

УДК 303.444:902/904

ДАТИРОВАНИЕ ОСТЕОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

^{1,2}Могнонов Д.М., ^{1,2}Аюрова О.Ж., ³Танганов Б.Б.

¹Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, e-mail: chem88@mail.ru;

²Бурятский государственный университет, Улан-Удэ;

³Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ

В настоящей работе исследована возможность абсолютного датирования остеологического материала археологических источников методами динамического термогравиметрического анализа (ДТГА), пиролизической газовой хроматографии (ПГХ), а также методом многоуровневого моделирования, разработанным при исследовании статистических ансамблей Гиббса для термодинамически изолированных, термодинамически закрытых и термодинамически открытых систем, а также внутренних параметров самой изучаемой системы, приводящих в рассматриваемом случае к объему, массе и глубине захоронения. Показано, как и предполагалось, что наблюдается очевидная достаточно надежная корреляция между возрастом остеологического материала и количеством его органической составляющей и других параметров. Предлагаемые способы датирования могут быть охарактеризованы как предварительный скрининг-анализ полевых материалов с последующей корреляцией результатов других известных методов датировки.

Ключевые слова: датирование, термогравиметрический анализ, пиролизическая газообразная хроматография, collagen, фоссилзация, метод многоуровневого моделирования

DATING OF OSTEOLOGICAL MATERIAL OF ARCHAEOLOGICAL SOURCES BY METHOD OF THERMAL ANALYSIS

^{1,2}Mogonov D.M., ^{1,2}Ayurova O.Zh., ³Tanganov B.B.

¹Baikal Institute of Nature Management Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
Ulan-Ude, e-mail: chem88@mail.ru;

²Buryat State University, Ulan-Ude;

³East-Siberian State University of Technology and Management, Ulan-Ude

In this work we research the potentialities of absolute dating osteological material archaeological sources by the dynamic thermo gravimetric analyses, pyrolytic gaseous chromatography and multilevel modeling method developed in the study of Gibbs statistical ensembles for thermodynamically isolated, thermodynamically closed and thermodynamically open systems, and internal parameters of the most studied system, resulting in the present case to the volume, weight and depth of burial. It is shown, as expected, that there is an obvious enough reliable correlation between the age of osteological material and the amount of its organic content and other parameters. Proposed methods of dating can be characterized as a preliminary screening analysis of field data with the subsequent correlation of the results of other known methods of dating.

Keywords: dating, thermogravimetric analyses, pyrolytic gaseous chromatography, collagen, fossilization, multilevel modeling method

Сегодня при высокой степени дифференциации научных дисциплин основные фундаментальные проблемы решаются совокупностью ряда наук, но своими методами далеко относящих одна от другой. Среди гуманитарных, в частности исторических, наук это более всего относится к археологии. В отличие от истории в узком ее понимании археология располагает самым разнообразным вещественным материалом, исследование которого может плодотворно производиться методами многих научных дисциплин, в первую очередь химических и физико-химических.

Первостепенное значение для археологии имеет по возможности точное определение времени бытования той или иной культуры и отдельных археологических памятников. В связи с этим значительная доля

усилий археологов направлена на установление абсолютного и относительного возраста изучаемых источников, что позволит проследить в строгой хронологической последовательности эволюцию культур и человеческих сообществ, изучить закономерности в истории развития человечества.

Одним из основных методов построения хронологических шкал является радиоуглеродный метод измерения времени [1, 2, 10].

Недостатком радиоуглеродного метода абсолютного датирования археологических материалов являются:

– флуктуация концентраций радиоуглерода в атмосфере Земли (изменение скорости перемешивания радиоуглерода в различных резервуарах, эффект Зюсса, испытание атомного оружия в атмосфере);

– сложность пробоподготовки при измерении C^{14} в пропорциональной и сцинтилляционной методиках;

– дорогостоящая и сложная аппаратура для регистрации радиоактивности до 10^{-11} – 10^{-15} кюри;

– ограниченный интервал датировок, определяемый периодом полураспада C^{14} (не более 50 тыс. лет).

В настоящей работе исследована возможность абсолютного датирования остеологического материала археологических источников методами динамического термogravиметрического анализа (ДТГА) и пиро-литической газовой хроматографии (ПГХ). Предлагаемые способы датирования могут быть охарактеризованы как предварительный скрининг-анализ полевых материалов с последующей корреляцией результатов других известных методов датировки.

Материалы и методы исследования

Характеристика образцов исходного остеологического материала приведена в табл. 1. Костный материал, не подвергавшийся термической обработке, предварительно очищали от поверхностных загрязнений механическим способом. Гуминовые кислоты удаляли выщелачиванием водным раствором NaOH (концентрация 0,1–0,5 моль/л) при комнатной температуре в течение 20–24 часов. После экстракции этанолом в аппарате Сокслета в течение 4–6 часов образцы сушили в вакуум-шкафу при 60°C и остаточном давлении 1–2 мм рт.ст. Сухой материал измельчали дисковой фрезой и на вибрационном истирателе (материал ступки и шариков – агат) до глубины помола 200 МЕШ.

«Хром-4» (катарометр, колонка 1 м, силикагель L80–120 МЕШ., Аг, 60 мл/мин). Калибровку проводили по стандартной газовой смеси CO_2 и N_2 . Содержание CO_2 19,33% об. [5].

Результаты исследования и их обсуждение

Остеологический материал является элементом внутреннего скелета позвоночных с соотношением минеральных веществ и органических 65:35. Минеральная часть представлена фосфатом (85%) и карбонатом кальция (10%) с небольшой примесью фосфата магния (1,5%) и фторида кальция (0,5%). Органическая составляющая представляет собой коллаген, протеин, жиры и т.д. [6]. Длительное пребывание остеологического материала в погребенном состоянии сопровождается фоссилизацией и как следствие уменьшением доли органической составляющей. Несмотря на многочисленные попытки соотнести различные параметры фоссилизации (содержание азота, физические и оптические свойства, содержание аминокислот), генезис коллагена остается достаточно сложным процессом. Тем не менее была предложена достаточно простая концептуальная модель разложения коллагена, позволяющая связать содержание последнего с проблемой датирования низкоколлагеновых когтей [7, 8].

В соответствии с первичной квалификацией коллаген относится к нерастворимым белкам-склеропротеинам. Особенностью

Таблица 1

Характеристика образцов

Номер образца	Год образца	Глубина, м	Литологический слой	Природа остеологического материала
1	1998	1,70	Пески, охра	<i>Cervus cf. relaphus</i>
2	1998	1,70	Пески, охра	<i>Egus Caballus</i>
3	1993	8,00–9,00	Бурые пески	<i>Egus Caballus</i>
4	1998	0,58	Поддерновая супесь каштанового цвета	<i>Cervus cf. relaphus</i>
5	1993	1,70–1,80	Субаэральные отложения	<i>Egus Caballus</i>
6	2001	0,80–1,00	Пески, охра	<i>Cervus cf. relaphus</i>

Динамический термogravиметрический анализ выполнен на синхронном термоанализаторе STA 449C (фирма Netzsch, Германия) в платиновом тигле, скорость нагревания на воздухе 5°/мин, навеска материала 20 мг [4].

Пиролиз остеологического материала изучали в проточной пиролизной ячейке при 500°C, позволяющей проводить в одинаковых условиях эксперимента пиролиз материала с последующим анализом летучих продуктов деструкции методом газовой хроматографии. Навеска материала 1–2 мг. Количественное определение CO_2 на хроматографе

коллагена является необычно высокое содержание глицина, пролина и оксипролина. Каждым четвертым звеном в белковом скелете коллагена является пролин или оксипролин, связанный с глицином. Вытянутая форма спирали коллагена предотвращает образование внутримолекулярных водородных связей, однако межцепные водородные связи являются важным фактором генезиса коллагена, включающего кинетический и транспортный процессы. Таким образом,

длительность пребывания остеологического материала в погребенном состоянии может определяться количеством полипептидных фрагментов матрицы. При высокотемпературной обработке остеологического материала происходит термическая и термоокислительная деструкция коллагена, количество которого будет зависеть от времени пребывания в захоронениях.

Поскольку основным структурным элементом полипептидной цепи коллагена являются алифатические фрагменты, его термические характеристики сравнимы с показателями синтетических алифатических полиамидов. Их термостойкость всесторонне изучалась. Было показано, что уже при 300 °С происходит деструкция [3], сопровождающаяся значительной потерей массы, выделением летучих продуктов и образованием нерастворимого коксообразного продукта. Скорость термической деструкции полиамидов зависит от температуры и с ростом последней увеличивается, что особенно характерно при нагревании полимеров на воздухе [11]. Эти факты находят подтверждение при анализе результатов термического анализа остеологического материала, выполненного на STA 449C (фирма Netzsch, Германия). Так, при 300 °С на кривой ДТА наблюдается интенсивный экзотермический пик процесса термоокислительной деструкции, отвечающий максимальной скорости потери массы. Однако по достижении 400 °С скорость процесса резко замедляется.

Таким образом, общие потери массы образца при нагревании, особенно в интервале 300–500 °С, позволяют использовать метод термогравиметрического анализа при датировании археологических образцов. Естественно, что условия термического

анализа должны исключать одновременное протекание процессов термоокислительной деструкции коллагена и реакций термического разложения минеральных веществ, прежде всего карбоната кальция, который разлагается с выделением диоксида углерода уже при 740 °С [9, 14].

В табл. 2 приведены результаты динамического термогравиметрического анализа образцов остеологического материала различного возраста. Как видно из полученных данных, наблюдается очевидная корреляция между возрастом остеологического материала и количеством его органической составляющей.

Более показательны результаты пиролитической газовой хроматографии. Так, объем выделившегося при пиролизе диоксида углерода (рисунок) резко снижается с увеличением времени пребывания остеологического материала в захоронениях.

Настоящий график может служить основой построения калибровочной хронологической шкалы при последующем определении абсолютного возраста костных материалов для построения локальных и региональных культурно-исторических схем периодизации, а метод многоуровневого моделирования (ММУМ) [12, 13] (табл. 3) позволяет с высокой степенью достоверности прогнозировать абсолютное датирование объектов исследования. Об этом свидетельствует высокий коэффициент многоуровневого моделирования $R_{\text{ММУМ}} = 0,9728$ и достаточно тесное совпадение экспериментальных и теоретических дат пребывания остеологического материала в захоронениях. В табл. 3 представлены базисные параметры для этих оценок и выведено эмпирическое уравнение многоуровневого метода:

$$Y = -160,3840 \cdot X_1 - 668,2064 \cdot X_2 - 601,8770 \cdot X_3 + 48877,7762 \quad (R_{\text{ММУМ}} = 0,9728). \quad (1)$$

Таблица 2

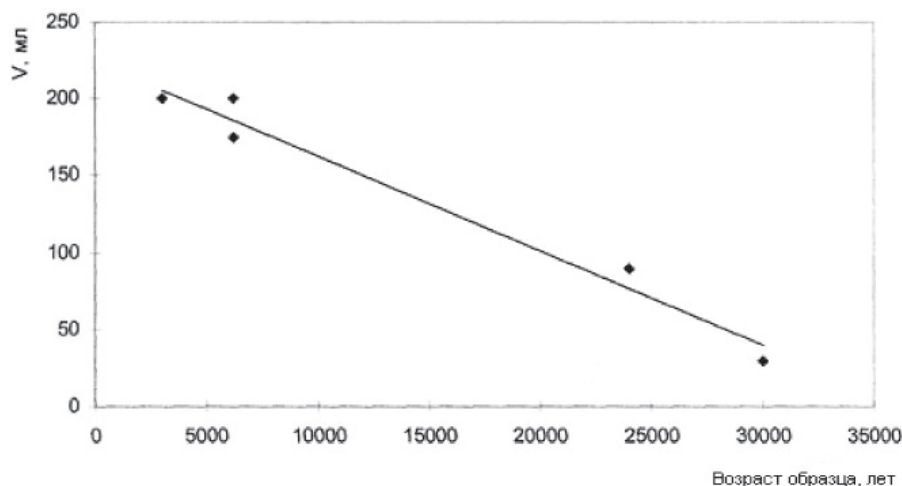
Результаты динамического термогравиметрического анализа образцов остеологического материала

Номер образца (в табл. 1)	Имеющаяся дата	Потеря массы при 500 °С, %
1	6250 ± 150**	15,5–16,0
2	6179 ± 65**	15,0–17,0
3	30220 ± 270*	12,0–12,5
4	3000*	20,0–21,0
5	24625 ± 190**	14,0–15,5
6	2000**	20,5–21,0

Примечания:

* – Университет штата Аризона, г. Тусон.

** – Институт геологии СО РАН, г. Новосибирск.



Количество выделившегося диоксида углерода V (мл) при пиролизе остеологического материала различного возраста

Таблица 3

Базисные параметры для вывода уравнения ММУМ и время пребывания остеологического материала (столбец 5 – эксперимент, столбец 4 – теоретические расчеты)

X_1 – объем выделившегося при пиролизе CO_2 , мл	X_2 – потеря массы при 500°C , %	X_3 – глубина, м	$Y_{\text{расчет}}$, гг. (1)	Y – время пребывания остеологического материала, гг.
1	2	3	4	5
200	20,50	0,58	2753	3000
200	15,75	1,70	5254	6800
175	16,00	1,70	9096	6800
90	14,75	1,75	23533	24000
35	12,25	8,50	29963	30000

При разработке метода многоуровневого моделирования основополагающим подходом является идея статистических ансамблей Гиббса для термодинамических систем, приводящая в зависимости от того, является ли изучаемая система термодинамически изолированной, закрытой и термодинамически открытой [12, 13]. Таким образом, обоснованы базисные параметры: глубина захоронения, объем диоксида углерода и потеря массы объекта.

Таким образом, показана возможность абсолютного датирования остеологического материала археологических

источников методами динамического термогравиметрического анализа и пиролитической газовой хроматографии, а также методом многоуровневого моделирования. Органическая составляющая костей позвоночных представляет собой коллаген, который при длительном пребывании в погребенном состоянии подвергается фоссилизации, и, как следствие, уменьшается его количество. При высоких температурах происходит термическая и термоокислительная деструкция коллагена, количество которого зависит от времени его пребывания в захоронениях.

Представленная работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант 12-05-98000-р_сибирь_а «Комплексные исследования природной среды, климата и биоты плейстоцена и голоцена Забайкалья и выявление этапов их развития на основе использования метода абсолютного датирования (радиоуглеродный C14, термогравиметрия, масс-спектрометрия).

Список литературы

1. Авилова Л.И., Орловская Л.Б. Радиоуглеродный метод и проблемы датирования бронзового века // Краткие сообщения Института археологии. – М.: Наука, 2003. – Вып. 214. – С. 9–20.
2. Вагнер Г. Научные методы датирования в геологии, археологии и истории. – М.: Техносфера, 2006. – 575 с.
3. Коршак В.В., Слонимский Г.Л., Крокгауз Е.С. // Известия АН СССР, ОХН. – 1958. – № 2. – С. 221–226.
4. Могнонов Д.М. и др. Способ абсолютного датирования остеологического материала археологических источников / Патент РФ № 2187096, 2000. Бюл. изобр. № 22.
5. Могнонов Д.М. и др. Способ датирования остеологического материала археологических источников методом пиролитической газовой хроматографии / Патент РФ № 2194980, 2002. Бюл. изобр. № 35.
6. Орлова Л.А. Физико-химические методы исследований в геологии. – Новосибирск: Наука, 1981. – С. 153–160.
7. Ambrose S.H., De Niro M.J. // Quaternary Research. – 1989. – Vol. 31. – P. 407–422.
8. Collins M.J., Riley M.S., Child A.M., Turner-Walker A. // J. Archaeological Sci. – 1995. – Vol. 22. – P. 175–183.
9. Erdey L., Paulik F., Paulik J. // Acta chim. Hung. – 1956. – Vol. 10. – P.6.
10. Libby W.F. Radiocarbon Dating. – Zed, Chicago, 1955.
11. Mogonov D.M., Varga J., Batotsyrenova A.I., Samsonova V.G., Izyneev A.A. Etude de la decomposition thermique des polyheteroarylenes // Journal of Thermal Analysis. – 1985. – Vol. 30. – P. 1053–1062.
12. Tanganov B.B. Fundamentals of Chemometrics in different Branches of Chemical Science // European Journal of Natural History (London). – 2011. – № 2. – С. 57–60.
13. Tanganov B.B. Modelling of ions mobility in plasma-like concept and transfer processes in electrolyte solutions // Journal of Chemistry and Chemical Engineering (USA). – 2013. – Vol. 7. – № 8. – P. 711–724.
14. Valco E.I., Chiklis C.K. // J. Appl. Polym. Sci. – 1965. – Vol. 9. – P. 2855–2877.