

ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ
ОБЪЕКТОВ КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ

УДК 902:543.544.3

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНОЙ СМЕСИ
ИЗ ЭЛИТНОГО ПОГРЕБЕНИЯ САРГАТСКОЙ КУЛЬТУРЫ
В СРЕДНЕМ ПРИИРТЫШЬЕ

© 2020 г. Д. В. Киселева^{1,*}, Д. А. Данилов², Д. В. Домрачева², А. Я. Труфанов³,
А. Н. Хорькова², С. В. Шарапова⁴

¹ Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

³ ООО Научно-аналитический центр проблем сохранения культурного и природного наследия “АВ КОМ – Наследие”,
Екатеринбург, Россия

⁴ Институт истории и археологии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*E-mail: kiseleva@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 15.10.2020 г.

После доработки 17.11.2020 г.

Принята к публикации 17.11.2020 г.

Представлены результаты исследования растительной смеси из древнего сосуда, находившегося в богатом захоронении могильника Исаковка 1 (Горьковский район Омской области, правый берег Иртыша). По археологическому материалу датировка комплекса определяется не ранее I–II вв. н.э. Анализ вещества проводился методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием после кислотного метанолиза. В составе смеси обнаружены алифатические липиды (жирные кислоты, фитостерол), терпены (монотерпены, сесквитерпены, дитерпены и тритерпены), обусловленные наличием в больших количествах эфирных масел и смол растительного происхождения. Присутствие в составе ряда диагностических соединений (производные босвеллиевой кислоты, амирины, лупеол) позволяет предположить о вхождении в состав смеси ладана из смолы Босвеллии. Поскольку психотропных веществ (каннабиноидов и никотиноидов) не обнаружено, такое сочетание может быть характерным для ароматической смеси, благовония или фимиама на основе ладана из Босвеллии.

DOI: 10.1134/S1992722320050052

ВВЕДЕНИЕ

Круг вещественных источников, являющихся объектами археологических исследований, очень широк и включает в себя как неорганические, так и органические материалы. Помимо артефактов (посуда, орудия, оружие, украшения и т.п.) находки из руинированных сооружений и культурного слоя представлены фаунистическими (кость и окаменелости) и растительными (пыльца, семена, угли) остатками. Еще с древности кроме непосредственного употребления в пищу растительное сырье широко применялось для производства лекарств, входило в состав ядов, психотропных веществ [1], духов, благовоний, фимиама, косметики и красителей [2].

Геродот описывал использование скифами конопляного семени для воскуриваний [3]. Археологические подтверждения этому были обнаружены в высокогорных районах Алтая в погребениях пазырыкской культуры. Так, во Втором Пазырыкском кургане внутри бронзового котла-

курильницы находились семена конопли, упакованные в кожаную орнаментированную флягу [4]. Семена кориандра, которые, по мнению авторов, применялись для благовоний, найдены в кургане 1 могильника Ак-Алаха 3 на каменном блюде, помещенном в изголовье умершей [5]. Для лесостепной саргатской культуры Зауралья и Западной Сибири утверждалась практика наркотических воскуриваний [6]. Иное употребление душистых ароматов в обряде представлено остатками растительных волокон в своеобразных погребальных подушках. Например, под голову мужчины в кургане 1 могильника Верх-Кальджин 2 была положена войлочная подушка, набитая стеблями, листьями, соцветиями и плодами зизифоры [5]. Очевидно, что обыкновение набивать подушки душистыми травами и помещать их под голову покойного имело широкое распространение в скотоводческих культурах эпохи железа от среднедонского населения до племен высокогорного Алтая [5, 7, 8]. К сожалению, в большинстве слу-

чаев органика попросту не доходит до исследователя, в таких ситуациях возрастает роль естественно-научных методов.

Аморфные (не имеющие кристаллической структуры) органические остатки независимо от их возраста и среды захоронения представляют собой сложные смеси, содержащие многочисленные молекулярные компоненты, сильно различающиеся по летучести, полярности и молекулярным массам, преобразованные деятельностью человека и измененные вследствие природного разложения [9]. Выявление и определение таких веществ является актуальной аналитической задачей и требует применения усовершенствованных методик анализа многокомпонентных органических смесей.

В современной археологии широко применяется анализ органических остатков (Organic Residue Analysis, ORA), став сформировавшейся дисциплиной [10]. Липиды (жиры, воски и смолы) могут сохраняться на протяжении длительного времени, поскольку они обладают гидрофобными свойствами, т.е. не растворяются в воде. Такая стойкость липидов приводит к их относительно более высокой сохранности по сравнению с другими биомолекулами, такими как ДНК, протеины или углеводы [11].

Липиды подразделяются на три больших класса: триглицериды (TG), фосфолипиды и стеролы. Стеролы могут иметь как животное происхождение (зоостеролы, из которых самым распространенным является холестерин), так и растительное (фитостеролы). Триглицериды являются главной формой нахождения липидов в живых организмах и состоят из молекулы глицерола, соединенной с тремя жирными кислотами (ЖК). Жирные кислоты отличаются друг от друга по двум важным параметрам: длине углеродной цепочки и степени ненасыщенности. Самыми распространенными насыщенными ЖК как животного, так и растительного происхождения являются соединения с неразветвленной углеродной цепочкой, содержащие 16 и 18 атомов углерода – пальмитиновая ($C_{16:0}$) и стеариновая ($C_{18:0}$) кислоты. Именно они чаще всего сохраняются в органических остатках, поскольку ненасыщенные ЖК довольно легко разрушаются [11].

Необходимость исследования малых содержаний сохранившихся липидных компонентов в археологических образцах обуславливает разработку и применение подходящих методик экстракции, очистки и анализа методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МС) – методом, наиболее часто используемым для качественного и количественного анализа сложных органических смесей, в том числе археологического происхождения [9]. В упрощенном виде соединения, присутствующие в смеси, разделяются

посредством газовой хроматографии, а индивидуальные пики затем идентифицируются по масс-спектрам их фрагментов.

Цель данной работы – определение органических веществ, входящих в состав растительной смеси, происходящей из археологического объекта, методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Курганный могильник Исаковка I располагался в Горьковском районе Омской области на правом берегу реки Иртыш (рис. 1а, 1б), изучался Иртышским отрядом Института археологии в 1976 г. [12] и Среднеиртышской археологической экспедицией Омского государственного университета в 1989 г. [13]. Памятник относится к саргатской культуре. Материалы раскопок не опубликованы. Сосуд с растительной смесью был найден в 1989 г. в неразграбленном элитном воинском захоронении (курган 3, могила 6). Другие предметы сопроводительного инвентаря представлены лепной керамикой, воинским снаряжением, металлическим и керамическим импортом (гончарные сосуд и кальян, эллинистические чаши и фалары, китайский чайник на поддоне, бронзовые котлы). По антропологическим определениям в могильной яме захоронен мужчина, возраст смерти которого составлял 30–35 лет [13]. Погребение датируется не ранее I–II вв. н.э.

Сосуд, на дне которого была обнаружена исследуемая смесь, располагался справа от погребенного (рис. 1в). Он имел закрытую баночную форму с шаровидным (?) туловом диаметром около 15 см. В его горловину была встроена непостоянная конструкция из железа. Она состояла из пяти горизонтально ориентированных колец, приваренных вокруг стержня и сваренных друг с другом. Стержень, в свою очередь, являлся нижним звеном цепи, состоявшей как минимум из двух звеньев. В могиле эта конструкция была подвешена к потолку погребальной камеры.

Для анализа отобрали четыре навески исследуемого образца массой примерно 0.5 г. Каждую навеску обработали 5 мл одного из четырех растворителей: гексан, хлороформ, ксилол, метанол. Для лучшей экстракции пробы помещали в ультразвуковую ванну на 30 мин, после чего их центрифугировали в течение 10 мин при 3000 об./мин. Наибольшая степень экстракции была достигнута при использовании ксилола и метанола, причем качественно хроматограммы оказались практически идентичны.

Для получения ЖК-профиля 0.5 г пробы обрабатывали метанолом, подкисленным газообразным хлороводородом. Для лучшего протекания реакции метилирования пробу помещали в ульт-

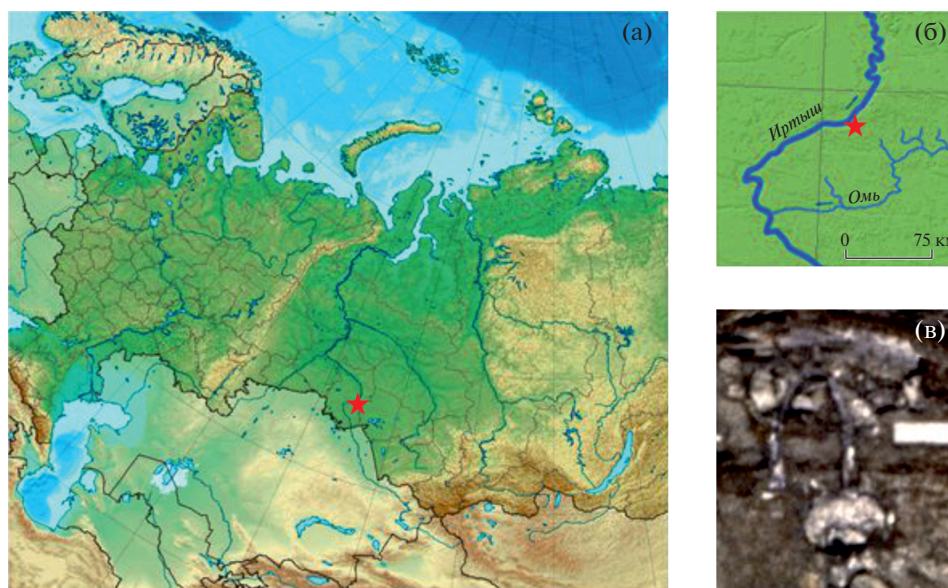


Рис. 1. Могилиник Исаковка I: а, б — местоположение памятника (отмечено красной звездочкой), в — сосуд с растительной смесью в могиле б (курган 3).

тразвуковую ванну на 15 мин, после чего центрифугировали в течение 10 мин при 3000 об./мин. Раствор отделяли от твердой фазы и упаривали под азотом, а образовавшийся осадок растворяли в гексане.

Для проведения анализа использовали газовый хроматограф Perkin Elmer Clarus 600 с масс-спектрометром Perkin Elmer Clarus 600T, лайнер с внутренним диаметром 4 мм, капиллярную колонку Elite-5MS 30 м × 250 мкм, толщина пленки фазы 0.25 мкм. Ионизацию осуществляли электронным ударом (EI, 70эВ). Диапазон получения масс-спектров составил 35–400 Да. Температура интерфейса масс-спектрометра составила 200°C, температура источника ионов 180°C. Общее время анализа — 77.5 мин. Температура инжектора составляла 200°C. Программа ГХ состояла из равномерного увеличения температуры с 30 до 300°C со скоростью 4°C/мин, за которым следовал изотермический период при температуре 300°C в течение 10 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате анализа получена хроматограмма с большим числом пиков, содержащая помимо пиков метиловых эфиров ЖК пики эфирных масел исследуемой пробы (рис. 2). Идентификация пиков проведена с использованием встроенной библиотеки масс-спектров и литературных источников, а также путем сопоставления с образцами сравнения и собственной интерпретации масс-спектров (табл. 1). Помимо этого, для расшифровки использовали прием выделения ха-

рактеристических ионов и получили хроматограмму (рис. 3), содержащую все пики метиловых эфиров ЖК.

В составе растительной смеси обнаружены алифатические липиды (ЖК, фитостеролы), терпены (монотерпены, сесквитерпены, дитерпены и тритерпены), обусловленные наличием больших количеств эфирных масел и смол растительного происхождения (табл. 1).

Алифатические соединения. Ранее в [14, 15] было показано, что соотношение массовых долей насыщенных ЖК P/S (пальмитиновой $C16:0$ и стеариновой $C18:0$), P/M (пальмитиновой $C16:0$ и миристиновой $C14:0$), P/L (пальмитиновой $C16:0$ и лауриновой $C12:0$) может быть использовано для идентификации остатков жиров и масел в археологических материалах. При расшифровке ЖК-профиля исследуемого растительного образца (рис. 3) соотношение кислот составило: P/S — 2.2, P/M — 6.6, P/L — 13.

Это может свидетельствовать о преимущественно растительном происхождении ЖК, входящих в состав компонентов смеси. В смеси обнаружен также стигмастерол — фитостерол, входящий в состав растительных масел.

Терпены. Углеводороды терпены в больших количествах содержатся в хвойных растениях, а также во многих эфирных маслах. В составе исследованной растительной смеси обнаружены тритерпены ряда урсана и лупана.

Наличие производных босвеллиевых кислот (метиловый эфир 3-Keto- β -босвеллиевой кислоты, который мог образоваться в результате этерификации метиловым спиртом свободных босвел-

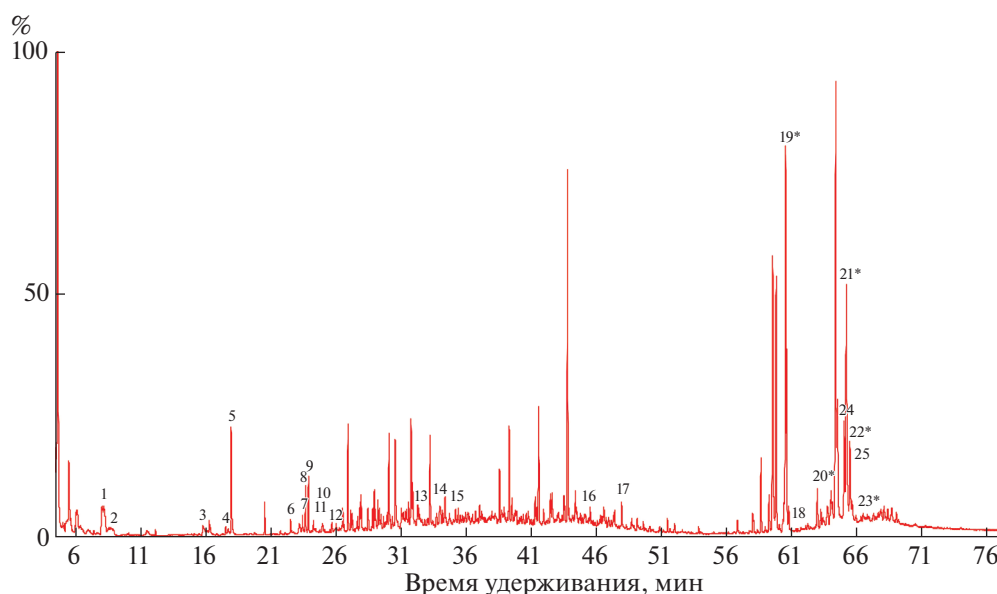


Рис. 2. Хроматограмма экстракта археологической растительной смеси в метаноле. Идентификация пиков приведена в табл. 1.

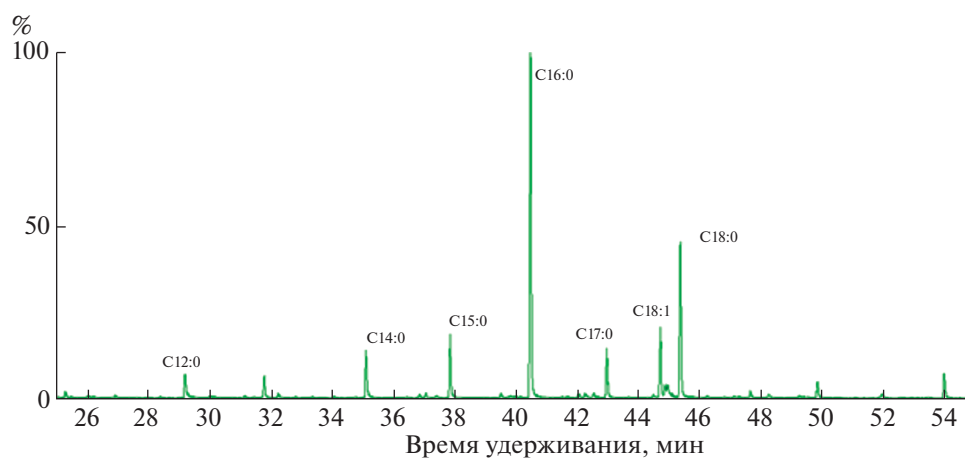


Рис. 3. Хроматограмма жирокислотного состава археологической растительной смеси после кислотного метанолиза.

лиевых кислот) может быть диагностическим признаком ладана, изготовленного из смолы Босвеллии. Ладан (олибанум) – ароматическая смола, получаемая из определенных видов деревьев рода Босвеллия (семейство Бурзеровые), произрастающих в Восточной Африке, на Аравийском полуострове и в Азии [16]. Амирины, обнаруженные при анализе, также могут быть результатом жизнедеятельности целого ряда высших растений, включая Босвеллию [16]. Тритерпен лупеол, диагностированный в исследованной смеси, также входит в состав ладана [16].

Тритерпен сквален – биохимический прекурсор стигмастерола в растениях, обнаружен в не-

которых растительных маслах (оливковом, хлопковом, льняном, амарантовом, аргановом и др.).

Фенольный дитерпен тотарол, обнаруженный в смеси, является диагностическим признаком растений семейств Кипарисовых (кипарис, можжевельник), Подокарповых (подокарп), а также Сосновых (атласский кедр) [16]. Наиболее вероятным компонентом можно считать можжевельник, содержащий тотарол в качестве главного дитерпенового соединения, поскольку его ягоды довольно широко применялись как ароматизирующее вещество на протяжении длительного времени. Тем не менее невозможно полностью исключить остальные потенциальные растительные источники тотарола, поскольку благовония из

Таблица 1. Основные терпеновые соединения, идентифицированные в археологической смеси

Класс соединений	Номер пика на хроматограмме (рис. 2)	Время удерживания, мин	Название	Возможные источники
Монотерпены	1	8.09	Альфа-пинен	Смолы сосны и других хвойных, ЭМ розмарина, эвкалипта; основной компонент скипидара (соснового масла)
	3	15.85	Сабинол	ЭМ можжевельника, кипариса, полыни горькой и полыни клейковатой
	4	17.60	Миртеналь	ЭМ кардамона, апельсина, лимона, мяты
	5	18.03	Вербенон	ЭМ вербены
	10	25.17	Лимонен	ЭМ цитрусовых
Дитерпены	16	45.48	Тотарол	Растения семейств Кипарисовых (кипарис, можжевельник), Подокарповых, Сосновых (атласский кедр)
Тритерпены	18	61.50	Сквален	Растительные масла (оливковое, хлопковое, льняное, амарантовое, аргановое и др.)
	19*	60.57	*Метилвый эфир 3-Кето-β-босвеллиевой кислоты	Растения рода Босвеллия (семейство Бурзеровые)
	20*	63.42		
	21*	65.06		
	22*	65.49		
	23*	65.96		
	24	65.22	Альфа-амирины	Эпикутикулярный воск растений, покрывающий тонким слоем листья, стебли и плоды растений
25	65.67	Лупеол	Растения рода Босвеллия (семейство Бурзеровые),	
Сесквитерпены	6	22.60	Гермакрен А, D	ЭМ яснотки, померанца
	7	23.49	Альфа-копаен	ЭМ сосны, скипидар
	8	23.73	Бета-бурбонен	ЭМ герани розовой
	9	23.96	Бета-элемен	ЭМ розмарина, цитрусовых, аниса, мяты
	11	25.18	Альфа-кубебен	ЭМ растений семейства Перечных
	12	25.75	Кариофиллен	ЭМ евгении, гвоздичного дерева
	13	32.31	Гвайазулен	ЭМ древесины пало санто, ромашки и др.
	14	34.10	Глобулол	ЭМ эвкалипта и др.
	15	35.24	Спатуленол	Эфирные масла полыни
17	47.98	Cedrane-8,13-diol	ЭМ хвойных	
Терпеноиды	2	8.66	Карвон	ЭМ тмина, укропа и мяты

Примечание. ЭМ – эфирное масло.

Подокарповых, произрастающих в приэкваториальных районах Китая и истоках Нила, а также атласского кедра из Атласских гор Марокко и Алжира [16] могли быть импортированы наряду с другими предметами из захоронения.

Кроме того, в смеси идентифицированы сесквитерпены кариофиллен, гвайазулен, спатуленол, глобулол и др., а также терпеноид карвон, которые являются компонентами эфирных масел

и присутствуют в ряде растений и хвойных (табл. 1).

Использование благовоний имеет длительную историю; уже с конца четвертого тысячелетия до н.э. стали появляться арабские “курильницы” благовоний, а египтяне путешествовали на дальние расстояния для импорта ладана и мирры. Ладан высоко ценился в Ассирии, Вавилоне, Персии, Греции, а пика своего распространения достиг при

римлянам, которые окуривали благовониями храмы, использовали их при погребениях и т.д. [16].

Мирра является другой распространенной основой для благовоний, которую часто путали с ладаном, поскольку источником ладана и мирры являются деревья одного семейства Бурзеровых, произрастающие в одинаковых регионах. Тем не менее эти деревья относятся к различным родам (Босвеллия и Коммифора), и их смолы имеют различный химический состав. В исследованном образце соединений, связанных с коммифорой, не обнаружено.

Имеющийся образец проверили на наличие каннабиноидов [1] и никотина, а также сравнили с современными образцами табачной продукции. Анализ показал их отсутствие, что может свидетельствовать о том, что данная смесь не применялась как вещество, изменяющее сознание.

Наличие полиядерных ароматических углеводородов (1,7-диметилнафталин) в исследованной смеси может свидетельствовать о пиролитических процессах при достаточно невысокой температуре (порядка 100°C), которым подвергалась смесь в процессе воскуривания благовония [17].

Можно предположить, что данный образец является смесью эфирных масел, выделенных из различных растений с добавками сгущающих компонентов. Кроме того, образец содержит большое количество смол. Такой состав может быть характерен для ароматической смеси, благовония или фимиама [2, 16, 18], в составе которого присутствует ладан на основе смолы Босвеллии.

Полученные результаты оказались значимыми не только в плане состоятельности археологических гипотез. Новые данные позволяют расширить географию межкультурного взаимодействия (прямого или опосредованного) населения Западной Сибири с весьма отдаленными территориями, а также дополнить сведения к характеристике древней лесостепной элиты. Отсутствие каннабиноидов и никотина в составе растительной смеси оставляет открытым вопрос о практике наркотических воскуриваний в саргатской среде. Гипотетически она не исключается, однако прямых свидетельств этому нет, но есть возможность это проверить естественно-научными методами. Наличие благовоний из растительного сырья, распространенного за пределами региона, при принятии столь отдаленного происхождения атласского кедра и можжевельника диссонирует с известными археологическими данными для других культур раннего железного века. Так, для остатков трав зизифоры из погребений пазырыкской культуры установленным регионом произрастания является Горный Алтай. Более того, допускается, что сбор растения осуществлялся впрямую по пути на зимние пастбища [5]. Обращает на себя внимание и факт купажирования различных ком-

понентов эфирных масел в исаковском образце, тогда как в пазырыкских материалах реконструируется моновидовое растительное сырье для сопровождения умерших на “небесные пастбища” (конопля, кориандр) [5].

Территориально далекое происхождение растительного сырья анализируемой смеси весьма показательно в семантическом аспекте погребального обряда. Для большинства элитных комплексов степного пояса Евразии в составе погребальных приношений характерно присутствие “редкостей”, т.е. предметов, не связанных с местной средой – парадные оружие и конская упряжь, высокохудожественные предметы, в том числе привезенные издалека, в них нередко наборы драгоценных сосудов для вечного пира [19]. Состав импорта в богатом погребении могильника Исаковка I, где была найдена смесь, крайне эклектичен. Вычурность наблюдается как в разнообразии форм и назначения емкостей, так и в их географии: гончарные сосуд и кальян, эллинистические чаши и фалары, китайский чайник на поддоне, бронзовые котлы. Эти дары “экстремально богаты”, что было свойственно погребениям элиты с особо пышными погребальными приношениями [20, 21]. Очевидно, что найденные в захоронении импорты являлись дипломатическими дарами или трофеями, а их появление в лесостепи Западной Сибири связано не только (или даже не столько) с торговлей, а могло произойти в результате контактов (как мирного, так и военного характера) или в результате участия воинов саргатской культуры в каком-то мероприятии. Все вместе они иллюстрируют собирательный образ воина, который формировался его сородичами необходимым набором вещей [6]. Это хорошо фиксируется археологически, а в наиболее сложившемся (ярком) виде он представлен в комплексах первых веков н.э. Дополнительным источником информации к происхождению предметов престижа является исследованная современными методами растительная смесь. Лесостепные коллективы Зауралья и Западной Сибири несомненно были включены во внешнеполитическую орбиту кочевых и оседлых сообществ Евразии в эпоху железа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лабораторными исследованиями установлено, что в состав анализируемого вещества входит большое число эфирных масел и смол, вероятно, выделенных из различных растений. Поскольку психотропных веществ (каннабиноидов) не обнаружено, такой состав может быть характерен для ароматической смеси, благовония или фимиама на основе ладана из Босвеллии.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование проведено при финансовой поддержке

Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-09-00194 А). Археологическая часть выполнена в рамках государственного задания по проекту № АААА-А16-116040110036-1 “Древние и средневековые культуры Урала: глобальные особенности в региональном контексте”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ren M., Tang Z., Wu X. et al.* // *Sci. Adv.* 2019. V. 5. № 6. P. eaaw1391.
2. *Day J.* // *J. Experimental Botany.* 2013. V. 64. № 18. P. 5805.
3. *Геродот.* История в девяти книгах. М.: Олма-Пресс Инвест, 2004. 640 с.
4. *Руденко С.И.* Культура населения Горного Алтая в скифское время. М.; Л.: Наука, 1953. 402 с.
5. *Полосьмак Н.В.* Всадники Укока. Новосибирск: Инфолио-пресс, 2001. 336 с.
6. *Корякова Л.Н.* // Очерки культурогенеза народов Западной Сибири / Отв. ред. Кулемзин В.М., Матюшенко В.И. Томск: Изд-во ТГУ, 1994. Т. 2: Мир реальный и потусторонний. С. 113.
7. *Либеров П.Д.* Памятники скифского времени на Среднем Дону. Серия: Свод археологических источников. Д1-31. М.: Наука, 1965. 112 с.
8. *Пузикова А.И.* Курганные могильники скифского времени Среднего Подонья. М.: Индрик, 2001. 272 с.
9. *Regert M.* // *Mass Spectrometry Reviews.* 2011. V. 30. № 2. P. 177.
10. *Evershed R.P.* // *Archaeometry.* 2008. V. 50. № 6. P. 895.
11. *Dunne J.* *Organic Residue Analysis and Archaeology. Supporting Information. HEAG058b* // *Historic England.* 2017. Available at <https://historicengland.org.uk/images-books/publications/organic-residue-analysis-and-archaeology/>
12. *Могильников В.А.* Отчет о работах Иртышского отряда в 1976 г. // Архив ИА РАН, Р-1, № 6659.
13. *Погодин Л.И.* Отчет об археологических исследованиях в Нижнеомском и Горьковском районах Омской области в 1989г. // Архив ИА РАН, Р-1, № 13932, 13933, 13934, 13935.
14. *Evershed R.P., Dudd S.N., Copley M.S. et al.* // *Acc. Chem. Res.* 2002. V. 35. P. 660.
15. *Пожидаетов В.М., Сергеева Я.Э., Слушная И.С. и др.* // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 52. № 12. С. 73.
16. *Baeten J., Deforce K., Challe S. et al.* // *PLoS ONE.* 2014. V. 9. № 11. P. e113142.
17. *Eggert T., Hansen O.C.* // *Survey of Chemical Substances in Consumer Products.* 2004. V. 39. P. 1.
18. *Modugno F., Ribechini E., Colombini M.P.* // *J. Chromatography A.* 2006. V. 1134. № 1–2. P. 298.
19. *Мордвинова В.И.* // Археологическое наследие. Античность. Скифы. Сарматы. 2020. №1 (3). С. 259.
20. *Egg M.* *Sozialarchäologische Betrachtungen zu den Hallstattzeitlichen Fürstengräbern von Kleinklein (Bez. Leibnitz, Weststeiermark). Eine Zwischenbilanz* / M. Egg, D. Quast (Hrsg.) // *Aufstieg und Untergang (Monographien des Römisch-Germanischen Zentralmuseums 82).* Mainz: RGZM, 2009. S. 31.
21. *Kossack G.* // *Selected Studies in Archaeology.* Rahden: Marie Leidorf Verlag, 1998. P. 13.