, № 3 — 5, № 4 — 61, № 5 — 11. Из приведенной оценки следует, что в настоящее время в области изучения костного детрита в археологических и палеонтологических памятниках абсолютно преобладает именно изотопное направление, хотя в балансе характеристик ископаемых костей изотопная информация вряд ли превышает 15—20 %.

Следует также отметить, что отечественная доля в более или менее глубоких исследованиях ископаемого костного детрита достигает 15—18 %, что, принимая во внимание количество, качество и разнообразие археологических памятников на территории России, никак нельзя признать удовлетворительным. Очевидно, что в условиях столь острого дефицита комплексные минералогическо-геохимические исследования человеческих костных останков из российских археологических памятников становятся весьма насущной научной задачей.

История открытия и общая характеристика Усть-Полуйского городища-святилища

Усть-Полуйский археологический памятник был открыт как городище в 1932 г.* Историю его изучения можно подразделить на четыре этапа: 1) пионерский (1935—1936 гг.) — первые раскопки под руководством трагически погибшего впоследствии В. С. Адрианова [1—3, 20]; 2) ранний (1947— середина 1960-х гг.) — В. Н. Чернецов и С.-В. И. Мошинская [12—15, 30]; 3) поздний (1993—1995 гг.) — Н. В. Фёдорова; 4) современный (2006—2016 гг.) — Н. В. Фёдорова, А. В. Гусев — Ямальская археологическая экспедиция Центра изучения Арктики [7, 8, 26—28].

* Получается, что настоящая публикация выходит в свет к 85-летию юбилею открытия Усть-Полуйского археологического памятника.

Археологический памятник располагается в пределах современного города Салехарда, а именно в микрорайоне «Гидропорт», располагаясь на высоком, до 11 метров, правом берегу р. Полуй в ее приустьевой части. Территория памятника обильно задернована, с севера и юга она ограничена двумя логами с протекающими по ним ручьями. Эти лога предположительно и служили в древности границей городища. Общая площадь раскопов достигает в настоящее время 130×25 м. На ней сохранился культурный слой мощностью 30—40 см и многочисленные фрагменты древних построек. В настоящее время в состав памятника входят пять раскопов [8].

Раскоп I площадью 27.5 м² был заложен у ямы погребца, при рытье которой в 1932 г. и были сделаны первые находки артефактов в культурном слое Усть-Полуя. Последний залегает здесь сразу под современным дёрном, диагностируясь по очаговым углям. На глубину культурный слой прослеживается по «земле с большим количеством золы» и по реликтам «дерева исключительно плохой сохранности в виде светло-коричневой трухи» (по отчету В. С. Адрианова).

Раскоп II площадью 50 м² располагался у юго-западного угла здания гидропорта и примыкал к яме для добывания глины, имея форму квадрата. Здесь было также обнаружено значительное скопление угольков и золы.

Раскоп III размещался в трех метрах от северного угла здания. Его площадь составляла всего 9.75 м², а глубина едва достигала 20 см. Золы и углей здесь выявлено не было.

Раскоп IV представлял собой вытянутый участок, разбитый на четыре квадрата каждый размером 2×2 м и общей площадью 16 м². В этом раскопе был вскрыт коричневый культурный слой, обильно насыщенный камнями и разнообразными артефактами.

Современный *раскоп V* оказался самым большим, достигнув по площади 154 м². Он располагается в центральной части берегового мыса. Не исключено, что именно на этом месте и размещалась центральная часть городища.

В ходе раскопок оценки возраста, статуса и истории Усть-Полуйского памятника существенно менялись. На пионерском («адриановском») и раннем («мошинском») этапах он трактовался как поселение, существовавшее в период от эпохи бронзы до железного века включительно. При этом С-В. И. Мошинская рассматривала феномен гораздо шире, чем просто конкретный археологический памятник, объединив все множество разнообразных артефактов в усть-полуйскую археологическую культуру, датированную пе-



Рис. 1. Первооткрыватель и исследователи Усть-Полуйского археологического памятника и усть-полуйской археологической культуры
 Fig. 1. The discoverer and researchers of Ust-Poluy archaeological monument and Ust-Poluy archaeological culture

риодом от IV века ДНЭ до II века НЭ включительно, что существенно простирается за пределы современных датировок собственно Усть-Полуйского городища. Носителями усть-полуйской культуры С-В. И. Мошинская предполагала преимущественно охотников на диких северных оленей, медведей, песцов, лис и некоторых других промысловых животных, на что указывали многочисленные находки предметов оружейного комплекса [4]. В качестве одного из доказательств относительной древности усть-полуйской культуры С-В. И. Мошинская и В. Н. Чернецов рассматривали многочисленные высококачественные изделия из кости и бронзового литья (рис. 2), явно отражающие не только высокий уровень развития охотничьих навыков и культов, но и тесные торговые связи с регионами



Рис. 2. Художественные предметы из кости (статуэтка женщины) и бронзы из Усть-Полуйского археологического памятника

Fig. 2. Art objects made of bone (statuette of a woman) and bronze from Ust-Poluy archaeological monument

добычи соответствующего горнорудного сырья и литейного производства, прежде всего, с Горным Алтаем и Южным Уралом [30].

Идею о сакральном статусе Усть-Полуйского археологического памятника первой, вероятно, выдвинула Н. В. Лукина в 1970-е гг. Впоследствии эта идея получила поддержку со стороны других археологов. Именно в результате исследований, проведенных под руководством Н. В. Фёдоровой и А. В. Гусева в период 1993—2016 гг. этот памятник стал окончательно рассматриваться как жертвенное место или святилище [7, 8, 28]. Возраст святилища был определен дендрохронологическим методом по сохранившимся древесным фрагментам построек [31], а также радиоуглеродным методом по древесным углям [8]. Полученные данные укладываются в интервал от 1-го века ДНЭ до I века НЭ включительно, что в настоящее время и считается временем существования собственно Усть-Полуйского городища-святилища.

Костные останки в человеческих погребениях

Первые находки на территории Усть-Полуйского археологического памятника разрозненного человеческого костного дебрита в переотложенном состоянии были сделаны еще в 1935 г. С.-В. И. Мошинской. Именно в связи с этими находками и возникла идея о практиковавшихся на Усть-Полуе человеческих жертвоприношениях. Гораздо позже, в период 1994—2012 гг. на территории святилища было обнаружено несколько погребений людей, большей частью в автохтонном залегании. Найденные могильники локализованы на юго-восточном и западном флангах площади современного раскопа, скорее всего за былыми границами городища (рис. 3).

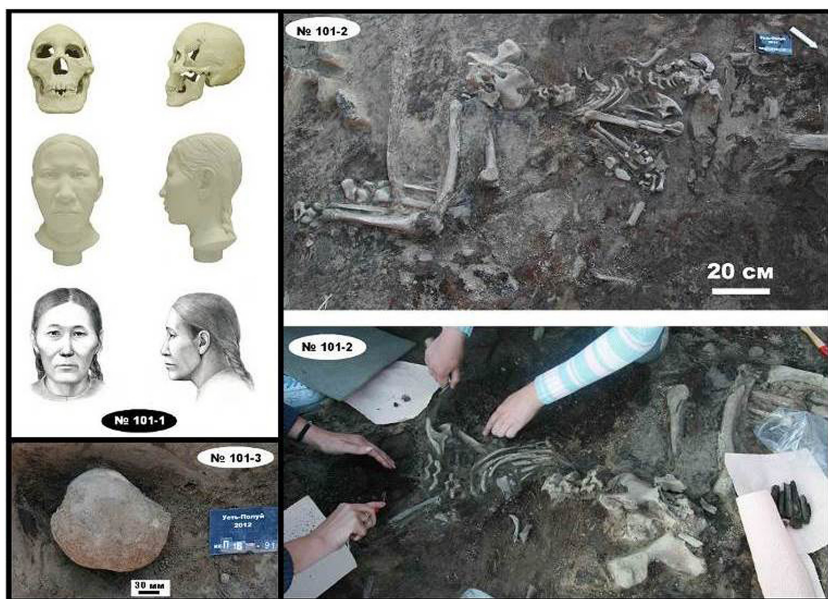


Рис. 4. Человеческие костные останки из погребений на территории Усть-Полуйского археологического памятника [8]

Fig. 4. Human bone remains from the burials on the territory of Ust-Poluy archaeological monument [8]

Погребение № 3 индивидуума 101-2 (находка А. В. Гусева, 2011 г.). Относительно хорошо сохранившийся скелет (череп, ключица, фрагменты лопаток, ребер, тазовых костей, позвонков, кости рук и ног) женщины 30—45 лет (рис. 4), обнаруженный под наносами современного мусора мощностью 30—40 см. Тело залегало на дневной палеоповерхности на левом боку, в скорченной позе с согнутыми на уровне таза ногами, аккуратно сложенными одна на другую. Руки были согнуты в локтях, их кисти были плотно сведены. Головой тело ориентировалось на северо-запад. У ступней ног располагался участок с древесным пеплом толщиной 1—2 см. Тело располагалось на берестяной подстилке, и было накрыто хвойными ветками. За скелетом на уровне таза лежал скребок-лопатка из рога для выделки шкур, а на уровне груди находился расколотый на две части костяной наконечник стрелы. Среди костей скелета в области грудной клетки обнаружился фрагмент толстостенного сосуда, рукоять ложки в форме головы оленя и реликты предположительно меховой одежды. Рост женщины по данным антропологической реконструкции составлял около 155 см.

Погребение № 4 индивидуума 101-3 (находка А. В. Гусева, 2012 г.). Неполный череп (фрагменты мозговой коробки) женщины 20—30 лет (рис. 4), обнаруженный во рву, засыпанном речными песками, на глубине 160—180 см. Не исключено, что эти останки находились в аллохтонном, т. е. переотложенном состоянии.

Кроме человеческих костных останков, на территории Усть-Полуйского городища-святилища в пределах, как считается, единого культурного слоя был выявлен многочисленный костный детрит северных оленей и захоронения собак (рис. 5), включая явно погребальные по типу человеческих.



Рис. 5. Костные останки из захоронений собак на территории Усть-Полуйского археологического памятника

Fig. 5. The bone remains from burials of dogs on the territory of Ust-Poluy archaeological monument

Таким образом, к настоящему времени на территории Усть-Полуйского археологического памятника обнаружены четыре человеческих погребения, костные останки из которых были датированы проф. Р. Лозеем в Альбертском университете (Канада). Полученные калиброванные радиоуглеродные даты (рис. 6) лежат в пределах 3500—2500 лн, что отвечает периоду от 16/15 веков до 6 века ДНЭ. В рамках археологической хронологии это соответствует переходу от позднего бронзового века (индивидуум 101-1) к раннему железному веку включительно (индивидуум 101-2). Кроме человеческих костей, был датирован костный детрит северных оленей и домашних собак, приписываемый, как уже отмечалось выше, археологами к единому культурному слою, относящемуся ко времени существования Усть-Полуйского городища-святилища. Однако полученные результаты показали, что с городищем синхронизуются лишь кости оленей. Костные останки собак по радиоуглеродным датировкам практически совпадают с таковыми человеческих костей индивидуума 101-2. Сам Р. Лозей этот парадокс объяснил так называемым резервуарным эффектом, вследствие которого истинный возраст костного детрита собак оказался сильно удревненным

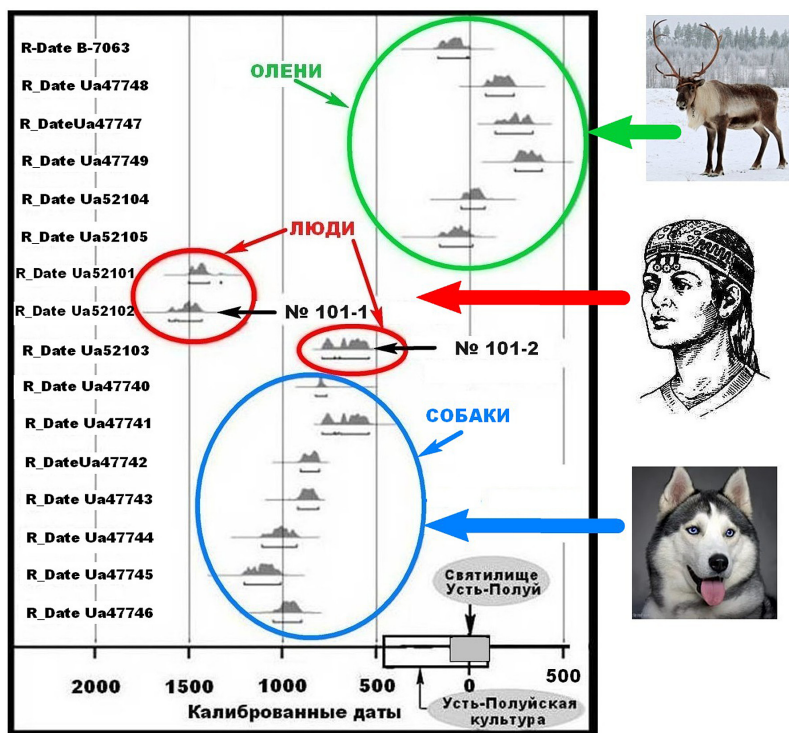


Рис. 6. Результаты радиоуглеродного датирования костного детрита, обнаруженного на территории Усть-Полуйского археологического памятника (данные Р. Лозея, Н. В. Фёдоровой и А. В. Гусева)

Fig. 6. The results of radiocarbon dating of bone detritus found on the territory of Ust-Poluy archaeological monument (data by R. Lozey, N. V. Fedorova and A. V. Gusev)

по причине, как он посчитал, кормления собак рыбой*. Стоит заметить, что выдвинутая Р. Лозеем версия в принципе может быть применена и к исследуемым нами человеческим костным останкам, возраст которых в этом случае мог бы тоже трактоваться как существенно удревленный относительно истинного.

* «Резервуарный эффект» — это феномен удревления датировок против реальных у морских-океанических организмов, обусловленный более медленным установлением в Мировом океане углеродно-изотопного равновесия из-за низкой скорости обмена углеродом между океаном и атмосферой. По этой причине, как предполагается, континентальные животные, питающиеся преимущественно морскими организмами, тоже могут обнаруживать ложное удревление собственных датировок.

Объекты и методы исследований

Непосредственными объектами наших исследований послужили пять фрагментов скелетов из погребений № 1, 3, 4. Наиболее молодой по данным радиоуглеродного датирования скелет индивидуума 101-2 был представлен фрагментами черепа, лопатки и бедренной кости, а более древние индивидуумы — 101-1 и 101-3 — частицами черепов (табл. 1). Размер образцов составлял 2—5 см, по окраске костный детрит варьировался от бежевого до бурого в зависимости от степени эпигенетического оксигидроксидного ожелезнения (рис. 7). В ходе препарирования сразу же было выявлено различие в твердости костей. Наиболее твердыми оказались фрагменты скелета 101-2 (особенно обломок черепа), а наименьшую твердость обнаружил фрагмент скелета индивидуума 101-1. Таким образом, уже при подготовке образцов к исследованиям их вероятная разновозрастность отчетливо проявилась в различиях механической прочности.

Таблица 1

Реестр объектов исследований

Table 1

Register of research objects

№ п/п	№ инв.	Индивидуум	№ обр	Исследованный материал
1	1475	101-2	CCM-21	Череп
2			CCM-22	Лопатка
3			CCM-23	Бедро
4	1474	101-1	CCM-24	Череп
5	1476	101-3	CCM-25	Череп

Как известно, кости животных представляют собой очень сложный («умный») органоминеральный композит, в строении которого можно выделить, как минимум, три биогенно-первичных элемента (рис. 8): 1) биоапатит, армирующий композит; 2) органический матрикс, в основном представленный костным коллагеном; 3) поры нанометрового размера, концентрирующиеся в интерстициях индивидов биоапатита и в стыках биоминеральных индивидов и белковых частиц. К этому в случае ископаемых костей можно добавить иллювирированный в кости материал вмещающих грунтов, что легко выявляется уже под оптическим микроскопом и в ходе рентгенофлуоресцентного анализа.

Нами в процессе исследований усть-полуйского костного детрита был применен довольно широкий комплекс физико-химических методов: 1) оптическая микроскопия (Olympus BX51); 2) аналитическая растровая электронная микроскопия (JSM-6400 Jeol); 3) определение ультрапористости в мезо- (2—50 нм) и микронанометровом

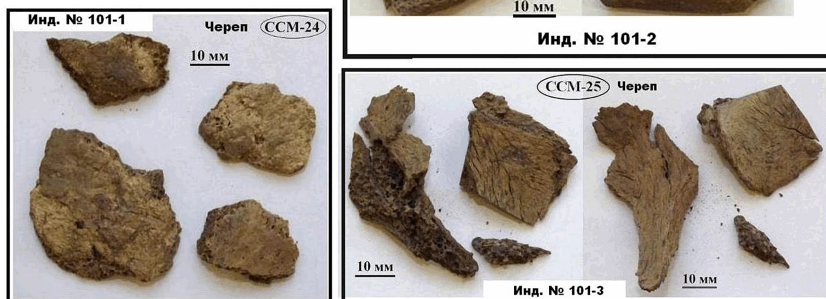


Рис 7. Внешний вид исследованных образцов костного детрита из человеческих погребений на территории Усть-Полуйского археологического памятника
Fig. 7. The appearance of the examined samples of bone detritus from human burials on the territory of Ust-Poluy archaeological monument

(< 2 нм) диапазонах по кинетике адсорбции/десорбции азота (анализатор Nova 1200e Quantachrome Instruments); 4) рентгенофлюоресцентный анализ химического состава костей (XRF-1800 Shimadzu); 5) определение содержания микроэлементов методом ИСП-МС (ELAN 9000 Perkin Elmer); 6) термический анализ (автоматический дериватограф DTG-60A/60AH Shimadzu); 7) рентгенофазовый анализ (дифрактометр XRD-6000 Shimadzu); 8) инфракрасная спектроскопия в диапазоне 4000—6000 см⁻¹ (ФТ-2 ИнфраЛюм); 9) определение содержания органического углерода методом кулонометрического титрования по величине pH (анализатор Ан-7529М); 10) элементный анализ костного коллагена (газовый хроматограф EA 1110 (CHNS-O)); 11) определение состава и содержания аминокислот в костном коллагене (газовый хроматограф GC-17A Shimadzu с плазменным ионизационным детектором, капиллярная колонка Chirasil-L-Val); 12) анализ изотопного состава С, О в биоapatите и С, N в костном коллагене (масс-спектрометр Delta V Advantage).

В ходе исследований, кроме усть-полуйских образцов, использовались образцы костей палеолитического усть-ишимского человека [23], неолитического байгарского человека [19, 65], средневе-

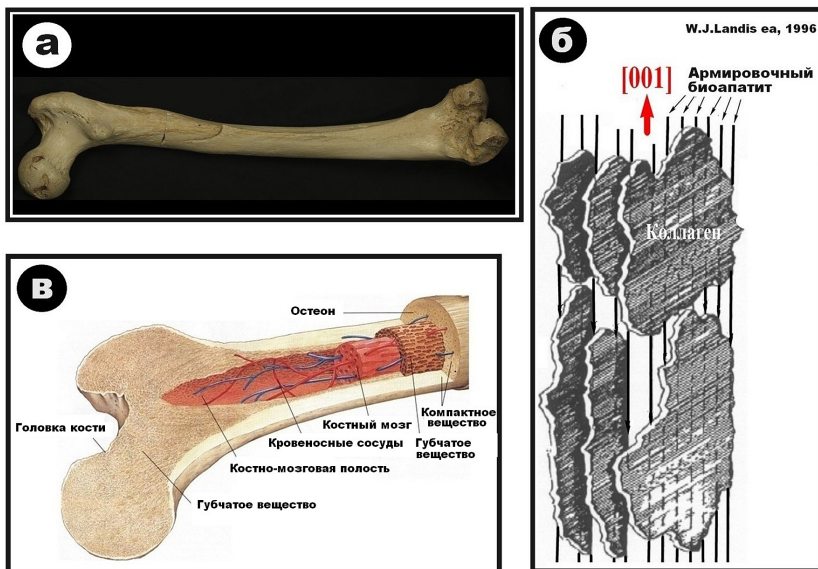


Рис. 8. Морфология (а), анатомия (б) и органоминеральная композицион-
ность (в) человеческой кости

Fig. 8. The morphology (а), anatomy (б), and organomineral compositionality (в)
of human bone

кового тоболо-иртышского тюрка [18], современного человека, а также костный материал из многочисленных человеческих погребений в Центральной Сибири, датирующихся в диапазоне от бронзового века до раннего средневековья.

Микростроение костных образцов

Под оптическим микроскопом исследованные фрагменты скелетов оказались по микростроению существенно разными.

Для костей относительно молодого индивидуума 101-2 характерна наибольшая степень сохранности первичной слоисто-концентрической и линейно-слоистой (волокнистой) микроструктуры костной ткани, лишь немного затушеванной наложенным на краевую часть кости тонкодисперсным оксигидроксидным ожелезнением (рис. 9—11). Биоапатит в этом образце хорошо диагностируется в режимах как проходящего (плеохроизм), так и поляризованного (интерференционные окраски) света, отличаясь от обычного фтор-гидроксилапатита лишь пониженным преломлением, что, как известно, характерно для карбонат-апатитов.

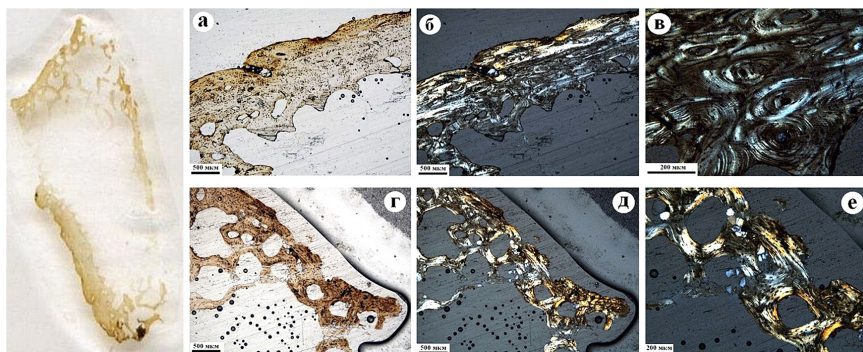


Рис. 9. Микростроение фрагмента черепа индивидуума 101-2 из погребения № 3 (ССМ-21). Шлиф в режимах проходящего (а, г) и поляризованного (б, в, д, е) света

Fig. 9. Microstructure of a skull fragment of an individual 101-2 from the burial № 3 (CCM-21). Thin section in transmitted (а, г) and polarized (б, в, д, е) light modes

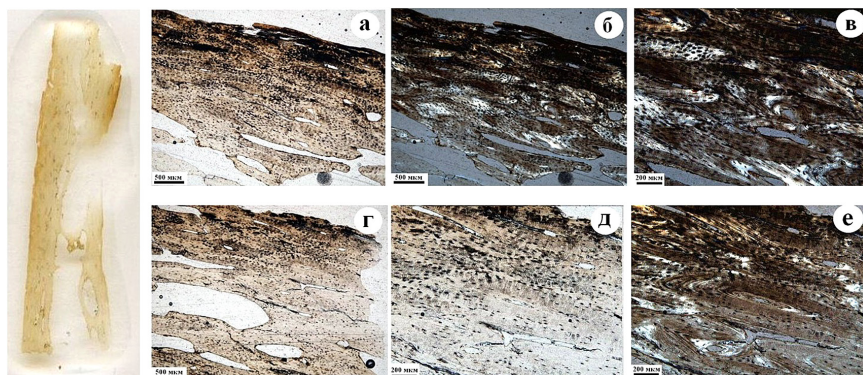


Рис. 10. Микростроение фрагмента лопатки индивидуума 101-2 из погребения № 3 (ССМ-22). Шлиф в режимах проходящего (а, г, д) и поляризованного (б, в, е) света

Fig. 10. Microstructure of a scapula fragment of an individual 101-2 from the burial № 3 (CCM-22). Thin section in transmitted (а, г, д) and polarized (б, в, е) light modes

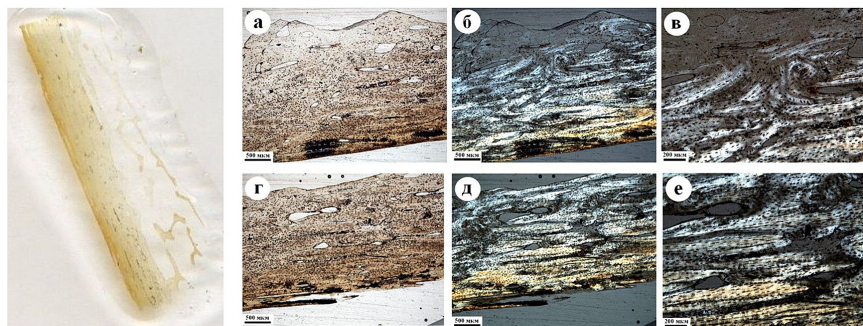


Рис. 11. Микростроение фрагмента бедра индивидуума 101-2 из погребения № 3 (ССМ-23). Шлиф в режимах проходящего (а, г) и поляризованного (б, в, д, е) света

Fig. 11. Microstructure of a thigh fragment of an individual 101-2 from the burial № 3 (ССМ-23). Thin section in transmitted (а, г) and polarized (б, в, д, е) light modes

Фрагмент черепа наиболее древнего индивидуума 101-1 обнаруживает признаки значительного выщелачивания, разрыхления и даже некоторой дезинтеграции кости при сохранении, однако, мотива слоистой и слоисто-концентрической структуры (рис. 12). Оптические свойства биоапатита в этом образце проявляются хуже, чем в выше рассмотренных образцах. Здесь наблюдаются признаки локальной коллофанизации биоапатита, т. е. признаки его аморфизации с потерей прозрачности и поляризационных свойств.

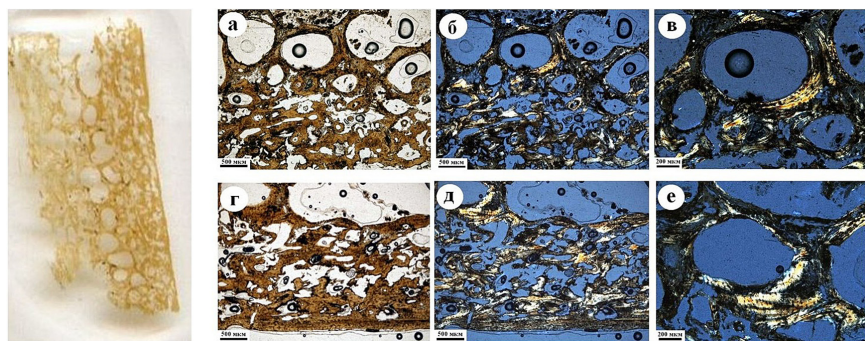


Рис. 12. Микростроение фрагмента черепа индивидуума 101-1 из погребения № 1 (ССМ-24). Шлиф в режимах проходящего (а, г) и поляризованного (б, в, д, е) света

Fig. 12. Microstructure of a skull fragment of an individual 101-1 from the burial № 1 (ССМ-24). Thin section in transmitted (а, г) and polarized (б, в, д, е) light modes

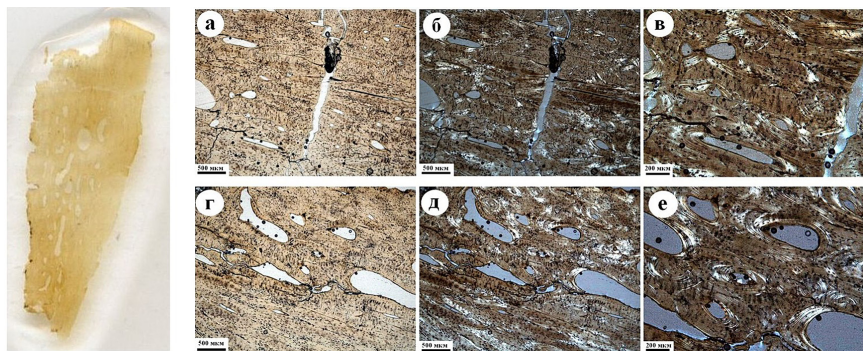


Рис. 13. Микростроение фрагмента черепа индивидуума 101-3 из погребения № 4 (ССМ-25). Шлиф в режимах проходящего (а, г) и поляризованного (б, в, д, е) света

Fig. 13. Microstructure of a skull fragment of an individual 101-3 from the burial № 4 (ССМ-25). Thin section in transmitted (а, г) and polarized (б, в, д, е) light modes

В обломке черепа индивидуума 101-3 из погребения № 4 сплошность кости сохранилась, но биоапатит в ней почти нацело подвергся коллофанизации, что видно по оптической непрозрачности в режиме поляризованного света (рис. 13). Первичное слоисто-концентрическое строение кости в этом случае наблюдается лишь как реликт на отдельных локальных участках. Важно подчеркнуть, что останки именно этого индивидуума были обнаружены в аллохтонном, т. е. в переотложенном залегании.

Таким образом, оптико-микроскопические исследования показали, что рассматриваемые костные образцы в разной степени претерпели эпигенетические изменения, выражающиеся в микровыщелачивании, механическом деформировании костной ткани и коллофанизации (структурной деградации) биоапатита. При этом обнаруживается, что обр. ССМ-24, отобранный из скелета 101-1 с наиболее древней радиоуглеродной датой, характеризуется наиболее сильными изменениями. Обр. ССМ-21, 22, 23, представляющие наиболее молодой скелет 101-2, напротив, в гораздо большей степени сохранили первичное микростроение. Обр. ССМ-25, отвечающий недатированному скелету 101-3, показывает промежуточную степень эпигенетического преобразования микроструктуры, что может говорить и о промежуточности его возраста. Кроме того, аномально проявленная в последнем образце коллофанизация биоапатита может быть следствием именно переотложения соответствующего скелета, возможно неоднократного.

Нанопористость

Как уже было отмечено выше, важнейшим генетическим свойством костного органоинерального композита является его нанопористость, не только тесно связанная с первичной биологической природой кости, но и отражающая характер и степень эпигенетического изменения костей при фоссилизации. Поры нанометровой размерности в костях, располагаясь в интерстициях кристаллитов биоапатита и на контактах кристаллитов с волокнами коллагена, первоначально варьируются по размеру в пределах $(30\text{—}50)\times(15\text{—}30)\times(2\text{—}10)$ нм. После отмирания организмов вследствие спонтанной деградации коллагена размер нанопор непрерывно и постепенно увеличивается вплоть до превращения системы нанопор в систему пор микрометрового размера.

В нашем случае нанометровая пористость анализировалась методом капиллярной конденсации азота [5], который позволяет определять общую поверхность пор, совокупный объем пор, средний их размер, общий объем и средний размер мезонанометровых (5—50 нм) и микронанометровых (< 5 нм) пор по отдельности. Полученные результаты обобщены на рис. 14.

Из приведенного графика следует, что в наименее измененных костях общий объем нанопор и их число прямо коррелируются между собой, согласованно возрастаая по мере увеличения степени фоссилизации костей примерно до суммарного объема нанопор в $45\text{ мм}^3/\text{г}$ и условного их числа $\lg N = 5.6$. При большей степени изменения костей (деградации коллагена) кривая зависимости между общим объемом пор и их размером выполаживается, указывая на то, что число нанопор начинает сильно отставать от общего их объема. Последнее можно объяснить тем, что на этом этапе эпигенетического изменения костей общий объем пор определяется уже не столько их числом, сколько быстро возрастающим индивидуальным их размером. Вот это и есть прямое следствие «выгорания» в ископаемых костях коллагена. В целом выявляющаяся зависимость близко аппроксимируется функцией $\lg N = V_0^2$, описывающей график квадратичной параболы.

Как и следовало ожидать, среди исследованных нами образцов наименьшей нанопористостью характеризуется кость современного человека. Ископаемые кости из разновозрастных погребений демонстрируют сначала отчетливый тренд совместного роста суммарного объема и числа нанопор (более молодые и слабоизмененные кости — область I на рис. 14). Затем по мере увеличения

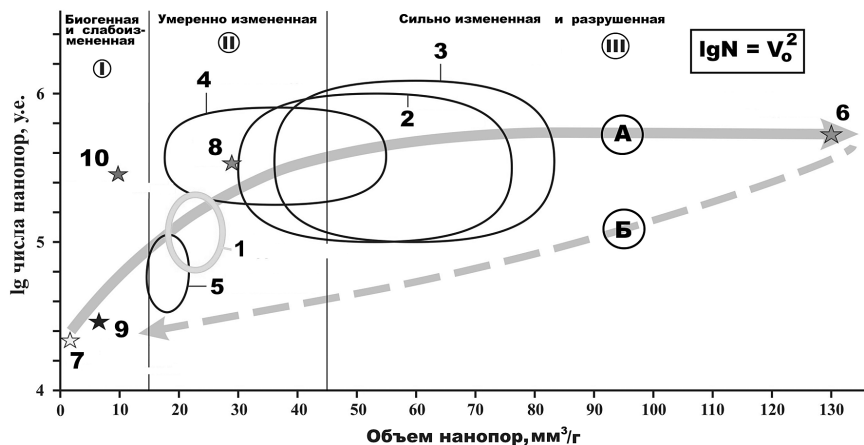


Рис. 14. Изменение нанопористости в костях из разновозрастных человеческих погребений в зависимости от степени фоссилизации костей. Поля: 1 — Усть-Полуйский археологический памятник, индивидуум 101-2 (ССМ-21, 22, 23); 2 — Северное Приангарье (погребения с возрастом от бронзового века до средневековья); 3 — Верховье Енисея, район могильников Нефтепровод-I (неолит-средневековье); 4 — Верховье Енисея, район могильников Нефтепровод-II (бронзовый век-средневековье); 5 — Верховье Енисея, район могильников Рябчиков ключ (железный век-средневековье). Точки: 6 — Усть-Полуйский археологический памятник, индивидуум 101-1 (ССМ-24); 7—10 — кости соответственно современного человека, средневекового тоболо-иртышского тюрка, неолитового байгарского человека, палеолитического усть-ишимского человека. Заливкой показаны тренды медленной (А) и скачкообразно-быстрой (Б) деградации нанопористости при фоссилизации костей

Fig. 14. Alteration of bone nanoporosity of heterochronous human burials, depending on the degree of bone fossilization. Fields: 1 — Ust-Poluy archaeological monument, an individual 101-2 (CCM-21, 22, 23); 2 — North Priangar'ye (burials dated from the Bronze Age to the Middle Ages); 3 — Upper Yenisei, burial district of Nefteprovod (Pipeline)-I (Neolithic, Middle Ages); 4 — Upper Yenisei, burial district of Nefteprovod (Pipeline)-II (Bronze Age-Middle Ages); 5 — Upper Yenisei, the burial district Rjabchikov spring (Iron Age — Middle Ages). Points: 6 — Ust-Poluy archaeological monument, an individual 101-1 (CCM-24); 7—10 — bones of modern human, medieval Tobolo-Irtysh Türk, Neolithic Baygara human, Paleolithic Ust-Ishim human, respectively. Filling shows trends of slow (A) and intermittent-fast (B) degradation of nanoporosity during fossilization of bones

возраста и степени эпигенетического изменения костей темп роста суммарного объема начинает заметно опережать темп возрастания числа нанопор (область II на рис. 14). Наконец в случае наиболее древних и эпигенетически измененных костей кривая корреляции размера нанопор с суммарным их объемом постепенно выполаживается (область III на рис. 14), что говорит о сильном торможении с последующим прекращением роста числа нанопор. Очевидно, что на этом этапе изменение костей переходит в стадию массовой колесценции (слияния) нанопор, когда суммарный их объем продолжает увеличиваться, а число их практически не увеличивается. Завершается рассматриваемый процесс скачкообразным переходом всей системы пор из нано- в микрометровую размерность с резким сокращением как суммарного объема нанопор, так и их размера (пунктирный тренд на рис. 14).

В рамках охарактеризованной закономерности образцы костного детрита из усть-полуйских погребений проявляют себя очень контрастно. Данные по наиболее молодым костям скелета 101-2 образуют компактное поле в области характеристик умеренно измененных костей, а данные по наиболее древней кости скелета 101-1 отскакивают далеко в область костей с сильно измененной, но еще не разрушенной нанопористостью. Таким образом, проведенные исследования подтверждают не только хронологическую неоднородность усть-полуйского костного материала, но и вполне согласуются с относительными различиями их радиоуглеродного возраста.

Химический состав

Валовый химический состав неизмененных костей определяется биоапатитом. Примеси в таких костях незначительны, находясь по содержанию на уровне микроэлементов (менее 0.1 мас. %). В ископаемых костях концентрация химических примесей возрастает на один-два порядка, иногда достигая 50 и даже более мас. %. Понятно, что такое обогащение ископаемого костного детрита примесями обусловлено механическим их загрязнением веществом вмещающих грунтов, что называется иллювированием. Анализ содержания и состава такого рода примесей представляет собой очень важную палеонтологическую и археологическую задачу.

Химический состав костей из погребений на территории Усть-Полуйского археологического памятника определялся рентгенофлуоресцентным методом с использованием калибровки по химическому составу чистого апатита. Из полученных данных (табл. 2)

Таблица 2

Химический (мас. %) и нормативно-минеральный (мол. %) составы образцов костного детрита из погребений на территории Усть-Полуйского археологического памятника

Table 2

Chemical (wt%) and normative-mineral (mol. %) compositions of bone detritus samples from burials on the territory of Ust-Poluy archaeological monument

Компоненты, нормативные минералы	CCM-21	CCM-22	CCM-23	CCM-24	CCM-25
SiO ₂	17.47	9.07	38.78	5.88	12.11
TiO ₂	0.26	0.15	0.38	0.15	0.17
ZrO ₂	Не обн.	Не обн.	0.02	Не обн.	Не обн.
Al ₂ O ₃	4.13	2.27	6.70	2.86	2.55
Cr ₂ O ₃	0.06	Не обн.	0.08	Не обн.	0.04
Fe ₂ O ₃	3.44	3.63	1.90	4.55	3.11
ZnO	0.06	0.08	0.03	0.15	0.07
MnO	0.27	0.36	0.35	0.90	0.93
MgO	0.92	Не обн.	0.83	Не обн.	Не обн.
CaO	41.61	48.70	26.37	46.53	47.33
SrO	0.07	0.08	0.03	0.05	0.09
Na ₂ O	0.84	0.73	0.88	0.71	0.75
K ₂ O	0.57	0.29	1.28	0.29	0.41
P ₂ O ₅	29.93	34.27	22.16	37.50	32.06
SO ₃	0.37	0.37	0.21	0.20	0.38
C _{орг}	13.46	11.84	8.25	10.79	12.62
Ca/P _{ат}	1.76	1.80	1.51	1.57	1.87
Биоапатит, мол. %	70.62	82.96	46.93	84.22	79.28
Иллювирированные примеси, мол. %, в том числе	29.38	17.04	53.07	15.78	20.71
Кварц	11.01	4.72	29.42	5.46	4.55
Альбит	9.30	9.01	8.98	5.53	8.78
Слюда	5.89	3.31	12.05	4.79	7.38
Хлорит	3.18	Не опр.	2.62	Не опр.	Не опр.

следует, что исследуемые кости существенно обогащены терригенным материалом, содержание которого варьируется в интервале от 15 до 53 мас. %. При этом содержание таких примесей не коррелируется с возрастом костей — минимальным обогащением как раз отличается фрагмент наиболее древнего скелета 101-1 (обр. ССМ-24). Скорее всего, причиной значительных различий степени загрязнения костей терригенным материалом служили разные условия захоронения. Это можно увидеть на примере образцов костей скелета 101-2. Минимально загрязненным в этом случае оказался фрагмент лопатки, промежуточно — фрагмент черепа, а максимально — фрагмент бедренной кости. Можно предполагать, что такая неоднородность иллювиирования была обусловлена разной степенью защищенности одеждой частей погребенного тела — наиболее плотной и прочной на уровне груди.

Пересчет данных о химическом составе на нормативно-минеральный состав приводит к следующему результату. В целом иллювиированные примеси в исследуемых костях рассчитываются на смесь кварца (SiO_2), альбита ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$), слюды ($\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$) и хлорита ($(\text{Mg,Fe})_5\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$). При этом пропорции между минералами изменяются с образованием двух трендов: кварц-альбит-слюдистого — с небольшой, но устойчивой по содержанию добавкой хлорита, и кварц-альбит-хлоритового — с устойчивой по содержанию добавкой гидрослюды (рис. 15). Первый тренд можно объяснить иллювиированием в кости преимущественно кварцевого вещества речных осадков (костный детрит из погребений на Усть-Полуе и из могильников в верховьях Енисея). Второй тренд отвечает более глинистому веществу элювиального происхождения (костный детрит из могильников в Северном Приангарье).

Усть-полуйские кости в рамках «речного» тренда выглядят наиболее однородными по составу терригенной примеси, что вполне корреспондируется с фактом их захоронения в хорошо промытых речных песках. Тем не менее, некоторые различия по рассматриваемому признаку усть-полуйских костей выявляются. Видно, например, что во фрагментах скелета более молодого индивидуума 101-2 загрязняющая примесь имеет менее глинистый состав, чем в обломках скелетов более древних индивидуумов 101-1 и 101-3.

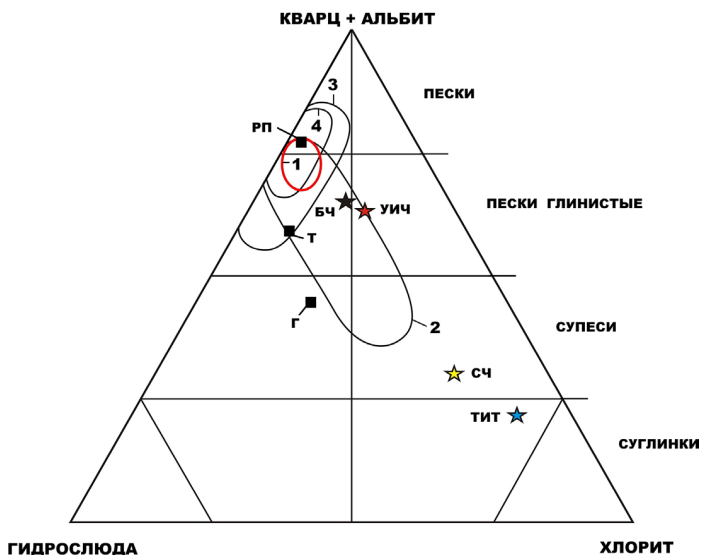


Рис. 15. Вариации нормативно-минерального состава иллювирированной терригенной примеси в человеческом костном детрите. Поля: 1 — Усть-Полуйский археологический памятник; 2 — Северное Приангарье; 3 — Верховье Енисея, район местонахождений Нефтепровод-I; 4 — Верховье Енисея, район местонахождений Нефтепровод-II и Рябчиков ключ. Звездочки: СЧ — современный человек; ТИТ — средневековый тоболо-иртышский тюрк; БЧ — байгарский человек; УИЧ — усть-ишимский человек. Средние составы терригенных осадков: РП — речные пески, Т — тиллиты, Г — песчано-глинистые отложения.

Fig. 15. Variations of normative-mineral composition of illuvium terrigenous impurities in human bone detritus. Fields: 1 — Ust-Poluy archaeological monument; 2 — North Priangar'ye; 3 — Upper Yenisei, the district of locations Nefteprovod (Pipeline)-I; 4 — Upper Yenisei, the district of locations Nefteprovod (Pipeline)-II and Rjabchikov spring. Stars: СЧ — modern human; ТИТ — medieval Tobolo-Irtysh Türk; БЧ — Baygara human; УИЧ — Ust-Ishim human. The average compositions of terrigenous sediments: РП — river sands, Т — tillites, Г — sand and clay deposits

Микроэлементы

Содержание микроэлементов в костном детрите является важнейшим источником информации не только о первичных свойствах костей, но и об условиях, геохимической направленности и интенсивности процесса их фоссилизации. При этом следует учитывать, что эпигенетическое обогащение ископаемых костей микроэлементами во многом обусловлено сложными и еще слабо изученными сорбционно-ионообменными процессами, происходящими вследствие воздействия на захороненные кости грунтовых вод.

В составе исследуемого нами костного детрита было выявлено 44 микроэлемента, в том числе 5 щелочных и щелочноземельных литофилов, 9 литофилов-гидролизатов, 14 лантаноидов, 12 халькосидерофилов, 4 анионообразующих полуметаллов (табл. 3). Из этих элементов лишь 16 % являются эссенциальными, т. е. жизненно-необходимыми (V, Mo, Cu, Zn, Ni, Co, Cr). Остальные микроэлементы — ксенобиотные, т. е. эпигенетические, появившиеся в костях в ходе фоссилизации. Общее содержание микроэлементов варьируется в пределах от 1200 до 3600 г/т. Групповые содержания во всех образцах однообразно возрастают в направлении лантаноиды < литофилы-гидролизаты < литофилы щелочные и щелочноземельные < халькосидерофилы < полуметаллы. Нормирование концентраций микроэлементов осуществлялось на средние их содержания (кларки), во-первых, в терригенных (песчано-глинистых) осадочных породах (оценка влияния вмещающих грунтов) — по А. П. Виноградову, а во-вторых, в наземных организмах (оценка степени эпигенетического обогащения костей в ходе фоссилизации) — по В. В. Ковальскому.

Таблица 3

Содержание микроэлементов, г/т

Table 3

Microelement content, g/t (ppm)

Элементы	ССМ-21	ССМ-22	ССМ-23	ССМ-24	ССМ-25
<i>Литофилы щелочные и известково-щелочные</i>					
Li	0.752	0.962	1.25	0.67	0.559
Rb	1.01	0.29	2.386	1.408	1.624
Sr	275.329	316.935	201.012	254.547	314.283
Cs	0.08	0.019	0.182	0.098	0.139
Ba	113.609	97.054	75.512	55.497	302.99
Сумма	390.78	415.26	280.342	312.22	619.595
<i>Литофилы-гидролизаты</i>					
Ti	17.852	12.341	36.154	40.529	48.725

V	9.691	8.488	14.319	35.832	23.59
Ga	0.54	0.476	0.767	0.79	0.745
Zr	1.603	2.405	7.972	3.357	29.665
Hf	0.054	0.075	0.299	0.098	0.698
Y	0.551	1.425	1.188	4.293	5.396
Nb	0.029	0.03	0.089	0.211	0.325
Th	0.262	0.166	0.45	0.406	0.579
U	0.081	0.119	0.104	0.785	4.814
Сумма	30.663	25.525	61.342	86.301	114.537
<i>Лантаноиды</i>					
La	1.053	1.632	2.246	7.294	5.059
Ce	2.199	2.458	4.684	15.249	10.752
Pr	0.253	0.351	0.57	1.716	1.319
Nd	0.985	1.498	2.255	7.022	5.785
Sm	0.194	0.323	0.443	1.352	1.256
Eu	0.043	0.08	0.104	0.317	0.303
Gd	0.181	0.362	0.384	1.290	1.336
Tb	0.026	0.051	0.055	0.171	0.185
Dy	0.153	0.288	0.326	0.945	1.126
Ho	0.029	0.06	0.064	0.19	0.239
Er	0.088	0.2	0.185	0.513	0.724
Tm	0.012	0.025	0.025	0.065	0.105
Yb	0.075	0.176	0.158	0.372	0.683
Lu	0.012	0.026	0.024	0.056	0.117
Сумма	5.303	7.53	11.523	36.552	28.989
<i>Халькогенофилы</i>					
Cr	1.004	0.492	1.833	4.054	3.742
Mn	560.141	682.649	1119.809	2565.774	1629.092
Co	1.314	1.47	2.455	4.581	5.115
Ni	7.844	9.582	10.05	15.275	30.034
Cu	5.387	6.903	13.11	12.286	19.564
Zn	202.214	209.878	146.936	494.586	217.584
Mo	0.344	0.33	0.207	0.312	0.196
Ag	0.025	0.077	0.08	0.166	0.067
Cd	0.239	0.272	0.063	1.574	0.656
Sn	0.207	0.207	0.159	0.138	0.626
W	0.185	0.284	0.305	0.354	0.425
Pb	3.822	7.311	3.831	2.509	5.914
Сумма	782.726	919.455	1298.838	3101.609	1913.015
<i>Полуметаллы</i>					
B	1.25	0.54	0.95	4.80	5.38
Bi	0.01	Не обн.	0.064	0.01	0.043
As	1.263	1.511	1.308	1.142	6.589
Sb	0.268	0.374	0.247	0.528	0.362
Сумма	2.791	2.425	2.569	6.48	12.374
Общее содержание	1212.263	1580.073	1657.614	3543.143	2688.51

Анализ кларков концентрации — КК (отношений концентрации элемента в образце к соответствующему кларку этого же элемента) показывает (рис. 16—18), что степень эпигенетического обогащения исследуемых костей в ряду химических групп микроэлементов увеличивается в следующей последовательности: полуметаллы < литофилы щелочные и щелочноземельные < литофилы-гидролизаты << лантаноиды. Максимально избыточными являются Sr, Ba, U, Y и лантаноиды. Такой тренд в направлении от относительно подвижных в экзогенных обстановках элементов к инертным, легко осаждаемым на большинстве геохимических барьеров только подчеркивает эпигенетическую природу обогащения микроэлементами ископаемого костного детрита.

Сопоставление костей разного возраста показывает, что более древние образцы (CCM-24 и 25) контрастно отличаются от бо-

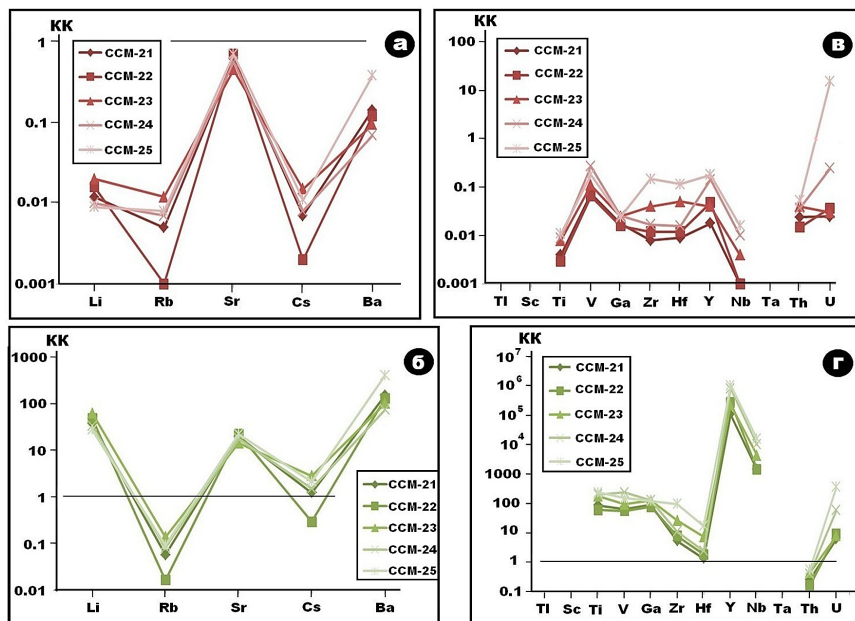


Рис. 16. Кларки концентрации микроэлементов-литофилов в костном детрите из человеческих погребений на территории Усть-Полуйского археологического памятника: а, в — относительно терригенных пород; б, г — относительно наземных организмов

Fig. 16. Concentration clarkes of lithophile microelements in the bone detritus from the human burials on the territory of Ust-Poluy archaeological monument: а, в — relatively to terrigenous rocks; б, г — relatively to terrestrial organisms

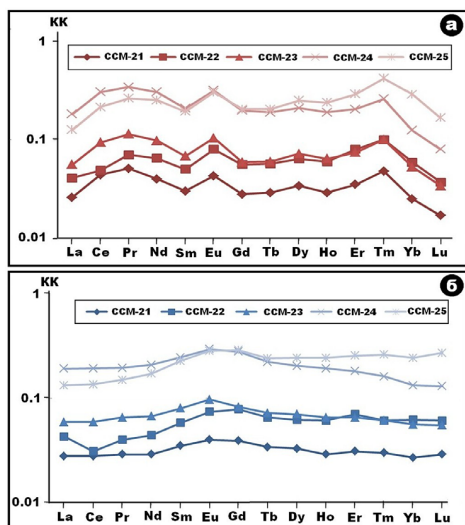


Рис. 17. Кларки концентрации лантаноидов в костном детрите из человеческих погребений на территории Усть-Полуйского археологического памятника: а — относительно терригенных пород; б — относительно протерозойских австралийских сланцев (международный стандарт осадочных пород PAAS)

Fig. 17. Concentration clarkes of lanthanides in the bone detritus from the human burials on the territory of Ust-Poluy archaeological monument: а — relatively to terrigenous rocks; б — relatively to Australian Proterozoic shales (international standard of sediment rocks PAAS)

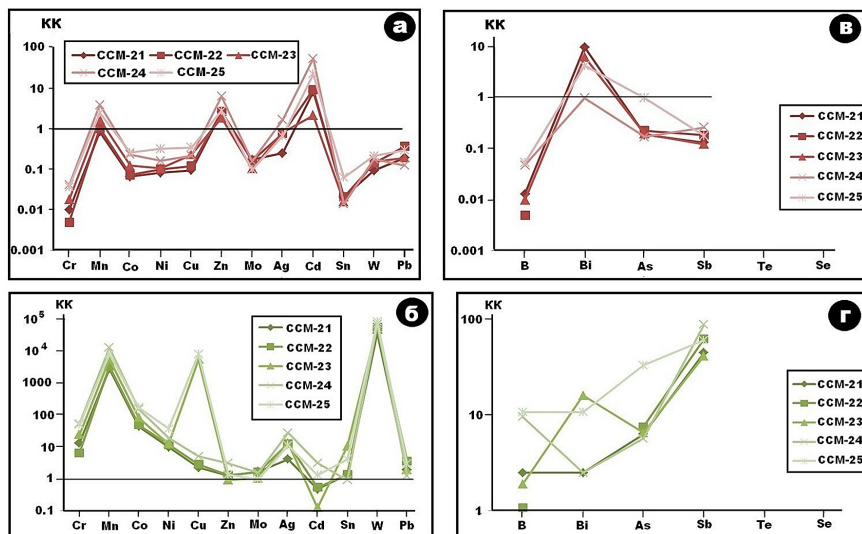


Рис. 18. Кларки концентрации сидерофильных (а, б) и полуметаллов (в, г) в костном детрите из человеческих погребений на территории Усть-Полуйского археологического памятника: а, в — относительно терригенных пород; б, г — относительно наземных организмов

Fig. 18. Concentration clarkes of siderophile and chalcophile elements (а, б) and semimetals (в, г) in the bone detritus from the human burials on the territory of Ust-Poluy archaeological monument: а, в — relatively to terrigenous rocks; б, г — relatively to terrestrial organisms

лее молодых (ССМ-21, 22, 23) гораздо большей степенью обогащения микроэлементами, особенно теми, которые достигают максимальной избыточности. Среди последних выделяются Ba, Cu, Ag, W, As, U, Y, лантаноиды. На графике генерального тренда (рис. 19) видно, что костные фрагменты наиболее молодого скелета 101-2 характеризуются минимальной суммарной концентрацией микроэлементов, а обломок черепа наиболее древнего скелета 101-1, напротив, максимально обогащен микроэлементами. Образец скелета 101-3 (ССМ-25) показывает промежуточную концентрацию, но более близкую к древнему скелету, нежели к более молодому.

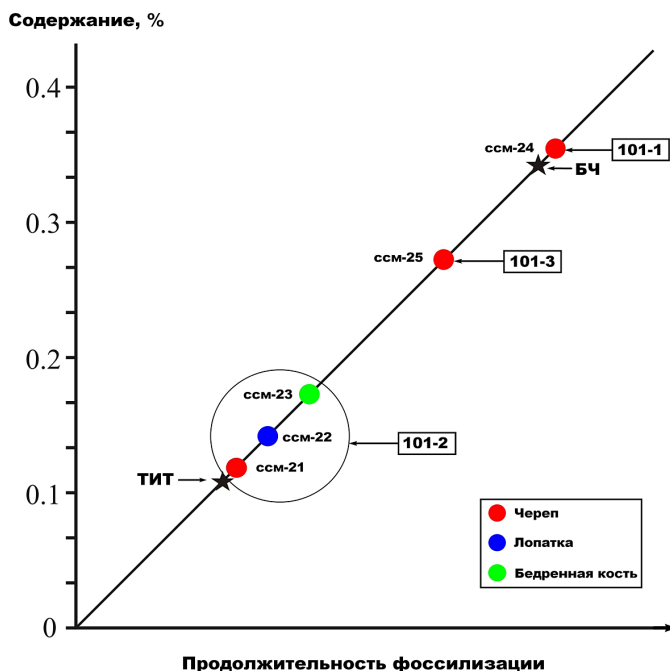


Рис. 19. Хронологический тренд эпигенетического обогащения микроэлементами ископаемых костей из погребений на территории Усть-Полуйского археологического памятника. ТИТ, БЧ — суммарная концентрация микроэлементов в костном детрите соответственно средневекового тоболо-иртышского тюрка и неолитического байгарского человека

Fig. 19. Chronological trend of microelement epigenetic enrichment of fossil bones from burials on the territory of Ust-Poluy archaeological monument. ТИТ, БЧ — total microelement concentration of bone detritus of medieval Tobolo-Irtysh Türk and Neolithic Baygara human, respectively

Обращает также на себя внимание расхождения в концентрации микроэлементов анатомически разных фрагментов скелета 101-2, а именно тот факт, что суммарная концентрация микроэлементов последовательно возрастает в направлении от фрагмента черепа к обломку лопатки и далее к фрагменту бедра. Очевидно, что это могло быть объяснено не только выше высказанным предположением о разной защищенности одеждой частей погребенного тела, но и различной устойчивостью костной ткани к поглощению микроэлементов из внешней среды.

Наконец, следует обратить внимание и на тот факт, что все усть-полуйские образцы по суммарной концентрации эпигенетических микроэлементов превосходят кость средневекового тоболо-иртышского тюрка, что подчеркивает большую древность костного детрита в погребениях на Усть-Полуе.

Биоапатит

Как известно, минеральная компонента в костном органоминеральном композите представлена карбонат-апатитом. Последний в отличие от фтор-хлор-гидроксилапатитов содержит структурную примесь углерода (рис. 20), замещающего ионы фосфора (карбонат-апатит В-типа) или гидроксильные группы (карбонат-апатит А-типа).

Фазовый состав биоминеральной компоненты в исследуемых костных останках определялся рентгендифрактометрическим и ИК-спектроскопическим методами. На полученных рентгенограммах зарегистрированы практически все важнейшие отражения, отвечающие апатиту, но в большинстве своем сильно уширенные, (нм, в скобках индексы соответствующих плоскостей): 0.3410—0.3443 [002]; 0.2824 [121]; 0.2803—0.2812 [121]; 0.2708—0.2720 [300]; 2.616—2.677 [202]; 0.2249—0.2277 [310]; 0.1936—0.1947 [222]; 0.1837—0.1847 [123]; 0.1719—0.1725 [004]. Очевидно, что наблюдающееся уширение дифрактометрических пиков отражает существенное кристаллическое несовершенство костного биоапатита. Это особенно наглядно демонстрирует участок рентгенограммы в области 30—35° углов 2 θ , где реализуются два основных отражения — от (211) и (300). Оба пика характеризуются сильным уширением и расщеплением (рис. 21). Степень уширения пиков при этом несколько колеблется, возрастая в направлении от более молодых образцов (ССМ-21, 22, 23) к более древним (ССМ-24, 25), что можно объяснить увеличивающейся со временем степенью эпигенетического изменения костей.

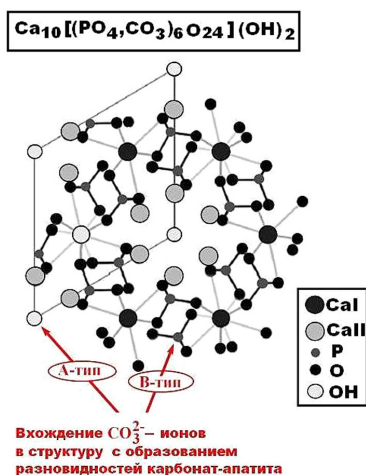


Рис. 20. Принципиальная схема атомной структуры минералов группы апатита
Fig. 20. Principle scheme of the atomic structure of apatite group minerals

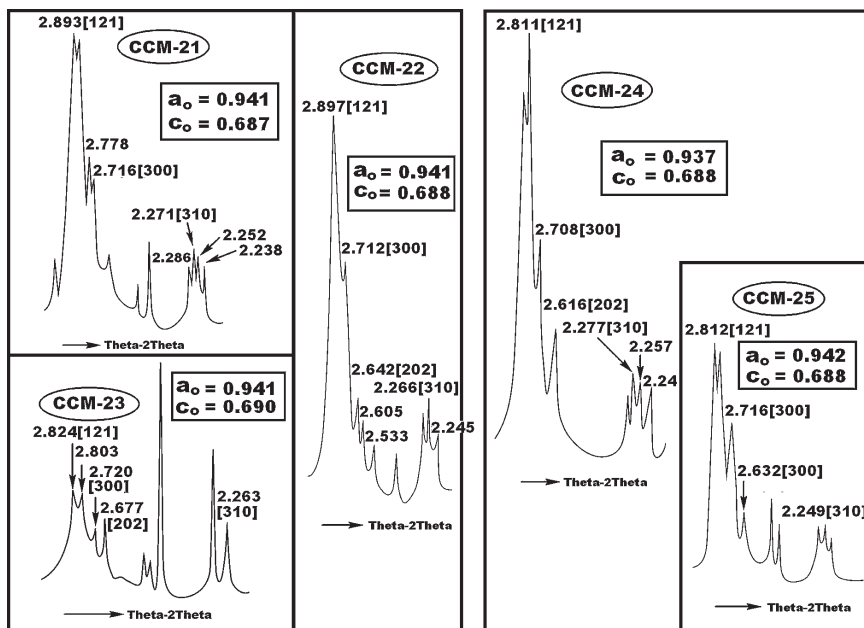


Рис. 21. Характеристические участки рентгеновских дифрактограмм, полученных от образцов костного детрита из погребений на территории Усть-Полуйского археологического памятника. В прямоугольных рамках приведены параметры элементарной ячейки в нм

Fig. 21. The characteristic X-ray diffraction patterns of bone detritus samples from burials on the territory of Ust-Poluy archaeological monument. The unit cell parameters are given in nm (in rectangular frames)

Рассчитанные на основе рентгеновских данных параметры элементарной ячейки биоапатита в усть-полуйских костях составили (нм): $a_0 = 0.937—0.942$; $c_0 = 0.687—0.690$. Этот результат вполне отвечает костному карбонат-апатиту В-типа и в принципе хорошо согласуется со статистической базой рентгеновских данных по биоапатиту млекопитающих (рис. 22). Тем не менее, полученный по усть-полуйским костям интервал колебаний оказался на 30—35 % уже аналогичного интервала, характеризующего биоапатит в костном детрите неоплейстоценовой мамонтовой фауны в Западной Сибири, что говорит о лучшей сохранности биоапатита в исследуемых костях.

В спектрах ИК-поглощения, полученных от усть-полуйских костей, наблюдается весь набор линий валентных и деформаци-

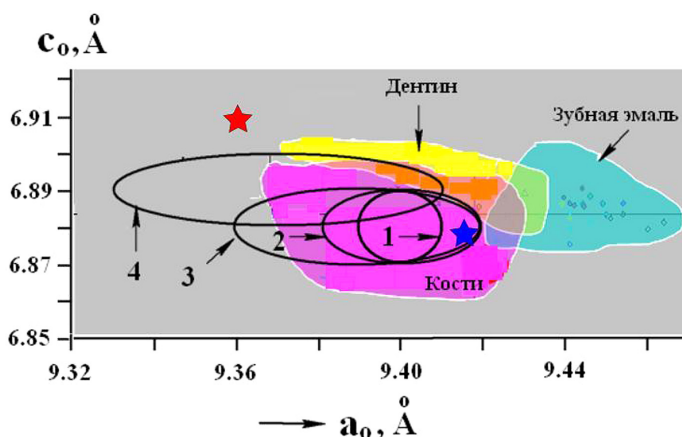


Рис. 22. Вариации параметров э. я. биоапатита млекопитающих. 1—4 — костный детрит соответственно из могильников в Северном Приангарье; на территории Усть-Полуйского археологического памятника и в районе местонахождений Нефтепровод-1 в верховьях Енисея; в районе местонахождений Нефтепровод-2 в верховьях Енисея; в районе местонахождений Рябчиков ключ в верховьях Енисея (4). Звездочки — костные останки усть-ишимского человека (красная) и тоболо-иртышского тюрка (синяя)

Fig. 22. Variations of bioapatite unit cell parameters of mammals. 1—4 — bone detritus from burials in North Priangar'ye, respectively; on the territory of Ust-Poluy archaeological monument and in the district of Nefteprovod (Pipeline)-I in the upper reaches of the Yenisei; in the district of Nefteprovod (Pipeline)-II in the upper reaches of the Yenisei; the district of locations Rjabchikov spring in the upper reaches of the Yenisei (4), Stars — bone remains of Ust-Ishim human (red star) and the Tobolo-Irtysh Türk (blue star)

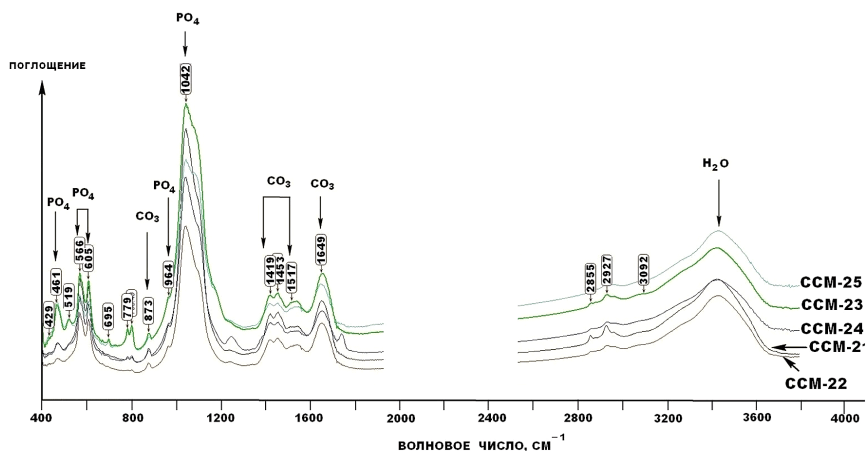


Рис. 23. Спектры ИК-поглощения в образцах костного детрита из человеческих погребений на территории Усть-Полуйского археологического памятника

Fig. 23. IR-absorption spectra of the bone detritus samples of human burials on the territory of Ust-Poluy archaeological monument

онных колебаний PO_4 -тетраэдров и замещающих эти тетраэдры CO_3 -групп (рис. 23). Кроме того, в спектрах проявилась довольно интенсивная линия валентных колебаний H_2O . Показательно отсутствие в спектрах линии при 1550 см^{-1} , которую объясняют поглощением на CO_3 -группах, находящихся в структурной позиции гидроксила-иона.

Таким образом, спектроскопические данные, как и данные рентгеновской дифрактометрии, свидетельствуют о том, что в исследуемых образцах костей мы имеем дело с исключительно карбонат-апатитом В-типа.

Степень замещения в структуре биоапатита исследуемых костей фосфора на углерод можно оценить по величине так называемого апатитового модуля — $\text{Ca}/\text{P}_{\text{ат}}$ (табл. 2). Расчет показывает, что значения этого модуля для усть-полуйских костей лежат в пределах 1.6—1.9 (рис. 24), что считается признаком первичного или слабо измененного биоапатита [77, 78]. При этом разброс значений модуля не увязывается внутри изученной нами коллекции с различиями в возрасте костей. Эмпирическая формула биоапатита в усть-полуйских костях: $\text{Ca}_{10}[(\text{P}_{5.34-5.67}\text{C}_{0.33-0.66})_6\text{O}_{24}](\text{OH})_{1.34-1.67}$. Из приведенной формулы следует, что изоморфное замещение фосфора углеродом в исследованном биоапатите варьируется в пределах

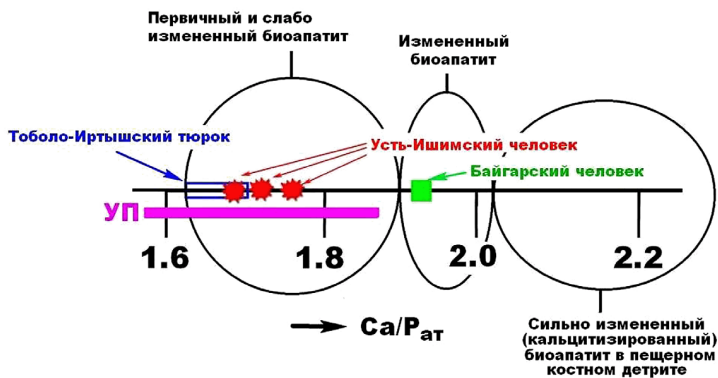


Рис. 24. Вариации значений апатитового модуля в биоапатите костного детрита людей и неоплейстоценовых животных. УП — интервал значений, отвечающих усть-полуйским костям

Fig. 24. Variations of the apatite module values in bone detritus bioapatite of human and Neopleistocene animals. УП — range corresponding to the Ust-Poluy bones

от 5.5 до 11 %, явно прогрессируя в направлении от более молодых костей к более древним.

Коллаген

Важнейшим источником генетической информации в ископаемых костях выступает костный коллаген. В настоящее время у палеонтологов и археологов практически единственным методом оценки содержания и степени деградации органического вещества в костном детрите является термический анализ, в ходе которого костное липидо-белковое вещество выгорает в интервале 150—500 °C с образованием на кривой нагревания двух экзотермических экстремумов [24]. Последнее объясняют термическим окислением в два этапа: низкотемпературный (150—350 °C) — «углеводно-липидный» и высокотемпературный (200—400 °C) — «белково-аминокислотный». Причина двухэтапности термического окисления костного органического вещества состоит в том, что относительно низкомолекулярные липидо-углеводные соединения из-за меньшей химической устойчивости окисляются значительно быстрее, чем белки, в составе которых преобладают длинные аминокислоты.

Результаты термического анализа усть-полуйских костей вполне подтверждают упомянутую выше последовательность выгора-

ния коллагена. На кривых их нагревания в интервале 200—500 °C регистрируются два экзотермических экстремума с максимумами при 290—330 °C и 370—420 °C (рис. 25). При этом с переходом от более молодых костей (ССМ-21, 22, 23) к более древним (ССМ-24, 25) пики на кривых нагревания несколько смещаются в низкотемпературную область и становятся менее контрастно разделенными (появляется промежуточный экстремум с максимумом при 330—340 °C). Таким образом, уже термический анализ выявляет большую степень деградации коллагена в наиболее древних усть-полуйских костях. Обращает на себя внимание практически неизменяющаяся величина потери массы, что говорит о близком содержании органического вещества в исследуемых образцах.

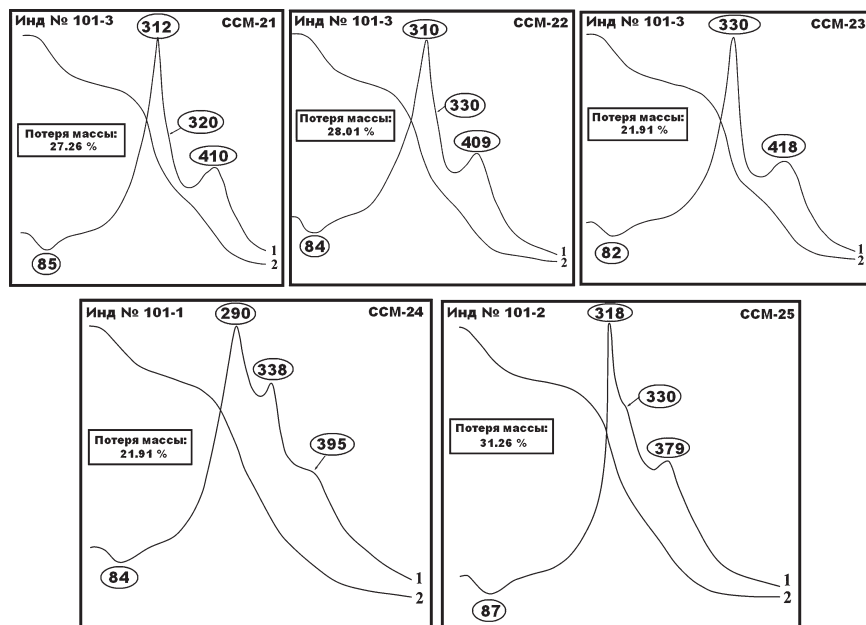


Рис. 25. Результаты термического анализа костного детрита из человеческих погребений на территории Усть-Полуйского археологического памятника: 1 — кривые нагревания, 2 — кривая потери массы. В рамках приведены данные о потере массы при нагревании образцов до 500 °C

Fig. 25. The results of bone detritus thermal analysis of human burials on the territory of Ust-Poluy archaeological monument: 1 — heating curves, 2 — mass loss curve. The data of weight loss upon heating the samples to 500 °C is given in rectangular frames

Химическим критерием присутствия органического вещества в ископаемых костях является содержание так называемого $C_{\text{орг}}$. Известно, что в живых костях содержание $C_{\text{орг}}$ составляет 25—30 мас. %, а в плейстоцен-голоценовом костном детрите варьируется в пределах 3—15 мас. %, неуклонно сокращаясь с ростом возраста костей из-за непрерывно прогрессирующей деградации коллагена. В нашем случае (табл. 2) содержание $C_{\text{орг}}$ в костных образцах изменяется в пределах от 13.5 до 8.25 мас. %, что в целом совпадает с данными по костному детриту голоценового возраста. При этом содержание $C_{\text{орг}}$ в усть-полуйских костях почти не коррелируется с их возрастом. Полученное минимальное содержание $C_{\text{орг}}$ в обр. ССМ-23 обусловлено не фактором возраста, а максимальным обогащением именно этого образца терригенной примесью.

Непосредственное выделение коллагена из костей было осуществлено методом осторожной химической деминерализации. Полученные нерастворимые фракции имеют спутано-волокнистое строение и варьируются по окраске от светло-бурых в более молодых костях скелета 101-2 до темно-бурой в кости скелета 101-3 и еще более темной в кости наиболее древнего скелета 101-1 (рис. 26, 27). Такое изменение окраски коллагена — от светлой до темной — объясняется ее зависимостью от степени окисления костных белков в ископаемых костях по мере их фоссилизации. Тем не менее, атомное отношение C/N в коллагене усть-полуйских костей колеблется в узких пределах 3.4—3.6, указывая на вполне приемлемую для исследований степень его химического изменения.

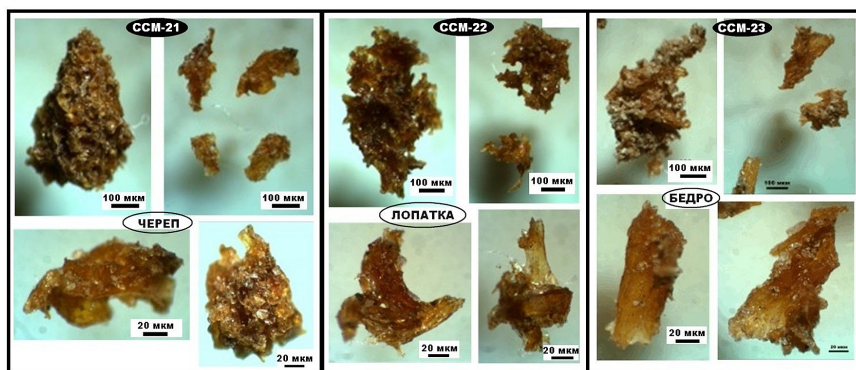


Рис. 26. Внешний вид коллагена из костных фрагментов скелета 101-2

Fig. 26. Appearance of collagen from bone fragments of the skeleton 101-2

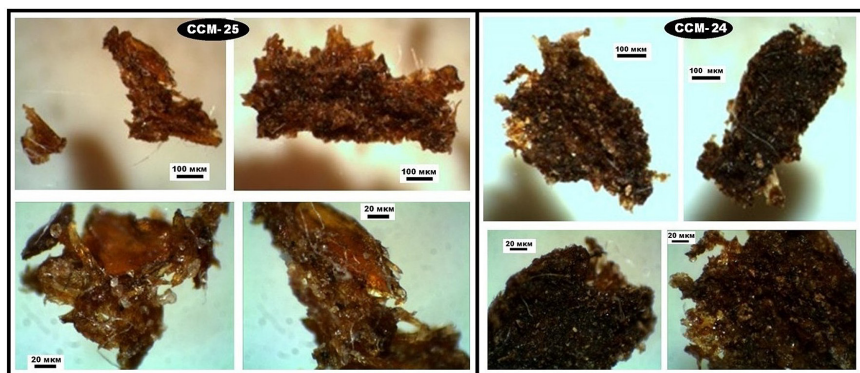


Рис. 27. Внешний вид коллагена из костных фрагментов скелетов 101-1 и 101-3

Fig. 27. Appearance of collagen from bone fragments of the skeletons 101-1 and 101-3

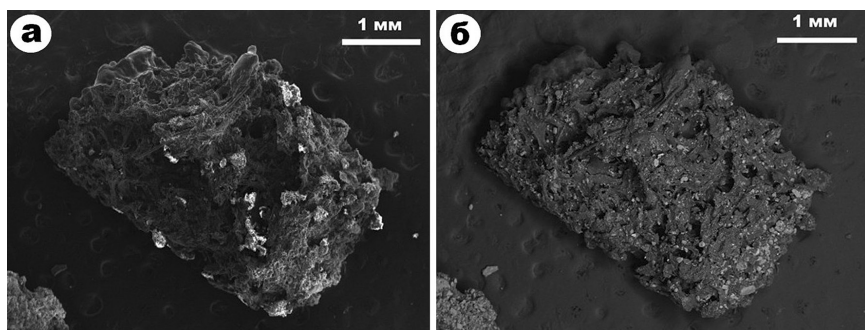


Рис. 28. СЭМ-изображения частицы коллагена из обр. ССМ-21 в режимах вторичных (а) и упруго-отраженных (б, светлое — зерна терригенных минералов) электронов

Fig. 28. SEM images of the collagen particle from sample CCM-21 in secondary (a) and back-scattered (b, light — grains of terrigenous minerals) electron modes

Данные сканирующей электронной микроскопии подтверждают вывод о хорошей сохранности первичной микроструктуры коллагена (рис. 28—32). По содержанию химических примесей коллаген в костях разного возраста существенно различается. Так в составе коллагена образцов ССМ-21—ССМ-23 установлены (мас. %): SiO_2 0—1.46; Al_2O_3 0—0.27; Fe_2O_3 0—0.26; SO_3 0.66—1.07. В коллагене наиболее древнего образца — ССМ-24 содержание примесей ока-

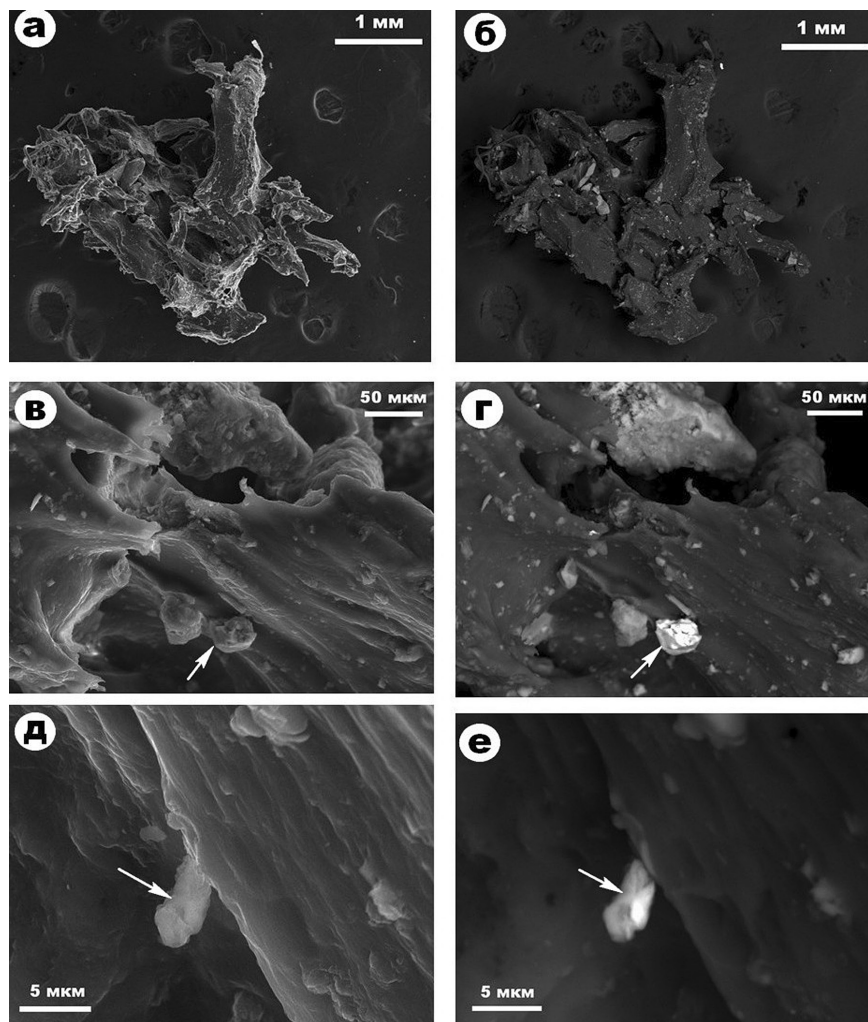


Рис. 29. СЭМ-изображения частицы коллагена из обр. ССМ-22 в режимах вторичных (а, в, д) и упруго-отраженных (б, г, е; светлое — зерна терригенных минералов) электронов. Стрелками отмечены частицы самородно-металлических фаз

Fig. 29. SEM images of the collagen particle from sample CCM-22 in secondary (a, в, д) and back-scattered (б, г, е; light — grains of terrigenous minerals) electron modes. Arrows indicate particles of native-metallic phases

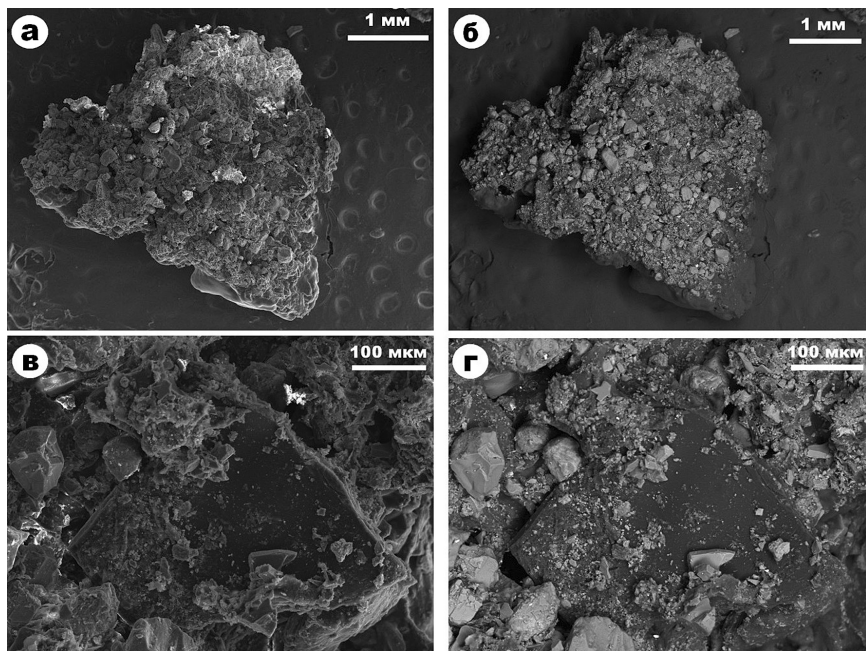


Рис. 30. СЭМ-изображения частицы коллагена из обр. ССМ-23 в режимах вторичных (а, в) и упруго-отраженных (б, г; светлое — зерна терригенных минералов) электронов

Fig. 30. SEM images of the collagen particle from sample CCM-23 in secondary (a, в) and back-scattered (б, г, light — grains of terrigenous minerals) electron modes

залось в 2—6 раз выше (мас. %): SiO_2 3.58—3.60; Al_2O_3 0.88—0.97; Fe_2O_3 0.91—0.95; SO_3 1.19—1.65. Кроме обычных волокон, в коллагене из наиболее древней кости мы обнаружили странные решёточно-цилиндрический формы, скорее всего, первично-биогенного происхождения (рис. 32), диагностика которых остается пока незавершенной. Практически постоянной примесью в коллагене выступают зерна терригенных минералов — кварца, плагиоклаза, ортоклаза, рутила, присутствие которых, очевидно, обусловлено выше упомянутым загрязнением костей веществом вмещающих грунтов. Как видно на рис. 30, максимальная степень такого загрязнения достигнута именно в обр. ССМ-23, аномальность которого в этом отношении отмечалась выше. Кроме того, в коллагене усть-полуйских костей выявлены единичные зерна мона-

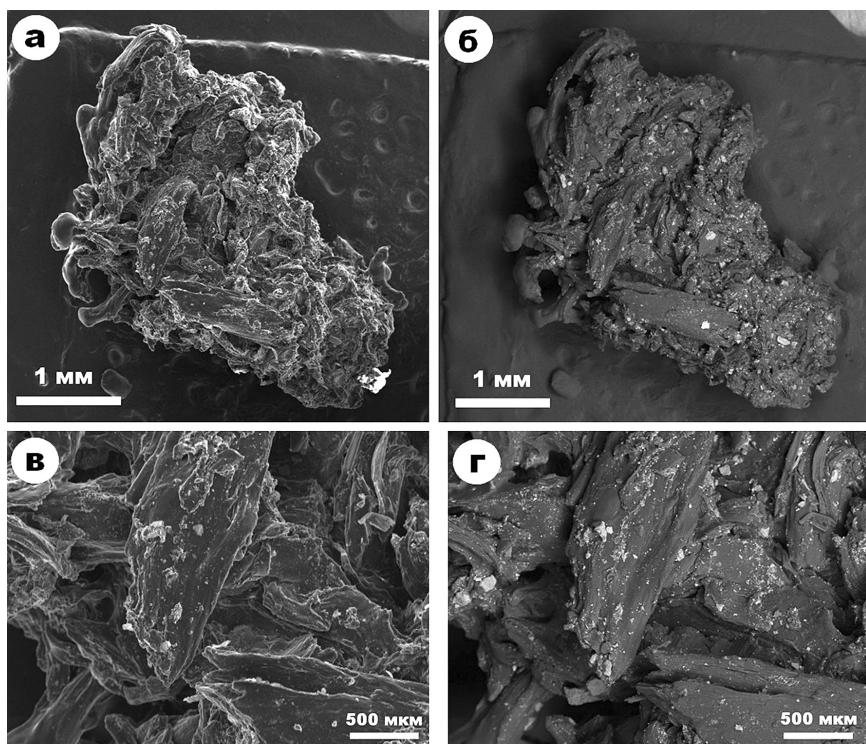


Рис. 31. СЭМ-изображения частицы коллагена из обр. ССМ-25 в режимах вторичных (а, в) и упруго-отраженных (б, г; светлое — зерна терригенных минералов) электронов

Fig. 31. SEM images of the collagen particle from sample CCM-25 in secondary (a, в) and back-scattered (б, г, light — grains of terrigenous minerals) electron modes

цита (ССМ-24) среднего состава $(\text{Ce}_{0.44}\text{La}_{0.25}\text{Nd}_{0.19}\text{Pr}_{0.05}\text{Th}_{0.01}\text{Ca}_{0.02})_{0.96}[(\text{P}_{0.96}\text{S}_{0.04})\text{O}_4]$, магнетита состава $(\text{Fe}_{0.64}\text{Mg}_{0.34}\text{Mn}_{0.02})(\text{Fe}_{1.95}\text{Al}_{0.05})_2\text{O}_4$, а также частицы самородного железа и меди (рис. 29). Последние могут свидетельствовать о каких-то прижизненных патогенных нарушениях обмена веществ [11].

Важнейшим источником химико-генетической информации о костном коллагене является его аминокислотный состав. Для извлечения аминокислот исследуемые образцы подвергались гидролизу в 6М HCl в течение 12 ч при 105 °С. К гидролизату добавлялся внутренний стандарт — L-норвалин. Полученные растворы

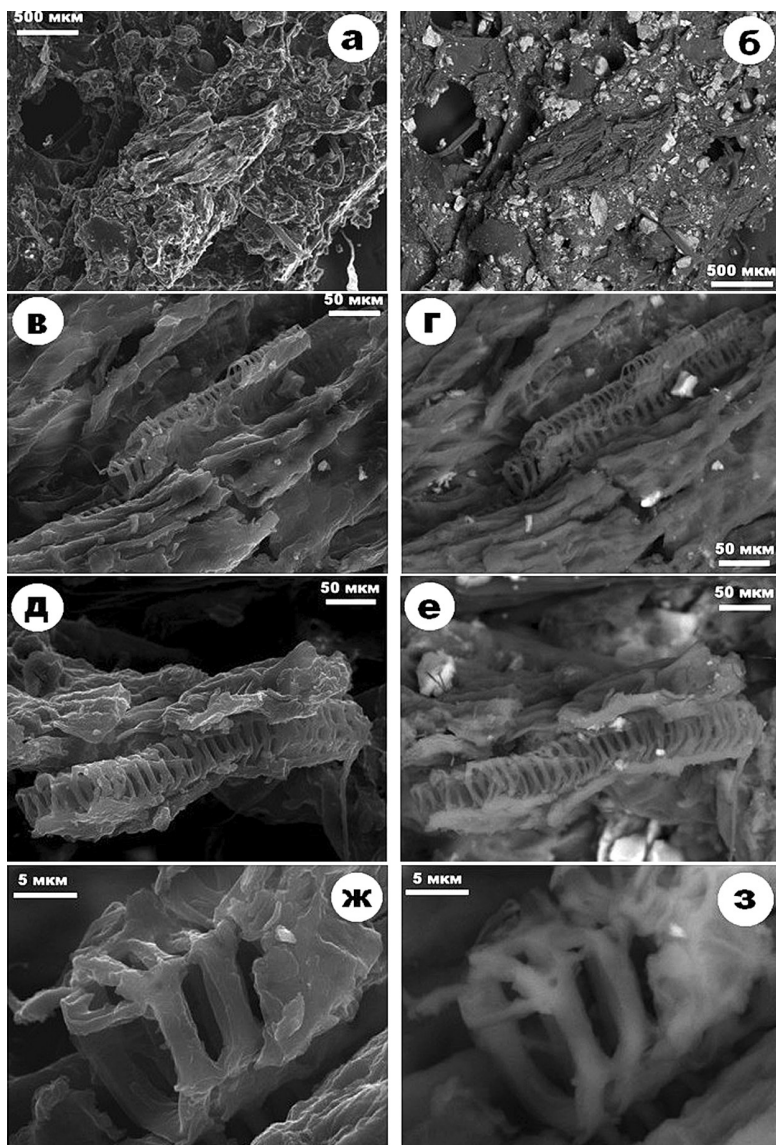


Рис. 32. СЭМ-изображения частицы коллагена из обр. ССМ-24 в режимах вторичных (а, в, д, ж) и упруго-отраженных (б, г, е, з; светлое — зерна терригенных минералов) электронов

Fig. 32. SEM images of the collagen particle from sample CCM-24 in secondary (a, в, д, ж) and back-scattered (б, г, е, з; light — grains of terrigenous minerals) electron modes

отфильтровывались на стеклянных фильтрах и потом растворенное вещество отгонялось под вакуумом на роторном испарителе при температуре 45 °С. После этого осадок перерастворялся в 0.05М HCl. Новый раствор очищался от солей и органических соединений на колонке, заполненной сорбентом-катионообменником Dowex 50W X8. Для удаления металлов и органических соединений смолу промывали 25 мл 0.01М HCl. Элюирование аминокислот осуществлялось 25 мл 2.5М NH₄OH. Полученный раствор вновь отгонялся на роторном испарителе при температуре 45 °С. Высушенные образцы перерастворялись в 4 мл 0.1М HCl, замораживались и высушивались. Затем они этерифицировались пентафторпропионовым (PFP) ангидридом. Реакции этерификации проводили при температуре 110 °С. Полученные N-PFP изопропиловые эфиры аминокислот растворяли в дихлорметане и переносили в виалы для хроматографии. Все используемые реагенты имели высокую степень чистоты (фирмы Aldrich и Fluka). Для анализов использовалась только бидистиллированная вода. Предварительно стеклянная посуда прогревалась в течение 2 часов при температуре 500 °С для того, чтобы удалить возможное органическое загрязнение.

Определение аминокислот производилось на газовом хроматографе GC-17A с пламенно-ионизационным детектором. Для разделения D- и L-энантиомеров полученных эфиров аминокислот использовалась капиллярная колонка Chirasil-L-Val длиной 25 м и внутренним диаметром 0.25 мм. В качестве газа-носителя применялся гелий. Подбор условий анализа осуществляли экспериментально. Температура испарителя составляла 250 °С, температура пламенно-ионизационного детектора — 275 °С. Анализ проводился при следующих условиях программирования температуры термостата колонок: 4 мин в изотермическом режиме при температуре 90 °С, затем подъем температуры до 210 °С со скоростью 2 °С/мин. Время анализа — 70 минут. Обработка и запись хроматограмм осуществлялись с использованием программы GC Solution. Следует отметить, что примененная нами методика не позволяет определять аргинин, гистидин, цистеин и триптофан, поскольку для их анализа требуются индивидуальные условия дериватизации.

В результате проведенного анализа в коллагене усть-полуйских костей выявлено 17 аминокислот в L-энантиоформах, представляющих все классы. Для двух аминокислот — аланина и аспарагиновой кислоты — установлено присутствие не только L-, но и D-форм (табл. 4). Последнее позволяет оценить степень рацемизации ами-

Аминокислоты в костном коллагене, мас. %

Amino acids in bone collagen, wt %

Классы аминокислот	Аминокислоты	Рациональная формула	ССМ-21	ССМ-24	ССМ-25	СЧ	ТИТ	УИЧ
Алифатические	Глицин	$C_2H_5NO_2$	26.49	26.28	25.60	26.03	26.50	29.20
	L-Аланин (Ala)	$C_3H_7NO_2$	10.91	11.26	10.83	10.39	10.94	11.88
	D-Аланин	$C_3H_7NO_2$	0.08	0.58	0.58	0	0.27	0.69
	L-Валин	$C_5H_{11}NO_2$	2.67	2.70	2.75	2.64	2.95	1.72
	L-Лейцин	$C_6H_{13}NO_2$	4.07	4.28	3.70	4.11	4.21	3.89
Сернистые	L-Изолейцин	$C_6H_{13}NO_2$	1.07	1.01	1.12	1.09	1.25	0.49
	L-Метионин	$C_5H_{11}NO_2S$	0.30	0	1.60	1.74	1.05	0
Ароматические	L-Фенил-аланин	$C_9H_{11}NO_2$	2.45	2.85	2.13	3.06	3.33	3.33
	L-Тиразин	$C_9H_{11}NO_3$	0.18	0	0	0.59	0	0
	L-Лизин	$C_6H_{14}N_2O_2$	3.29	3.13	4.41	3.43	1.62	3.50
Кислые	L-Глутаминовая кислота	$C_5H_9NO_4$	10.25	9.30	10.27	10.02	9.58	7.86
	L-Аспарагиновая кислота (Asp)	$C_4H_7NO_4$	5.75	5.53	5.66	5.61	5.60	3.78
	D-Аспарагиновая кислота	$C_4H_7NO_4$	0.16	0.73	0.21	0.18	0.21	0.10
	L-Серин	$C_3H_7NO_3$	4.59	5.21	4.13	4.85	5.70	4.52
Имино	L-Треонин	$C_4H_9NO_3$	2.33	2.54	2.22	1.97	2.57	1.55
	L-Пролин	$C_5H_9NO_2$	15.60	15.01	15.41	15.09	14.84	16.61
	Гидроксипролин	$C_5H_9NO_3$	9.81	9.59	9.39	9.01	9.39	10.87
Суммарное содержание, мг/г			543.05	352.45	537.88	640.17	664.91	506.11
D/L Ala			0.01	0.05	0.05	0	0.02	0.06
D/L Asp			0.03	0.13	0.04	0.03	0.04	0.03

Примечание. Жирным шрифтом выделены названия главных структурообразующих белки аминокислот. СЧ — современнй человек, ТИТ — средневековый тоболо-иртышский тюрок, УИЧ — усть-ишимский человек.

Note. The main structure-forming amino acid proteins are marked by the bold font. СЧ — modern human, ТИТ — medieval Tobolo-Irtysh Türk, УИЧ — Ust-Ishim human

нокислот и, следовательно, оценить относительный возраст ископаемых костей*. Полученные данные приводят к следующим выводам.

Судя по пропорциям между главными аминокислотами, структурно формирующими collagen, усть-полуйские кости древнее костных останков тоболо-иртышского тюрка, но гораздо моложе кости усть-ишимского человека. Внутри усть-полуйской коллекции кости хронологически разные, на что указывает тренд степени рацемизации аминокислот (рис. 33). Если collagen в костных

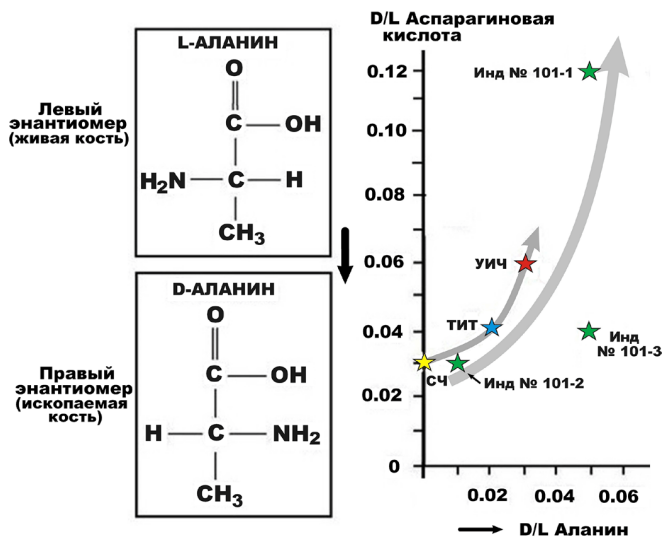


Рис. 33. Пример структурных формул L- и D-энантиомеров аминокислот (а) и степень рацемизации аминокислот в коллагене человеческих костных останков (б): СЧ — современный человек; ТИТ — средневековый тоболо-иртышский тюрк; УИЧ — усть-ишимский человек; Инд № 101-1, 101-2, 101-3 — костный детрит из погребений на территории Усть-Полуйского археологического памятника

Fig. 33. An example of the structural formulas of L- and D-enantiomers of amino acids (a) and amino acid degree of racemization in collagen of human bone remains (b): СЧ — modern human; ТИТ — medieval Tobolo-Irtysh Türk; УИЧ — Ust-Ishim human; an individual № 101-1, 101-2, 101-3 — bone detritus from the burials on the territory of Ust-Poluy archaeological monument

* В живых организмах синтезируются только L-формы аминокислот. После смерти организма происходит самопроизвольное неферментативное превращение L-форм в D-формы (рацемизация). Поскольку L→D переход осуществляется неизбежно и с примерно одинаковой скоростью, отношение содержаний D/L АК-энантиомеров может служить критерием относительного возраста костей.

фрагментах скелета 101-2 по этому показателю мало отличается от средневекового тоболо-иртышского тюрка, то кость скелета индивидуума 101-1 показывает меньшее содержание аминокислот и гораздо более высокий уровень их рацемизации. Это свидетельствует о том, что в кости последнего индивидуума белковая компонента деградирована значительно сильнее, чем в кости индивидуума 101-2, и причиной этого послужила, безусловно, большая древность соответствующего скелета. Что касается костного образца скелета 101-3, то он по степени содержанию аминокислот и степени их рацемизации занимает промежуточное положение между фрагментами скелетов 101-1 и 101-2.

Биогенные изотопные сигналы

Важнейшим источником палеонтологической и палеоэкологической информации в последние 15—20 лет являются изотопно-геохимические данные, полученные как по биоминеральному, так и органическому веществу костей. Научным основанием для таких исследований служит, во-первых, обусловленность изотопного состава углерода и кислорода в костном биоапатите диетой и потребляемой животными водой, а во-вторых, зависимостью изотопного состава углерода и азота в костном коллагене от изотопного состава этих элементов в пище, поглощаемой животными в течении как минимум последних 10—20 лет их жизни.

В ходе наших исследований мы определяли сначала изотопный состав углерода и кислорода в карбонатной компоненте биоапатита, а затем изотопный состав углерода и азота в выделенном из костей коллагене. Методики масс-спектрометрического анализа состояли в следующем.

Определение $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в биоапатите. Разложение карбонатов производилось в ортофосфорной кислоте, анализ изотопного состава углерода и кислорода осуществлялся методом проточной масс-спектрометрии в режиме постоянного потока гелия (CF-IRMS) на аналитическом комплексе фирмы Thermo Fisher Scientific (Германия). Последний включает в себя систему подготовки и ввода проб GasBench II и масс-спектрометр DELTA V Advantage. Значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ рассчитывались в ‰ относительно стандартов VPDB (для углерода) и SMOW (для кислорода). При непосредственной калибровке были использованы международные стандарты NBS 18 и NBS 19. Ошибка определений значений изотопных коэффициентов составила ± 0.1 ‰ (1σ).

Определение $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$ в костном коллагене. Измерения производились в режиме непрерывного тока гелия на аналитическом комплексе той же фирмы, включающем в себя элементный анализатор Flash EA 1112, газовый коммутатор Conflo IV и масс-спектрометр Delta V Advantage. В процессе работы были использованы международный стандарт USGS-40 (L-Glutamic acid) и лабораторный стандарт Acetanilide ($\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$). Значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$ рассчитывались в ‰ относительно стандартов VPDB (для углерода) и Air (для азота). Ошибка измерения составляет ± 0.2 ‰ (1σ).

Полученные нами данные показали, что кости из погребений на территории Усть-Полуйского археологического памятника характеризуются довольно типичным для ископаемого детрита плейстоцен-голоценовых млекопитающих Северной Евразии, включая человека, изотопным составом карбонатного кислорода в биоапатите (табл. 5, рис. 34). Можно с уверенностью полагать, что люди, костные останки которых сохранились в погребениях на Усть-Полуе, потребляли пресную, слабо минерализованную воду, что характерно именно для внутриконтинентальных популяций, проживавших в условиях умеренно-теплого или холодного климата. В костях людей, проживавших в условиях жаркого сухого климата, особенно на прибрежно-морских территориях изотопный состав карбонатного кислорода в костном биоапатите — гораздо более тяжелый [57, 84].

Карбонатный углерод в биоапатите усть-полуйских костей, напротив, характеризуется аномально легким изотопным составом даже по сравнению с костным детритом из хронологически и тер-

Таблица 5

Изотопный состав (‰) основных химических элементов в костном детрите из погребений на территории Усть-Полуйского археологического памятника

Table 5

The isotopic composition (‰) of primary chemical elements in the bone detritus from burials on the territory of Ust-Poluy archaeological monument

Индивидуум	№ обр.	Биоапатит		Коллаген	
		$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
101-2	CCM-21	18.64	-17.45	-21.88	11.1
	CCM-22	17.67	-18.32	-20.15	7.84
	CCM-23	19.41	-16.18	-22.58	9.01
101-1	CCM-24	18.60	-22.41	-21.30	11.85
101-3	CCM-25	18.15	-18.29	-20.32	12.32

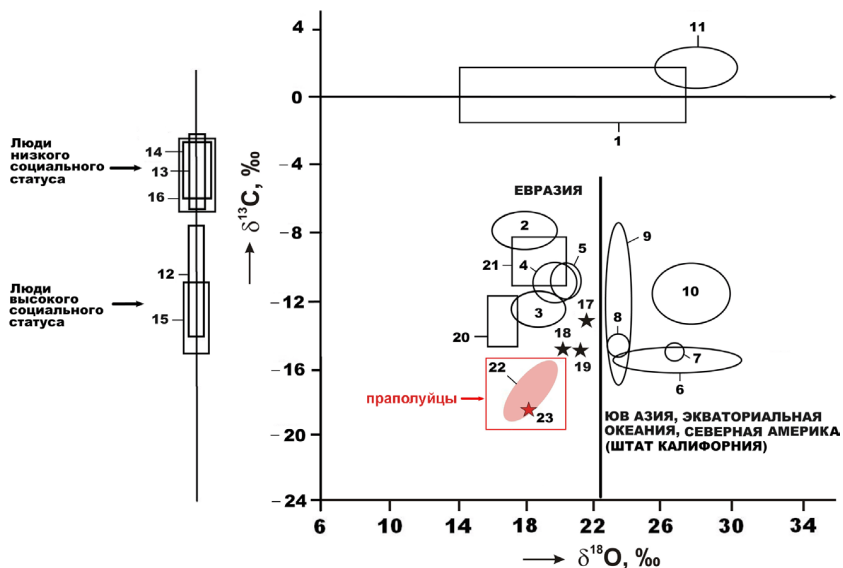


Рис. 34. Вариации изотопного состава карбонатных углерода и кислорода в биоапатите костного детрита плейстоцен-голоценовых млекопитающих на фоне некоторых экзогенных типов карбонатного вещества. 1 — фанерозойские морские осадочные карбонатолиты; 2 — карбонатные стяжения в современных аллювиальных осадках; 3—5 — мамонтовая фауна с территорий соответственно Печорского Приуралья, Среднего Прииртышья, Западной Европы [87]; 6, 7 — соответственно гигантопитек и орангутан [77]; 8, 9 — люди соответственно палеолита и мезо-неолита [63]; 10, 11 — люди от среднего железного века до классического средневековья, кости соответственно неизмененные и кальцитизированные [55]; 12, 13 — люди 11—12 веков соответственно высокого и низкого социальных статусов [37]; 14 — ирокезы 12—13 веков [71]; 15, 16 — люди от 5 века ДНЭ до 15 века НЭ [55]; 17 — современный человек; 18 — усть-ишимский человек; 19 — средневековый тоболо-иртышский тюрк; 20 — люди из погребений на территории Северного Приангарья, бронзовый век—средневековье; 21 — люди из погребений на территории верховий Енисея, неолит—средневековье; 22, 23 — люди из погребений на территории Усть-Полуйского археологического памятника, индивидуумы соответственно 101-2 и (101-1 + 101-3)

Fig. 34. Variations of the isotopic composition of carbonate carbon and oxygen in bioapatite of bone detritus of Pleistocene-Holocene mammals plotted against some exogenous types of carbonate substance. 1 — Phanerozoic marine sedimentary carbonatolites; 2 — carbonate concretions in modern alluvial sediments; 3—5 — mammoth fauna from the territories of the Pechora Priural'ye (near Urals), the Middle Priirtysh'ye (near Irtysh), the Western Europe [87], respectively; 6, 7 — Gigantopithecus and orangutan [77], respectively; 8, 9 — Paleolithic and meso-

Neolithic humans [63], respectively; 10, 11 — humans from the Middle Iron Age to the classic medieval, with bones, unmodified and calcified [55], respectively; 12, 13 — humans of 11-12th centuries AD, with high and low social status [37], respectively; 14 — Iroquois of 12-13th centuries AD [71]; 15, 16 — humans from the 5th century BC to the 15th century AD [55]; 17 — modern human; 18 — Ust-Ishim human; 19 — medieval Tobolo-Irtysch Türk; 20 — humans from burials on the territory of the North Priangar'ye (near Angara), the Bronze and the Middle Ages; 21 — humans from the burials on the territory of the headwaters of the Yenisei, Neolithic and Middle Ages; 22, 23 — humans from the burials on the territory of Ust-Poluy archaeological monument, individuals 101-2 and (101-1 + 101-3), respectively

риториально близких погребений Западной и Центральной Сибири (рис. 34). Это соответствует выше приведенной оценке климатических условий, но одновременно может говорить и о высоком качестве питания.

Если сопоставить полученные данные по усть-полуйским костям с аналогичными данными для средневековых людей в Западной Европе и Северной Америке, то можно сделать вывод о том, что люди бронзового-раннего железного веков на Усть-Полуе проживали в гораздо более благоприятных экологических и социальных условиях, чем западно-европейцы даже относительно высокого социального статуса во времена классического («темного») средневековья.

Изотопные данные, полученные непосредственно по коллагену (рис. 35), выделенному из усть-полуйских костей, позволяют сделать следующие выводы.

Никаких изотопных признаков потребления морской рыбы, тем более морского зверя нами не обнаружено ни по углероду, ни по азоту. Судя по результатам наших исследований, усть-полуйские кости принадлежат людям с вполне континентальной диетой. В обратном случае мы имели бы гораздо более высокие значения изотопных коэффициентов [9, 55, 64, 71].

По углероду исследуемый коллаген оказался умеренно изотопно-легким, что характерно для всеядных, т. е. травоядных животных. Если ввести поправку на изотопное диспропорционирование углерода в организме сначала травоядных, а затем плотоядных животных, то мы выйдем на значения $\delta^{13}\text{C}$ в диапазоне $-25...-28\text{‰}$, что соответствует растениям с C3 типом фотосинтеза, произрастающим в условиях влажного умеренно-теплого климата.

Судя по разнице значений изотопного коэффициента $\delta^{13}\text{C}$ в коллагене и биоапатите, усть-полуйские кости, датирующиеся поздним

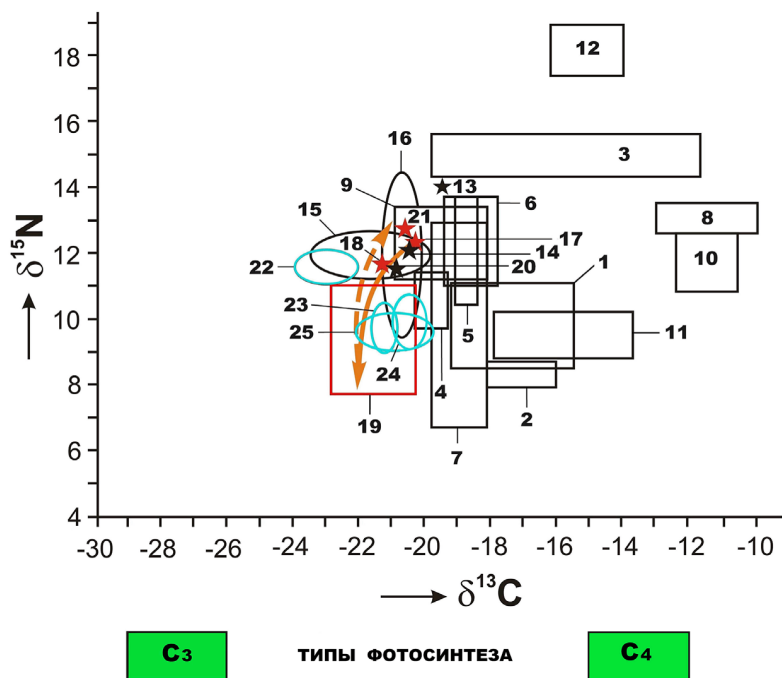


Рис. 35. Вариации изотопного состава углерода и азота в костном коллагене и кератине волос людей. 1, 2 — люди 11—12 веков, соответственно высокого и низкого социальных статусов [37]; 3 — люди среднего-позднего палеолита [80]; 4, 5 — люди палеолита, соответственно сапиенсы и неандертальцы [39]; 6, 7 — люди палеолита, соответственно доледниковые и послеледниковые (LgM) [81]; 8 — ирокезы 12—13 веков [71]; 9—10 — люди от 5 века ДНЭ до 15 века НЭ, соответственно с континентальным и прибрежно-морским типом диеты [55]; 11, 12 — люди неолита с разным типом диеты на территории соответственно российского Дальневосточного Приморья и о. Сахалин [64]; 13 — усть-ишимский человек; 14 — средневековый тоболо-иртышский тюрк; 15 — люди из погребений на территории Северного Приангарья, бронзовый век-средневековые; 16 — люди из погребений на территории верховья Енисея, неолит-средневековые; 17—19 — люди из погребений на территории Усть-Полуйского археологического памятника, индивидуумы соответственно 101-1, 101-3, 101-2; 20 — современный человек (г. Сыктывкар); 21 — волосы с мумии подростка 12—13 веков из могильника Зелёный Яр (г. Салехард); 22 — волосы с мумий из погребений 19 в. на р. Вэсакояха (п-в Ямал); 23—25 — волосы современных людей из городов соответственно Томск, Омск, Сыктывкар. C₃, C₄ — изотопный состав углерода в растениях с разными типами фотосинтеза, отвечающими соответственно умеренно-теплому и жаркому сухому климату. Оранжевыми стрелками показано циклическое

изменение изотопного состава углерода и азота в костном коллагене, указывающее на соответствующие изменения диеты «праполуйцев»

Fig. 35. Variations of the isotopic composition of carbon and nitrogen in bone collagen and keratin of human hair. 1, 2 — humans of 11-12th centuries AD, with high and low social status [37], respectively; 3 — humans of middle and late Paleolith [80]; 4, 5 — humans of the Paleolith, sapiens and Neanderthals [39], respectively; 6, 7 — humans of the Paleolith, pre-glacial and post-glacial (LgM) [81], respectively; 8 — Iroquois of 12—13th centuries AD [71]; 9—10 — humans from the 5th century BC to the 15th century AD, with continental and coastal-marine type of diet [55], respectively; 11, 12 — Neolithic humans with different types of diet on the territory of the Russian Far Eastern Primorye and Sakhalin Island [64], respectively; 13 — Ust-Ishim human; 14 — Medieval Tobolo-Irtysh Türk; 15 — humans from burials on the territory of the North Priangar'ye, the Bronze and the Middle Ages; 16 — humans from the burials on the territory of the upper reaches of the Yenisei River, Neolith and Middle Ages; 17—19 — humans from the burials on the territory of Ust-Poluy archaeological monument, individuals 101-1, 101-3, 101-2, respectively; 20 — modern human (Syktyvkar); 21 — the hair from the mummy of a teenager of 12—13 centuries AD from burial Green Yar (Salekhard); 22 — the hair from the mummies from burials of the 19th century AD on the Vesakoyakha river (Yamal peninsula); 23—25 — the hair of modern humans from the cities of Tomsk, Omsk, Syktyvkar, respectively. C3, C4 — the isotopic composition of carbon in plants with different types of photosynthesis, responsible for moderately warm humid and hot dry climate, respectively. Orange arrows show cyclic variation of the isotopic composition of carbon and nitrogen in bone collagen, indicating relevant changes of «Prapoluy human» diet

бронзовым веком, принадлежали более плотоядным людям ($\Delta\delta^{13}\text{C} = 2\text{—}2.5\text{‰}$). Относительно молодые кости, отвечающие раннему железному веку, соответствуют людям, в диете которых доля растительной пищи повысилась. Это подтверждается и данными по изотопии азота (табл. 5): в более древних костях значения $\delta^{15}\text{N}$ в среднем находится на уровне 12‰ , а в относительно молодых составляет в среднем 9.3‰ . Поскольку все изученные нами костные останки принадлежали женщинам, выявленное различие нельзя объяснить гендерным фактором. Скорее всего, причиной заметной деградации диеты этих людей являлся кризис экономики охотничьей общины. На последнее возможно указывает и тот факт, что волосы подростка-оленевода*, проживавшего на той же территории в раннем сред-

* Памятник Зеленый Яр. Хорошо сохранившаяся мумия человека высокого социального статуса, похороненного в саркофаге из дерева и оленьего меха. Тело было обложено медными пластинами предположительно для лучшей его сохранности. Рядом с телом нашли медный топор.

невековые характеризуются более тяжелым изотопным составом даже по сравнению с коллагеном в костях бронзового века.

Таким образом, мы приходим к выводу о том, что исследованный нами костный детрит соответствует не оленеводам времени существования собственно Усть-Полуйского городища-святилища, а представителям более древней на 500—1500 лет популяции «праполуйцев», являвшихся, скорее всего, охотниками-рыбаками и культивировавшими не северных оленей, а собак*. Не исключено, что именно кризис охотничьей экономики на рубеже бронзового/железного веков и послужил толчком к переходу к подвижному скотоводству на основе одомашненного северного оленя, сохранившегося на севере Евразии до настоящего времени.

Заключение

Обобщение полученных экспериментальных данных дает нам основание сделать вывод о том, что костные останки в выявленных на территории Усть-Полуйского археологического памятника человеческих погребениях являются гораздо более древними, чем собственно Усть-Полуйское городище-святилище и, одновременно, разновозрастными, как это и следует из данных радиоуглеродного датирования. Это подтверждается результатами исследований конституции костных останков практически на всех уровнях организации костного органоминерального композита, проявляясь в различиях механической прочности костей, степени эпигенетического изменения их микроструктуры и нанопористости, в степени иллювиирования костей терригенным материалом, в обогащения костей ксенобиотными микроэлементами, в вариации цвета (степени деградации) костного коллагена и содержания в нем химических примесей, в пропорциях между аминокислотами, формирующими структуру коллагена, в степени рацемизации аминокислот, в колебаниях изотопного состава углерода, кислорода в биоапатите и углерода, азота в коллагене.

Мы предполагаем, что исследованные нами костные останки принадлежат популяции праполуйцев-охотников и рыбаков**, суще-

* Окончательное решение вопросов о возрасте и роли собак может быть достигнуто только после сравнительного минералого-геохимического исследования костного детрита собак и оленей.

** Необходимо напомнить, что С.-В. И. Мошинская более 50 лет назад предположила, что носителями Усть-Полуйской культуры были не оленеводы, а охотники.

ствовавшей за 500—1500 лет до полуйцев-оленоводов, которым и принадлежало Усть-Полуйское городище-святилище. На рубеже поздней бронзы и раннего железного века, вероятно, происходила постепенная деградация охотничьей экономики праполуйцев, что выражалось в увеличении в их пище растительной компоненты за счет мясной. Это и могло послужить толчком к переходу от охоты к одомашниванию северного оленя в режиме подвижного скотоводства.

Conclusion

The generalization of the obtained experimental data leads to a conclusion that the bone remains in the identified human burials on the territory of Ust-Poluy archaeological monument are much more ancient than the actual Ust-Poluy settlement-sanctuary, and, at the same time, appear to be heterochronous according to radiocarbon dating. This fact is confirmed by the results of the bone remains constitution investigations almost at all levels of organization of bone organo-mineral composite, manifesting in the differences of mechanical strength of bone, in the degree of epigenetic changes in their microstructure and nanoporosity, in the degree of illuviation of bones with terrigenous material, in the enrichment of bones with the xenobiotic microelements, in the color variation (degree of degradation) of the bone collagen and the content of chemical impurities in it, in proportions between amino acids forming the collagen structure, in the degree of amino acid racemization, in the fluctuations of the isotopic composition of carbon and oxygen in bioapatite, and carbon and nitrogen in collagen.

We assume that the investigated bone remains belong to a population of Prapoluy hunters and fishermen, which existed 500—1500 years before Poluy reindeer herders, and which belonged to the Ust-Poluy settlement-sanctuary. At the boundary between the late Bronze and early Iron Ages, there was an apparent gradual degradation of the hunting economy of Prapoluy humans, which was reflected in an increase of plant components in their food at the expense of meat. This could provide an impetus for the transition from hunting to the domestication and herding of reindeers by means of mobile cattle breeding.

Благодарности

Наши исследования не могли быть проведены без ценного сотрудничества с к. и. н. Н. В. Федоровой, с. н. с. А. В. Гусевым, д. г.- м. н. О. Б. Котовой, к. г.-м. н. Д. В. Пономаревым, к. г.-м. н. Ю. С. Симаковой, с. н. с. В. Н. Филипповым, с. н. с. М. Ф. Самотолковой,

н. с. В. А. Капитановой, инженерами-химиками О. В. Кокшаровой и С. А. Забоевой, инженером-исследователем С. Т. Неверовым.

Исследования выполнены при поддержке грантом Президента РФ «Для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации» НШ-9723.2016.5, а также грантом программы фундаментальных исследований РАН № 15-11-5-33 («Развитие инновационных технологий эффективного и комплексного использования минерального сырья и получение новых материалов на минеральной основе»).

Литература

1. Адрианов В. С. Памятники древнего населения // Советская Арктика, 1936. № 8. С. 111—112.
2. Адрианов В. С. Раскопки у Сале-Харда в 1935 г. // Советская археология, 1936. № 1. С. 278.
3. Адрианов В. С. Резюме доклада «Разведочная раскопка в устье реки Полуя у г. Салехарда // Отечественная археологическая сессия Института антропологии, археологии и этнографии Академии наук СССР. Л., 1936. С. 1—4.
4. Алексашенко Н. А. Лук и стрелы Усть-Полуя // www.kunstkamera.ru/05/978-5-02-038271-81
5. Вячеславов А. С., Померанцев Е. А. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота. Методическая разработка. М.: МГУ, 2006. 55 с.
6. Вотяков С. Л., Киселёва Д. В., Щапова Ю. В., Смирнов Н. Г., Садыкова Н. О. Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста. Ч. 2. ИК- и радиоспектроскопия, микроскопия. Екатеринбург: Изд-во «Гощицкий, 2009. 82 с.
7. Гусев А. В. Комплекс предметов, связанных с оленеводством, по материалам святилища Усть-Полуй (Нижнее Приобье) // Уральский исторический вестник, 2014. № 2 (43). С. 53—62.
8. Гусев А. В., Фёдорова Н. В. Древнее святилище Усть-Полуй: конструкции, действия, артефакты. Итоги исследований планиграфии и стратиграфии памятника: 1935—2012 гг. Салехард: ГУ ЯНАО «Северное издательство», 2012. 59 с.
9. Добровольская М. В. Человек и его пища. М.: Научный Мир, 2015. 367 с.
10. Добровольская М. В., Тиунов А. В. Неандертальцы пещеры Окладникова: среда обитания и особенности питания по данным изотопного анализа // Археология, этнография и антропология Евразии, 2013. Т. 53. № 1. С. 78—88.
11. Ламанова Л. М. Образование минералов в живой ткани человека // Органическая минералогия: Материалы III Российского совещания. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 178—179.

12. Мошинская В. И. Археологические памятники севера Западной Сибири // Свод археологических источников. М., 1965. Д—3—8.
13. Мошинская В. И. Жилище усть-полуйской культуры и стоянка эпохи бронзы в Салехарде // Древняя история Нижнего Приобья. М., 1953. С. 179—188.
14. Мошинская В. И. Керамика усть-полуйской культуры // Древняя история Нижнего Приобья. М., 1953. С. 107—120.
15. Мошинская В. И. Материальная культура и хозяйство Усть-Полуя // Древняя история Нижнего Приобья. М., 1953. С. 72—106.
16. Полосьмак Н. В. Пурпур и золото тысячелетий // Наука из первых рук, 2005. № 1. С. 32—50.
17. Потапов С. С., Паршина Н. В., Потапов Д. С. Археобиоминералогия // Археология и ранняя история минералогии: Материалы Международного семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 6—7.
18. Пошехонова О. Е. К средневековой палеоантропологии южно-таёжного Прииртышья (по материалам могильника IX—XVIII вв. на территории Красноярского археологического комплекса // Вестник археологии и этнографии, 2011. № 2 (11). С. 152—166.
19. Ражев Д. И., Косинцев П. А., Кузьмин Я. В. Плейстоценовая таранная кость (OS TALUS) человека с местонахождения Байгара (Центр Западной Сибири) // Вестник археологии и этнографии, 2010. № 1 (12). С. 1—14.
20. Решетов А. М. Советский археолог и этнограф Василий Степанович Адрианов: Жизнь, прерванная на взлёте // Древности Ямала. Вып. 1. Екатеринбург-Салехард: Изд-во УрО РАН, 2000. С. 238—247.
21. Силаев В. И., Пономарев Д. В., Симакова Ю. С., Шанина С. Н., Смолева И. В., Тропников Е. М., Хазов А. Ф. Современные исследования ископаемого костного детрита: палеонтология, минералогия, геохимия // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2016. № 5. С. 19—31.
22. Силаев В. И., Пономарев Д. В., Слепченко С. М., Бондарев А. А., Киселёва Д. В., Смолева И. В., Хазов А. Ф. Минералого-геохимические исследования костного детрита плейстоценовых млекопитающих, включая древнейшего в Северной Евразии сапиенса // Вестник ПГУ. Геология, 2015. № 4. С. 6—27.
23. Силаев В. И., Слепченко С. М., Бондарев А. А., Смолева И. В., Киселёва Д. В., Шанина С. Н., Мартиросян О. В., Тропников Е. М., Хазов А. Ф. Усть-Ишимская кость: минералого-геохимические свойства как источник палеонтологической, палеоантропологической и палеоэкологической информации // Вестник Пермского университета, 2017. № 1. С. 6—30.
24. Смирнов В. И., Вотяков С. Л., Садыкова Н. О., Киселёва Д. В., Шапова Ю. В. Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста. Ч. 1. Термический и масс-спектрометрический элементный анализ. Екатеринбург: Изд-во «Голицынский». 2009. 118 с.

25. Тиунов А. В. Стабильные изотопы углерода и азота в почвенно-экологических исследованиях // РАН. Серия биологическая, 2007. № 4. С. 475—489.
26. Фёдорова Н. В. Олень, собака, кулайский феномен и легенда о сихиртя // Древности Ямала. Екатеринбург-Салехард, 2000. С. 54—62.
27. Фёдорова Н. В. Призраки и реальности Ямальской археологии // Российская археология, 2002. № 2. С. 99—110.
28. Фёдорова Н. В., Гусев А. В. Древнее святилище Усть-Полуй: результаты исследований 2006—2008 гг. // Научный вестник ЯНАО, 2008. Вып. 9 (61). С. 3—36.
29. Чайковский И. И., Ширинкин П. С. Археоминералогия изделий древней цветной металлургии Пермского Прикамья: опыт использования электронно-микронного анализа // Вестник Пермского ун-та. Геология, 2016. № 4. С. 6—12.
30. Чернецов В. Н. Бронза усть-полуйского времени // Древняя история Нижнего Приобья. М., 1953. С. 121—178.
31. Шиятов С. Г., Мазепа В. С., Хантемирова Р. М., Горячев В. М. Итоги и перспективы использования дендрохронологического метода для датировки археологических и этнографических памятников на территории ЯНАО // Научный Вестник ЯНАО, 2000. Вып. 3. С. 49—56.
32. Юшкин Н. П. Археоминералогия: становление и перспективы // Археология и ранняя история минералогии: Материалы Международного семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 5—6.
33. Юшкин Н. П., Силаев В. И., Жарков В. А., Филиппов В. Н., Лютоев В. П., Симакова Ю. С. Мезозойские копролиты: минералого-геохимические свойства и отношение к прогнозу фосфатности // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Труды научных чтений памяти П. Н. Чирвинского. Вып. 16. Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 2013. С. 26—52.
34. Akkermans Peter M. V. G. Cappers R., Cavallo C., Niewenhuyse O., Nilhamn B., Otto I. N. Investigating the Early Pottery Neolithic of Northern Syria: New Evidence from Tell Sabi Abyad // Amer. J. of Archaeology, 2006. V. 110. № 1. P. 123—156.
35. Ambrose S. H. Effects of diet, climate and physiology on nitrogen isotope abundances in terrestrial food webs // J. Archaeological Science, 1991. V. 18. P. 293—317.
36. Ambrose S. H. Isotopic analysis of paleodiets: Methodological and interpretive consideration // Investigation of Ancient Human Tissue Chemical Analyses in Anthropology. Gordon and Breach Science, Langhorne, 1993. P. 59—130.
37. Ambrose S. H., Buikstra J., Rrueger H. W. Status and gender differences in diet at Mound 72, Cahokia, revealed by isotopic analysis of bone // J. Anthropological Archaeology, 2003. V. 22. P. 217—226.
38. Aufderheide A. C., Angel J. L. Kelley J. O., Outlaw A. C., Outlaw M. A., Rapp G., Wittmers L. E. Lead in Bone. III. Prediction of social correlates from skeletal lead content in four colonial American populations (Catocin Furnace, College Landing

Giver norms Land and Irene Mound // *Amer. J. of Physical Anthropology*, 1985. V. 66. P. 353—361.

39. Bocherens H., Billion D., Paton-Mathis M., Bonyean D., Tonssaint M., Mariotti A. Palaeoenvironmental and palaeodietary implications of isotopic biogeochemistry of Late interglacial Neandertal and bones in Scladina Cave (Belgium) // *J. of Archaeology Science*, 1999. V. 26. P. 599—607.

40. Bocherens H., Drucker D. G., Bonjean D., Bridault A., Conard N. S., Cuppillard C., Germonpre M., Honeisen M., Munzel S. C., Napierala H., Patou-Mathis M., Stephan E., Uerpmann H.-P., Ziegler R. Isotopic evidence for the tary ecology of cave lion (*Panthera Spelaea*) in North-Western Europe: Prey Choice, competition and implications for extinction // *Quaternary International*, 2011. V. 245. P. 249—261.

41. Bocherens H., Fizet M., Mariotti A., Olive C., Bellon G., Billion D. Application de la biogeochimie isotopique (^{13}C , ^{15}N) a la dttermination du regime alimentaire des populations humaines et animaux durant les pees riodes antique et medie vale // *J. Archaeological Science*, 1991. V. 44. P. 329—340.

42. Bocherens H., Fizet M., Mariotti A., Lange-Badre B., Bellon G. Isotopic biogeochemistry (^{13}C , ^{15}N) of fossil vertebrate collagen: Application to the study of a past food web including Neandertal man // *J. of Human Evolution*, 1991. V. 20. P. 481—492.

43. Bryant J. E., Luz B., Froelich P. N. Oxygen isotopic composition of fossil horse tooth phosphate as a record of continental paleoclimate // *Palaeogeography, palaeoclimatology*, 1994. V. 107. P. 303—316.

44. Buikstra J. E., Milner G. R. Isotopic and Archeological interpretation of diet in the central Mississippi valley // *J. Archeological Science*, 1991. V. 18. P. 319—329.

45. Burton J. H., Price T. D. The ratio of barium to strontium as a paleodietary indicator of consumption of marine resources // *J. Archeological Science*, 1990. V. 17. P. 547—557.

46. Cormie A. B., Schwarcz H. P., Gray J. Determination of the hydrogen isotopic composition of bone collagen and correction for hydrogen exchange // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994. V. 58. P. 365—375.

47. Ericson J. E. Strontium isotope Characterization in the study of prehistoric human ecology // *J. of Human Evolution*, 1985. V. 14. P. 503—514.

48. Ericson J. E., Smith D. R., Flegal A. R. Skeletal concentrations of lead, cadmium, zinc and silver in ancient North American Pecos Indians // *Environmental Health Perspectives*, 1991. V. 93. P. 217—223.

49. Ezzo J. A. Zink as a paleodietary indicator: an issue of theoretical validity in bone — chemistry analysis // *Am. Antiquity*, 1994. V. P. 606—621.

50. Fogel M. L., Tuross N. Extending the Studies of humans with Compound specific Carbon isotope analysis of Amino Acids // *J. Archaeological Science*, 2002. V. 29. P. 1—11.

51. Francalacci P. Dietary reconstruction at Arene Candide Cave (Liguria, Italy) by means of trace element analysis // *J. of Archaeological Research*, 1989. V. 16. P. 109—124.

52. Gruppe G., Dienes-Werringloer U., Parsche F. Initial stages of bone decomposition: Causes and consequences // *Prehistoric Human Bone: Archaeology at the Molecular Level*, Springer-Verlag, Berlin, 1983. P. 257—274.
53. Gruppe G., Piepenbrink H. Impact of microbial activity of trace element concentrations in excavated bones // *Applied Geochemistry*, 1989. V. 4. P. 293—298.
54. Gruppe G., Piepenbrink H., Schoeninger M. Note on microbial influence on stable carbon and nitrogen isotopes in bone // *Applied Geochemistry*, 1989. V. 4. P. 299
55. Harrison R. G., Katzenberg A. Paleodiet studies using stable carbon isotopes from Southern Ontario and San Nicolas Island, California // *J. Anthropological Archaeology*, 2003. V. 22. P. 227—244.
56. Hedges R. E. M., Millard A. R. Bones and groundwater Towards the modeling of diagenetic processes // *J. of Archaeological Science*, 1995. V. 22. P. 155—164.
57. Hu Y., Ambrose S. H., Wang Ch. Stable isotopic analysis of human bones from Jiahu Site, Henan, China: implication for the transition to agriculture // *J. Archaeological Science*, 2006. V. 33. P. 1319—1330.
58. Katzenberg M. A., Harrison R. G. What's in a Bone? Recent Advances in Archaeological Bone Chemistry // *J. of Archaeological Research*, 1997. V. 5. P. 265—293.
59. Katzenberg M. A., Lowell N. C. Stable Isotope variation in Pathological Bone // *International Journal of Osteoarchaeology*, 1999. № 9. P. 316—324.
60. Katzenberg M. A., Weber A. Stable isotope ecology and Neolithic paleodiet in the lake Baikal area // Paper presented at the 61st Annual Meeting of the Society for American Archaeology, New Orleans, 1996. P. 10—14.
61. Katzenberg M. A., Weber A. Stable isotope ecology and Paleodiet in the Lake Baikal Region of Siberia // *J. of Archaeological Science*, 1989. V. 26. P. 651—659.
62. Koike H., Chisholm B. Paleodiet of huntergatherers in Japan estimated by ^{13}C , ^{15}N and lipid analysis // *Quaternary Research*, 1991. V. 30. P. 231—238.
63. Krigbaum J. Neolithic subsistence patterns northern Borneo reconstructed with stable carbon isotopes of enamel // *J. Anthropological Archaeology*, 2003. V. 22. P. 292—304.
64. Kuzmin Y. V. Reconstruction of Prehistoric and Medieval dietary Patterns in the Russian Far East: a Review of current Data // *Radiocarbon*, 2015. V. 57. P. 571—580.
65. Kuzmin Ya. V., Kosintsev P. A., Razhev D. I., Hedges W. L. The oldest directly-dated human remains in Siberia: AMS ^{14}C age of talus bone from the Baigara locality, west Siberian Plain // *J. of Human Evolution*, 2009. V. 57. P. 91—95.
66. Lacumin P., Nikolaev V., Genoni L., Ramigni M., Ryskov Ya. G., Longinelli A. Stable isotope analyses of mammal skeletal remains of Holocene Age from European Russia: A way to trace dietary and environmental changes // *Geobios*, 2004. V. 37. P. 37—47.
67. Lee A. P., Klinowski J., Marseglia E. A. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to bone diagenesis // *J. Archaeological Science*, 1995. V. 22. P. 257—262.

68. Lee-Thorp J. A., Sponheimer M. Three case Studies used to reassess the reliability of fossil bone and enamel isotope signals for paleodietary studies // *J. Anthropological Archaeology*, 2003. V. 22. P. 208—216.
69. Lee-Thorp J. A., Sealy J. C., van der Merwe J. Stable Carbon Isotope Ratio Differences Between Bone Collagen, and their Relationship to Diet // *J. of Archaeological Science*, 1989. V. 16. P. 585—599.
70. Lillie M., Budd Ch., Potekhina I. Stable isotope analysis of prehistoric populations from the cemeteries of the Middle and Lower Dnieper Basin, Ukraine // *J. of Archaeological Science*, 2011. V. 38. P. 57—68.
71. Merve N.J., Williamson R. E., Pfeiffer S., Thomas S. C., Allegretto K. O. The Moat field ossuary: isotopic dietary analysis of an Iroquoian community usiuog dental tissue // *J. Anthropological Archaeology*, 2003. V. 22. P. 245—261.
72. Miller A. V., Usmanova E., Logvin V., Shevnina I., Logvin A., Kolbina A. Suslov A. Privat K., Haas K., Rosenmeier M. Subsistence and social Change in central Eurasia: stable isotope analysis of populations Spanning the Bronze Age transition // *J. of Archaeological Science*, 2014. V. 42. P. 525—538.
73. Murray M. L., Schoeninger M. J. Diet, status and complex social structure in Iron Age Central Europe: Some contributions of bone Chemistry // *Tribe and Polity in Late Prehistoric Europe*, Plenum Press, New York, 1988. P. 155—176.
74. Pate F. D., Hutton J. T. Norrish R. Ionic exchange between soil solution and bone: Toward a predictive model // *Applied Geochemistry*, 1989. V. 4. P. 303—316.
75. Piopenbink H. Examples of Chemical Changes during fossilization // *Applied Geochemistry*, 1989. V. 4. P. 273—280
76. Pricce T. D., Gruppe G., Schroter P. Reconstruction of migration patterns in the Bell Beaker period by stable strontium isotope analysis // *Applied Geochemistry*, 1994. V. 9. P. 413—417.
77. Qu Y., Changzhu J., Zhang Y., Hu Y., Shang X. Preservation assessments and carbon and oxygen isotopes analysis of tooth enamel Of *Gigantopithecus blacki* and contemporary animals from sanhe Cave, Chonzuj, South China during the Early Pleistocene // *Quaternary International*, 2013. V. 30. P. 1—7.
78. Qu Y., Jin C., Zhang Y., Hu Y., Shang X. Preservation assessments and carbon and oxygen isotopes analysis of tooth enamel of *Gigantopithecus blacki* and contemporary animals from Sanhe Cave, Chong Zuo, South China during the Early Pleistocene // *Quaternary International*, 2013. V. 30. P. 1—7.
79. Richards M., Pettit P. B., Stiner M. C., Trinkaus E. Stable isotope evidence for increasing dietary breadth in the European mid-upper Paleolithic // *PNAS*, 2001. V. 98. № 11. P. 6528—6532.
80. Salazar-Garsia D., Richards M. P. Stable isotope analyses of the Ust-Ishim femur // *Supplementary Information 4*. 2014. P.19—22.
81. Sillen A., Le Geros R. Solubility profiles of synthetic apatites and of modern and fossil bones // *J. Archaeological Science*, 1991. V. 18. P. 385—397.

82. Shishlina N. I., van der Plicht J., Hedges R. E. M., Zazovskaya E. P., Sevastyanov V. S., Chichagova O. A. The Catacombed Cultures of the North-West Caspian Steppe: ^{14}C Chronology reservoir effect, and paleodiet // *Radiocarbon*, 2007. V. 49. № 2. P. 713—726.
83. Shishlina N., Zazovskaya T., van der Plicht J., Sevastyanova V. Isotopes, Plants, and reservoir effects: Case study from the Caspian Steppe Bronze Age // *Radiocarbon*, 2002. V. 54. P. 1—12.
84. Shishlina N., Sevastyanova V., Zazovskaya T., van der Plicht J. Reservoir effect of archaeological Samples from Steppe bronze Age cultures in southern Russia // *Radiocarbon*, 2014. V. 56. № 2. P. 767—778.
85. Styring A. K., Sealy J. C., Evershed R. P. Resolving the bulk $\delta^{15}\text{N}$ values of ancient human and animal bone collagen via compound-specific nitrogen isotope analysis of constituent amino acids // *Geochimica et Cosmochimica*, 2010. V. 74. P. 241—251.
86. Sullivan C. H., Krager H. W. Carbon phases in modern and fossil bone // *Nature*, 1981. № 292. P. 333—335.
87. Tutken T., Furrer H., Venntmann T. W. Stable isotope compositions of mammoth teeth from Niedorf, Switzerland; Implications for the Late Pleistocene climate, environment and diet // *Quaternary International*, 2007. V. 164—165. P. 139—150.
88. Van der Plicht H. Radiocarbon and fossil bones: what's in the data // *The End of our fifth decade. Publication of the faculty of Archaeology Leiden University*. Leiden, 2012. P. 283—292.
89. Vuorinen H. S., Tapper U., Mussalo-Rauhamaa H. Trace and heavy metals in infants, analysis of long bones from Ficana, Italy, 86th century BC // *J. Archaeological Science*, 1990. V. 17. P. 237—254.
90. Weber A. W., White D., Basaliiskii I., Goriunova O. I., Savelev N. A., Katzenberg M. A. Hunter-gatherer foraging ranges migrations, and travel in the middle Holocene Baikal region of Siberia: Insights from carbon and Nitrogen Stable isotope signatures // *J. of Anthropological Archeology*, 2011. V. 30. P. 523—548.
91. Walker P. L., De Niro M. J. Stable nitrogen and carbon isotope ratios in bone collagen as indices of prehistoric dietary dependence on marine and terrestrial resources in southern California // *Am. J. of Physical Anthropology*, 1986. V. 71. P. 51—61.

**Минералого-геохимический опыт изучения ископаемого
костного детрита как сильный аргумент в пользу организации
междисциплинарных научных исследований***

А. В. Кокин**

Российская академия народного хозяйства и государственной службы
при Президенте РФ, г. Ростов-на-Дону

Небольшое по объёму, но насыщенное по содержанию всестороннее исследование костных останков древних людей Усть-Полуйского городища представляет собой весьма любопытное приложение к продолжению новейших минералого-геохимических исследований в археологии. Проведенные авторами исследования в рамках междисциплинарного научного проекта, безусловно, продемонстрировали эффективность современных физико-химических и минералого-геохимических методов, которые позволяют ответить на ряд сложнейших вопросов, возникающих в ходе археологических, палеонтологических, палеоэкологических и биогеохимических исследований органического вещества, попадающего в условия естественных захоронений. Поэтому данная работа непременно заинтересует исследователей различных направлений современной науки.

Древнему Усть-Полуйскому городищу-святилищу посвящены работы специалистов многих научных направлений. Представленная к изданию рукопись является одной из них, но при этом не только дополняет уже известную информацию, но и демонстрирует научную новизну в изучении костного детрита людей прошлого в условиях так называемого «резервуарного эффекта». Это когда датирование образцов органических остатков, например радиоуглеродным методом, отобранных из одного места погребения, существенно различаются по возрасту, что иногда вводит в заблуждение тех исследователей, которые интерпретируют свои результаты непосредственно в историческом плане. Причины таких воз-

* Отзыв на брошюру авторского коллектива: В. И. Силаев, М. Н. Паршукова, С. М. Слепченко, И. В. Смолева, Д. В. Киселёва, С. Н. Шанина, Е. А. Тропников, А. Ф. Хазов «Усть-Полуйское городище-святилище: опыт минералого-геохимических исследований человеческих костных останков».

** Кокин Александр Васильевич, д. г.- м. н., профессор, alex@avkokin.ru

растных разбросов могут быть разные, в том числе и связанные с рационом питания животных и людей (растительной или животной пищей, рыбой или мясом и т. д. влияющими на изотопные отношения в течение всей жизни), чьи костные останки попадают в руки исследователей. Современные минералого-геохимические исследования действительно открывают удивительные перспективы реконструкций палеоэкологии среды обитания древних людей. Именно с такими проблемами столкнулись и авторы при изучении костных останков Усть-Полуйского городища.

Так, комплексные исследование авторами степени фоссилизации — эпигенетического изменения разновозрастных костных останков в естественных условиях их захоронения с рубежа бронзового-железного веков и до настоящего времени, в частности анализ нанопористости, смещение изотопных отношений углерода, кислорода и азота в составных частях костного детрита, позволили сделать далеко идущие выводы о том, что изученный ими костный детрит принадлежал не оленеводам, а более древней популяции «праполойцев», занимавшихся охотой и рыболовством. Тем самым авторы делают акцент на то, что эпоха рубежа бронзового — железного веков региона представляла собой переход прарполойцев от охоты, рыболовства, собирательства к одомашниванию северного оленя и кочевому скотоводству, сохранившемуся на севере Евразии до настоящего времени. Очень важный, хотя, может быть, и дискуссионный вывод, который заставит других исследователей более тщательно подходить к интерпретации собственных результатов исследования.

Минералого-геохимическими исследованиями авторы достаточно эффектно реконструируют палеоэкологическую обстановку обитания древних людей в специфических климатических условиях. Показывают, что при датировании костных останков иллюминированный в кости материал вмещающих грунтов действительно способен сильно повлиять на химический состав и содержание микроэлементов в костном детрите и тем самым ввести в заблуждение исследователей, склонных к все свойства таких объектов интерпретировать как первичные. При этом особый интерес представляют собой изотопно-геохимические данные, в части которых для археологических объектов в настоящее время существует сильное отечественное отставание от уровня аналогичных исследований за рубежом.

Действительно впервые для археологических объектов авторами выделен и исследован костный коллаген, определен его аминок-

кислотный состав, определена степень рацемизации аминокислот в разных по степени эпигенетических изменений костных останках. Это явно заинтересует специалистов в области биогеохимии и криминологии при решении различных проблем, связанных с изменением аминокислотного состава в коллагене.

На основе оптико-микроскопических исследований образцов костного детрита авторы доказывают, что одни и те же, в том числе разновозрастные исследуемые костные образцы в разной степени претерпевают изменения. Эпигенетическое обогащение ископаемого костного детрита микроэлементами авторы связывают со сложными и довольно еще слабо изученными сорбционно-ионообменными процессами, происходящими вследствие воздействия на захороненные кости грунтовых вод. Дают оценку влияния на химический состав иллювиированный в кости материал вмещающих грунтов. Это также хорошо можно продемонстрировать на примере быстро меняющихся отношений Co/Ni в условиях ионно-обменных процессов. Наибольшее значение этого отношения (табл. 3) принадлежит именно более древним костным останкам ССМ-24, устанавливаемых авторами, а меньшие — более молодым образцам ССМ-21,22, величина отношений Co/Ni для которых ближе к кларку пресной воды.

Исследованием костных останков древних людей Усть-Полуйского захоронения авторы раскрывают естественный механизм стадийной обратимости живого в минеральное на небольшом в геологическом отношении отрезке времени.

Полученный материал изучения костных останков древних людей Усть-Полуйского захоронения будет представлять большой интерес для многих специалистов, поскольку раскрывает широкие возможности междисциплинарного подхода к изучению подобных объектов. В этой связи работа авторов рекомендуется к печати в представленном виде, не требующем существенной переработки.

Отзыв на статью

В. И. Силаев, М. Н. Паршукова, С. М. Слепченко, И. В. Смолева,
Д. В. Киселёва, С. Н. Шанина, Е. А. Тропников, А. Ф. Хазов

Усть-Полуйское городище-святилище: опыт минералого-геохимических исследований человеческих костных остатков

В работе коллектива авторов под руководством д. г-м. н. В. И. Силаева обсуждаются результаты впервые проведённых на севере Евразии комплексных минералого-геохимических исследований антропологических материалов из погребений бронзового-железного веков, обнаруженных на Усть-Полуйском городище-святилище (Ямало-Ненецкий АО Тюменской обл.). Обобщение полученных экспериментальных данных даёт авторам основание сделать вывод о том, что костные останки в погребениях, выявленных на территории Усть-Полуйского археологического памятника являются гораздо более древними, чем собственно Усть-Полуйское городище-святилище и одновременно разновозрастными, как это и следует из данных радиоуглеродного датирования.

Авторы предполагают, что исследованные костные останки принадлежат популяции праполуйцев-охотников и рыбаков, существовавшей за 500—1500 лет дополуйцев-оленоводо, которым принадлежало Усть-Полуйское городище-святилище.

Авторами был сделан вывод о том, что на рубеже поздней бронзы и раннего железного века вероятно происходила постепенная деградация охотничьей экономики праполуйцев, что выражалось в увеличении в их пище растительной компоненты за счёт мясной. Данное обстоятельство могло послужить толчком к переходу от охоты к одомашниванию северного оленя в режиме подвижного скотоводства.

Эти исторические выводы сделаны авторами на основании анализа соотношения стабильных изотопов кислорода, углерода и азота в костях погребённых, и интерпретации полученных данных, послужившей основой для определения палеодиет древнего населения Усть-Полуйского городища-святилища.

Анализ стабильных изотопов азота и углерода — один из современных методов изучения различных аспектов жизни древних популяций, включая диету и экономику (Святко, 2016). Исследования

основываются на обусловленности изотопного состава углерода и кислорода в костном биоапатите диетой и потребляемой живыми организмами водой, а во-вторых, зависимостью изотопного состава углерода и азота в костном коллагене от изотопного состава этих элементов в пище, поглощаемой живыми организмами в течении как минимум последних 10—20 лет их жизни.

Несмотря на относительно большое количество работ, палеодиетарные исследования с применением изотопного анализа в северной Евразии находятся на этапе накопления данных. Одним из важнейших критериев этих исследований является систематический подход, включающий изотопный анализ костных остатков не только людей, но и всех потенциальных составляющих диеты — наземных и водных животных, а также образцов растений (т. н. фоновых образцов) (Святко, 2016).

В настоящее время многие регионы, группы населения и явления ещё остаются неизученными, например, влияние климатических изменений на изотопные показатели людей и животных. В связи с этим отметим, что работа существенно расширяет географию палеодиетарных исследований, т. к. в ней впервые опубликованы достоверные данные по палеодиетам древних обитателей арктических широт Евразии.

На сегодняшний день в мире проводится огромное количество изотопных исследований, в частности для изучения экономики древних народов в переходные периоды между различными археологическими эпохами. Однако большая их часть сконцентрирована на палеодиетарной проблематике. Исследование коллектива под руководством В. И. Силаева отличаются от этих работ в лучшую сторону, благодаря большей глубине исследований. Авторами помимо изотопных исследований поведён анализ микростроения костных остатков их нанопористости, химический состав биоапатита, аминокислотный состав коллагена. Помимо выводов по палеодиете древних индивидов авторы получили интересные и многообещающие для дальнейшей разработки данные, свидетельствующие о различном возрасте остатков погребённых, которые подтверждаются результатами исследований конституции костных останков практически на всех уровнях организации костного органоминерального композита, проявляясь в различиях механической прочности костей, степени эпигенетического изменения их микроструктуры и нанопористости, в степени иллювиирования костей терригенным материалом, в обогащения костей ксенобиотными микроэлементами, в степени деградации костного коллагена и

содержания в нем химических примесей, в пропорциях между аминокислотами, формирующими структуру коллагена, в степени рацемизации аминокислот, в колебаниях изотопного состава углерода, кислорода в биоапатите, а также углерода и азота в коллагене. Подобного рода исследования в применении к палеоантропологии-чeskому материалу являются пионерными в мировой науке.

Особо следует отметить, что все палеодиетарные исследования с применением изотопного анализа, объектом которых являются материалы, полученные на территории России, проводятся в иностранных лабораториях. Работы В. И. Силаева и его группы — первые, полностью проведённые в России.

Проведённые коллективом под руководством В. И. Силаева исследования — яркий образец подлинно междисциплинарных исследований в антропологии, которые становятся крайне необходимыми для дальнейшего развития не только антропологии, но и для всего комплекса наук о человеке. Исследования имеют большую перспективу и, применённые в комплексе с другими методами, позволяют достоверно реконструировать основные элементы систем жизнеобеспечения древнего населения, воссоздать палеоэкологические условия среды обитания древнего населения.

Продолжение этих, столь успешно начатых исследований с привлечением специалистов-археологов и антропологов, может привести к подлинной революции в наших знаниях об образе жизни и экономике первобытных коллективов, осваивавших арктические широты Евразии тысячелетия назад.

*П. Ю. Павлов,
д. и. н., зав. сектором отдела археологии
Института языка, литературы и истории
Коми НЦ УрО РАН*

Содержание

Предисловие	4
Введение	6
История открытия и общая характеристика Усть-Полуйского городища-святилища	7
Костные останки в человеческих погребениях	10
Объекты и методы исследований	15
Микростроение костных образцов	17
Нанопористость	21
Химический состав	23
Микроэлементы	27
Биоapatит	32
Коллаген	36
Биогенные изотопные сигналы	47
Заключение	53
Conclusion	54
Благодарности	54
Литература	55
Приложение 1	62
Приложение 2	65