

ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ ОБЪЕКТОВ КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ

УДК 902, 543.544.3, 543.422.3-74

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРОДЫ МАТЕРИАЛА ОБМОТКИ ЛУКА ИЗ МОГИЛЬНИКА СКИФСКОГО ВРЕМЕНИ САРЫГ-БУЛУН (ЦЕНТРАЛЬНАЯ ТУВА)

© 2023 г. А. Ю. Лобода¹, В. М. Пожидаев¹, В. С. Бусова², С. Н. Малахов¹, М. Е. Килуновская²,
Вл. А. Семенов², Е. Ю. Терещенко^{1,3}, Е. Б. Яцишина¹

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Институт истории материальной культуры РАН, Санкт-Петербург, Россия

³Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: lobodaau@mail.ru

Поступила в редакцию 13.06.2023 г.

После доработки 13.06.2023 г.

Принята к публикации 13.06.2023 г.

Представлены результаты исследования обмотки лука из захоронения алды-бельской культуры в кургане 2, погребение 5, на могильнике Сарыг-Булун (Центральная Тува, Россия), датированного концом VII—началом VI вв. до н.э. Согласно первой публикации и предположениям археологов, обмотка могла быть биоорганического происхождения, но в последние годы этот довод был поставлен под сомнение благодаря схожим находкам растительного происхождения. Исследования методами ИК-спектроскопии и хроматографии показали, что материалом обмотки плечей древнего лука была рыба кожа.

DOI: 10.56304/S199272232305014X

ВВЕДЕНИЕ

Артефакты, изготовленные из органических материалов, несут в себе важную историческую информацию. Их изучение зачастую осложняется как состоянием сохранности самих артефактов, так и деструкцией составляющих их органических соединений. Данные, получаемые в результате исследований подобных артефактов, могут представлять большую ценность для археологических исследований и реконструкции быта и традиций представителей разных культур.

В 1988 г. Тувинской археологической экспедицией Института истории материальной культуры РАН под руководством М.Е. Килуновской и Вл.А. Семенова в кургане 2 на могильнике Сарыг-Булун (Центральная Тува, Россия) было обнаружено частично мумифицированное погребение в деревянной колоде, отнесенное к алды-бельской культуре и датированное концом VII—началом VI вв. до н.э. В могиле 5 была захоронена девочка возрастом 6–7 лет [1, с. 11; 2], несмотря на обнаруженный здесь характерный для большинства мужских погребений инвентарь — деревянный лук, чекан со втоком на деревянной рукояти, колчан со стрелами, нож и наборный пояс. Органические составляющие этих предметов, а также головной убор и шуба хорошо сохранились благода-

ря отсутствию доступа воздуха — крышка колоды из лиственницы была плотно закрыта к моменту обнаружения находки, а сама могила перекрыта несколькими слоями плит, тесно прилегающими друг к другу. Примечательно, что вместе с сегментовидным луком сохранились фрагменты его обмотки — иссушенной золотистой субстанции, на которой видны насечки природного характера (рис. 1) и крупный пучок сухожилий, использованный, вероятно, для усиления плечей лука при стрельбе.

С момента обнаружения находок многие исследователи делали различные предположения о природе обмотки лука. Так, еще в ходе раскопок палеозоолог А.В. Гальченко (АлтГУ, Барнаул) высказал гипотезу, что найденный лук обтянут рыбьей кожей. Поэтому во всех последующих публикациях данная находка описывалась как обтяжка-облицовка лука из кожи налива [1, с. 394; 3; 4, с. 17]. В 2019 г. А.Я. Мазиной (ВХНРЦ им. акад. И.Э. Грабаря, Москва) была проведена первая технико-технологическая экспертиза этого объекта в лаборатории физико-химических исследований, которая показала, что обмотка имеет в своем составе деградировавшие белковые соединения [1, с. 394].

Внешний вид обмотки (темная и вместе с тем золотистая хрупкая пересушенная субстанция с



Рис. 1. Лук из погребения 5 могильника Сарыг-Булун: 1 – деревянная основа, 2 – рисунок деревянного лука [3], 3 – обмотка лука, 4 – пучок сухожилий (внешняя сторона) с плечей лука. 1, 3, 4 – фото А.А. Макеевой.

природными “насечками”) близок к золотистой коре караганника (или караганы) – растения, которое достаточно широко произрастает в лесостепных и горных районах Тувы (лат. *Saragana*) и могло использоваться в декоративных целях (рис. 1). Например, в кургане 1 могильника Олон-Курин-Гол 10 (Монголия, пазырыкская культура) был найден лук скифского времени с декоративной отделкой тонкой “проваренной” берестой [5, с. 466, рис. 36]. А в кургане Аржан-2 (Уюкская котловина, Тува, VII в. до н.э.) лук “царя”, судя по сохранившимся фрагментам, был сложносоставным – из деревянных планок, обернутых берестой, под которой был зафиксирован “дополнительный волокнистый органический слой” [6, с. 50]. Согласно реконструкции это был именно “скифский” лук, т.е. короткий рекурсив-

ный с рефлексной рукоятью [7, с. 220]. Он был длиннее – 117 см, но длина тетивы составляла 95 см.

Остатки лука также были обнаружены при раскопках в Монгун-Тайге на могильнике Холаш, курган 83. Там был найден деревянный лук длиной ~127–130 см, его корпус был обтянут рыбьей кожей, которая лучше всего сохранилась на концах (шириной до 4 см). Фрагменты от полосок, похожих на описанные выше, Тувинская экспедиция нашла и на могильнике Суглуг-Хем 1, датированном II вв. до н.э. [4, с. 17].

Для идентификации природы компонентов, входящих в состав археологических находок, в последнее время широко используются различные физико-химические методы: ИК-спектроскопия, атомная спектроскопия, масс-спектрометрия (МС),

газовая и высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическими детекторами (ГХ/МС и ВЭЖХ/МС) [8–16].

Цель настоящей работы – определение природы материала обмотки плечей древнего лука (конец VII–начало VI вв. до н.э.) [1, с. 404] из погребения 5 могильника Сарыг-Булуи в Центральной Туве, подтверждение или опровержение гипотезы биоорганического происхождения редкого облицовочного материала.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования материала обмотки плечей древнего лука из погребения 5 могильника Сарыг-Булуи в Центральной Туве проходили в несколько этапов и были основаны на двух гипотезах – растительном или животном происхождении материала обмотки. Первым этапом исследования стало сравнительное изучение ИК-спектров образца обмотки древнего лука и образцов коры современного караганника из степных районов Тувы. Для проверки гипотезы животного (биоорганического) происхождения материала обмотки древнего лука были проведены исследование растворимости исследуемого образца в водной щелочи, анализ содержания белка методом Бредстэда, а также анализ состава аминокислот (АМК) коллагеновых белков методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). Для проверки гипотезы использования рыбьей кожи проводили анализ состава липидных веществ в экстракте материала обмотки лука методом ГХ/МС.

Регистрацию ИК-спектров проводили при помощи ИК-фурье-спектрометра Nicolet iS50 (Thermo Fischer Scientific, США) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (кристалл – алмаз, светодетектор – KBr) в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, число сканов – 64, разрешение – 4 см^{-1} . Исследование проводили без какой-либо дополнительной пробоподготовки образца.

Определение состава АМК материала обмотки плечей древнего лука проводили методом ТСХ на алюминиевых пластинах, покрытых силикагелем (пластинки TLC Silicagel 60 ($10 \times 20\text{ мм}$)). Для этого раствор образца, полученный при исследовании растворимости в водной щелочи, разбавляли вдвое водой и подкисляли до $\text{pH} = 7.5$ разбавленной соляной кислотой. Для разделения зон АМК использовали систему растворителей: *n*-бутанол–кислота уксусная ледяная–вода (4:1:1). Пробу исследуемого раствора на пластинку наносили с помощью микрошприца объемом 25 мкл так, чтобы диаметр пятна не превышал 4–5 мм, а центр пятна находился на линии старта. Параллельно на стартовую линию пластинки наносили 5 мкл смеси 0.1%-ных водных растворов стандартных образцов глицина и валина. Проявку хроматогра-

фических зон АМК на пластинах осуществляли путем обработки 1%-ным раствором нингидрина в этаноле и последующего нагревания в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 3–5 мин. На хроматограмме испытуемого раствора отмечали пятна по положению, соответствующие пятнам на хроматограмме раствора стандартных образцов АМК, и сравнивали интенсивности их окраски.

Анализ состава липидных веществ в экстракте образцов материала обмотки древнего лука проводили методом ГХ/МС. Для этого к $\sim 10\text{ мг}$ исследуемого материала образца обмотки добавляли 2 мл 3%-ного раствора серной кислоты в метаноле и обрабатывали на УЗ-бане (80°C в течение 3 ч). После охлаждения до комнатной температуры к реакционной смеси добавляли 2 мл воды и 5 мл эфира и энергично встряхивали в течение 10 мин. Слои разделяли, верхний эфирный слой отделяли и упаривали при комнатной температуре до сухого остатка. Остаток растворяли в 50 мкл *n*-гексана и исследовали методом ГХ/МС.

ГХ/МС-анализ проводили на хроматографе HP-6890 с МС-детектором MSD 5975 фирмы Agilent Technologies. Условия хроматографирования: колонка капиллярная HP-5ms длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0.25 мкм. Начальная температура колонки 80°C (выдержка 4 мин); повышение температуры от 80 до 280°C со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Выдержка при конечной температуре 10 мин. Газ-носитель – гелий, 1 мл/мин, деление потока 1:10. Температура испарителя 280°C , интерфейса детектора 280°C . Объем пробы 1 мкл. Детектирование проводили методом ионизации электронным ударом в режиме сканирования по полному ионному току в диапазоне $50\text{--}900\text{ m/z}$. Скорость сканирования – 1.76 скан/с, энергия ионизации 70 эВ, температура квадруполя и источника ионов – 150 и 230°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры образцов представлены на рис. 2а. В ИК-спектре обмотки древнего лука (рис. 2а, кривая 1) наблюдаются полосы, соответствующие валентным колебаниям связей N–H (3280 см^{-1}), полосы Амид I (валентное колебание C=O, 1633 см^{-1}), Амид II (деформационные колебания N–H и валентные C–N, 1542 см^{-1}) и ее обертона при 3070 см^{-1} , Амид III (деформационные колебания N–H + деформационные C=O + валентные C–C, 1230 см^{-1}). Подобные полосы поглощения характерны для азотсодержащих соединений, включая коллаген – белок, являющийся ключевым компонентом шкур животных и рыб [8, 9], и отсутствуют в компонентах (таких как целлюлоза, лигнин и т.д.), составляющих растительные клетки, в том числе кара-

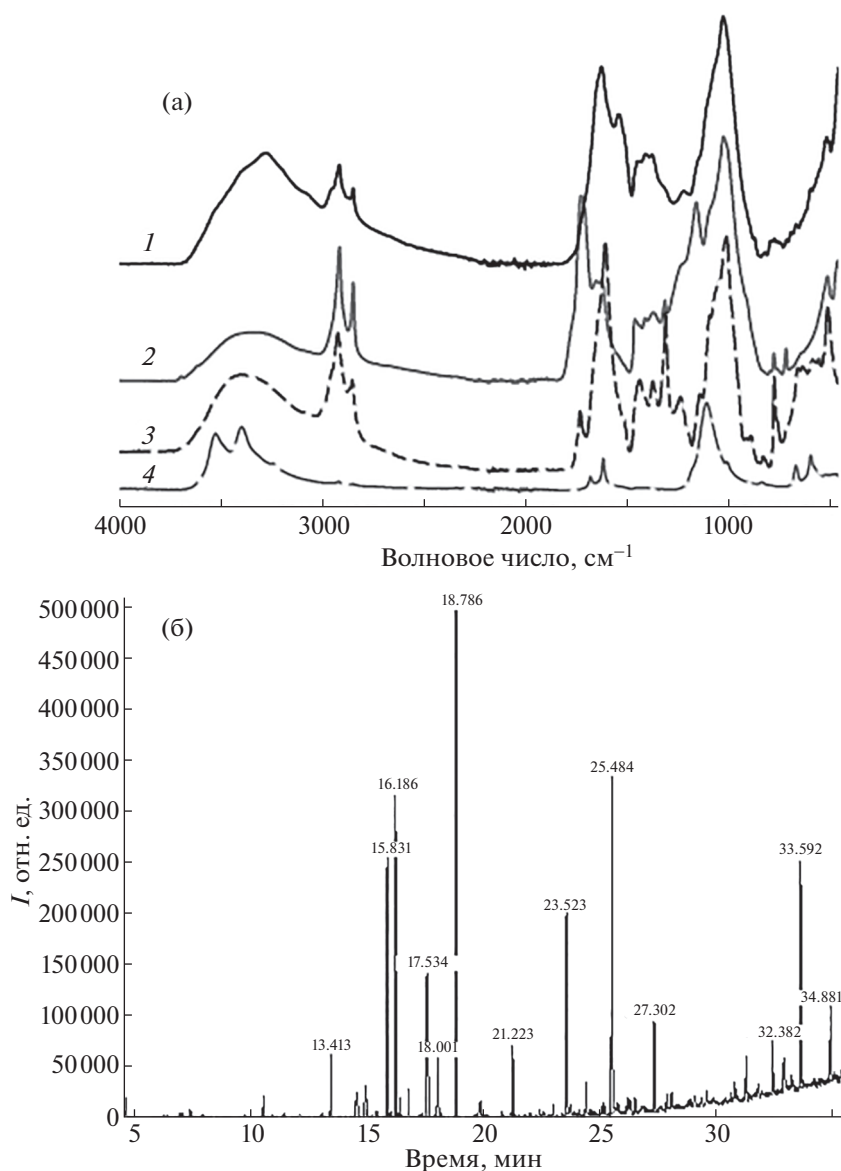


Рис. 2. ИК-спектры образцов: 1 – древняя обмотка лука, 2, 3 – кора современного куста караганы (внешний и внутренний слой соответственно), 4 – белые включения на образце (гипс) (а); хроматограмма ГХ/МС экстракта из обмотки (б).

ганника (рис. 2а, кривые 2, 3). Отметим, что спектры наружного и внутреннего слоев образца современного караганника значительно различаются, что свидетельствует о различии в их химическом составе. Кроме того, наблюдаются типичные для большинства органических соединений полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям связей С–Н: (2926, 2852 и 1447, 1409 см^{-1} соответственно). С другой стороны, в образце присутствует крайне интенсивная полоса поглощения с максимумом при 1030 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям связей С–О и типичная как раз для растительного сырья [10]. Белые включения, присутствовавшие в

образце (рис. 2а, кривая 4), являются гипсом ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и имеют характеристические полосы при 3528, 3399, 1683, 1620 (колебания связанной воды), 1109, 672 и 599 см^{-1} (колебания сульфат-аниона) [11], в спектре обмотки они представлены в виде плеч на более интенсивных полосах.

Отметим, что специфика образца – обмотка лука, отделенная от основы, – не позволяет по данным ИК-спектров однозначно определить, является ли он растением (караганник) с какой-либо пропиткой из животного клея или шкурой рыбы, на которую налили фрагменты древесины

Таблица 1. Идентификация основных соединений методом ГХ-МС в исследуемом экстракте образца обмотки лука

Пик	Время удерживания, мин	Соединение	Шифр
1	4.58	Бутандиовая кислота (янтарная), диметилвый эфир	ДК-4
2	10.50	Гексадиовая кислота, диметилвый эфир	ДК-6
3	13.41	Гептадиовая кислота, диметилвый эфир	ДК-7
4	14.90	Октановая кислота, метилвый эфир	С8
5	15.83	Декановая кислота, метилвый эфир	С10
6	16.19	Октадиовая кислота, диметилвый эфир	ДК-8
7	18.00	Додекановая кислота, метилвый эфир	С12
8	18.79	Нонадиовая (азелаиновая) кислота, диметилвый эфир	ДК-9
9	21.22	Тетрадекановая (миристиновая) кислота, метилвый эфир	С14
10	27.30	Гексадекановая (пальмитиновая) кислота, метилвый эфир	С16
11	31.20	Октадекановая (стеариновая) кислота, метилвый эфир	С18
12	33.59	Октадеценная (олеиновая) кислота, метилвый эфир	С18:1
13	34.88	Эйкозановая кислота, метилвый эфир	С20
14	35.94	9,12-Октадекадиеновая кислота, 10-гидрокси-, метилвый эфир	С18:2-ОН
15	36.43	Октадекановая кислота, 10-гидрокси-, метилвый эфир	С18:1-ОН

с самого лука. Поэтому на следующем этапе исследований использовали метод ГХ/МС.

Для анализа возможного животного происхождения исследуемого образца изучали его растворимость в водной щелочи. К образцу обмотки (~10 мг) добавили 0.5 мл 4.5%-ного раствора КОН в воде, раствор сразу стал окрашиваться в коричневый цвет. После обработки на УЗ-бане (60°C, 20 мин) образец обмотки лука растворился полностью. Образец коры караганника, обработанный аналогичным образом, не растворился, что подтвердило белковую природу исследуемого древнего материала.

Щелочной раствор образца обмотки дал положительную качественную Биуретовую реакцию на пептидную связь с раствором сульфата меди. Методом Бредстэда было определено количественное содержание общего белка, которое составило ~13% (в пересчете на массу навески образца). Следовательно, материал обмотки древнего лука имел белковое происхождение [17].

Известно [17], что АМК-состав белков рыбы имеет некоторые особенности по сравнению с белками мяса теплокровных животных и птиц. Так, в [18] приведены результаты сравнительного исследования составов АМК коллагеновых белков рыбного и животного происхождения. Были исследованы составы АМК 2%-ных щелочных растворов кожи животного (крупного рогатого скота) и рыбы (толстолобика). Было установлено, что основные различия животной и рыбьей кожи наблюдаются по относительному содержанию двух АМК — глицина и валина: в рыбьей коже от-

ношение содержания глицина/валина составляет 1, а в животной — 12.5.

Поэтому результаты сравнения хроматограмм от обмотки и стандартных образцов АМК, показавшие, что отношение содержания глицина/валина составляет ~1, позволяют заключить, что изучаемый материал обмотки является рыбьей кожей.

Согласно данным ГХ/МС в экстрактах обмотки лука обнаружены (табл. 1) насыщенные жирные кислоты (С₈–С₁₈), ненасыщенная олеиновая кислота (С_{18:1}). Кроме этого обнаружены дикарбоновые (ДК-4–ДК-9), с преобладанием азелаиновой кислоты (ДК-9), а также окси-кислоты (С_{18:2-ОН} и С_{18:1-ОН}), которые являются продуктами деградации ненасыщенных жирных кислот. Хроматограмма экстракта образца обмотки представлена на рис. 2б.

Результаты идентификации пиков основных соединений представлены в табл. 1.

Интересно, что в исследуемом экстракте обнаружена янтарная кислота. Как было показано в [19], янтарная кислота образуется в процессе разложения со временем только одной жирной кислоты — докозагексаеновой кислоты. Эта кислота присутствует в составе липидов рыбьего жира, является полиненасыщенной и разлагается со временем. При разложении докозагексаеновой кислоты образуется янтарная кислота, которая более устойчива и поэтому может служить биомаркером остатков рыбных продуктов [19].

Таким образом, проведенное исследование дает все основание утверждать, что материалом обмотки плечей древнего лука служила рыба кожа.

Известно, что в Китае рыбьей кожей укрепляли композитные луки. Чжурчжэни в X–XV вв. использовали рыбий клей, а монголы при создании составных луков на внешнюю сторону дуги кибити крепили “материал, способный выдержать большее натяжение, чем дерево. Этот слой принимал на себя нагрузку и уменьшал деформацию древесных волокон” [20, с. 229]. Они использовали сухожилия, проходящие вдоль спины крупных копытных, которые могли выдерживать напряжение до 20 кг/мм [20, с. 230].

Отметим, что археологические предметы из кожи рыб в погребениях Тувы практически не встречаются, но не исключено, что это связано с тем, что такого рода исследования органических материалов на археологических находках из этого региона не проводились.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненная поэтапно проверка двух гипотез происхождения материала обмотки лука из могильника Сарыг-Булун позволила определить, что она изготовлена из рыбьей кожи, что подтвердило предположение палеозоолога А.В. Гальченко, сделанное в ходе раскопок в 1988 г.

Лук из погребения 5 могильника Сарыг-Булун можно отнести к простым. Он имеет сегментовидную в сечении форму. Его общая длина 100 см, ширина 4 см. На концах имеются вырезы для крепления тетивы. Его древко состоит из нескольких слоев, но сама основа цельная, состоящая из одного куска дерева (березы?). Сохранившаяся вместе с обмоткой широкая полоса сухожилий крупного копытного животного могла использоваться для “укрепления” лука. Но для такого рода “укрепления” нужен исключительно сухой микроклимат. Возможно, поэтому дополнительное использование рыбьей кожи позволяло гидроизолировать деревянную основу и сухожилия.

Изучение комплекса вооружения имеет большое значение для понимания культуры кочевников Саяно-Алтая эпохи палеометалла. Луки хорошей сохранности встречаются очень редко, поэтому детальное изучение каждого экземпляра позволяет лучше реконструировать технологии древнего производства, обратить внимание на технологические приемы, применявшиеся древними мастерами. Как видим, для оборачивания луков можно было использовать бересту и рыбью кожу. Выбор материала, вероятно, определялся не только потребностями производства или природными факторами, а в первую очередь культурными символами, имевшими связь с бытовыми явлениями, историческими событиями, фольклором и верованиями кочевников Саяно-Алтая.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Килуновская М.Е., Семенов Вл.А., Бусова В.С. и др.* // *StratumPlus*. 2020. № 3. P. 379. [https://doi.org/10.30759/1728-9718-2021-4\(73\)-6-18](https://doi.org/10.30759/1728-9718-2021-4(73)-6-18)
2. *Килуновская М.Е., Семенов Вл.А., Бусова В.С. и др.* // *Уральский исторический вестник*. 2021. Т. 4. С. 6.
3. *Семенов Вл.А., Килуновская М.Е.* // Новые памятники раннего железного века в Туве. В: Информационный бюллетень. Вып. 17. Международная ассоциация по изучению культур Центральной Азии. М.: Наука, 1990. С. 36.
4. *Семёнов Вл.А.* // Монгун-Тайга. СПб, 1997. С. 17.
5. *Молодин В.И., Парцингер Г., Цэвэндорж Д.* Замёрзшие погребальные комплексы пазырыкской культуры на южных склонах Сайлюгема (Монгольский Алтай). М.: Триумф принт, 2012. 566 с.
6. *Чугунов К.В., Парцингер Г., Наглер А.* Царский курган скифского времени Аржан-2 в Туве. Новосибирск: ИАЭТ СО РАН, 2017. 500 с.
7. *Годерхард Э., Шелленберг Х.М.* // Царский курган скифского времени Аржан-2 в Туве. Новосибирск: ИАЭТ СО РАН, 2017. С. 220.
8. *Cave M.* The role of chemical markers and chemometrics in the identification of grasses used as food in preagrarian South West Asia. Oxford: Archaeopress, 2004. 216 p. (BAR. International Series. V. 1277).
9. *Colombini M.P., Andreotti A., Bonaduce I. et al.* // *Acc. Chem. Res.* 2010. V. 43. № 6. P. 715.
10. *Matheson C.D., McCollum A.J.* // *JAS*. 2014. V. 52. P. 116. 0305-4403 <https://doi.org/10.1016/j.jas.2014.08.016>
11. *Ribechini E., Modugno F., Colombini M.P., Evershed R.P.* // *J. Chromatography A*. 2008. V. 1183. № 1–2. P. 158. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.12.090>
12. *Ribechini E., Modugno F., Pérez-Arategui J., Colombini M.P.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. V. 401. № 6. P. 1727. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5112-2>
13. *Riaz T. et al.* // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2018. V. 53. № 9. P. 703. <https://doi.org/10.1080/05704928.2018.1426595>
14. *Тенчурин Т.Х. и др.* // *Российские нанотехнологии*. 2018. Т. 13. № 9–10. С. 25.
15. *Traoré M., Kaal J., Cortizas A.M.* // *Spectrochim. Acta. A*. 2016. V. 153. P. 63. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.07.108>
16. *Bensted J., Prakash S.* // *Nature*. 1968. V. 219. № 5149. P. 60. <https://doi.org/10.1038/219060A0>
17. *Якубке Х.Д., Ешкайт Х.* Аминокислоты. Пептиды. Белки. М.: Мир, 1985. 438 с.
18. *Антипова Л.В., Сторублевцев С.А.* // *Вестник ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация*. 2016. № 4. С. 37.
19. *Pozhidayev V.M., Azarov E.S., Babichenko N.P. et al.* // *Nanobiotechnology Reports*. 2021. V. 16. № 5. P. 662. <https://doi.org/10.1134/S2635167621050207>
20. *Маковеев Д.В.* // *Россия и АТР*. 2018. № 3 (101). С. 209.