https://doi.org/10.20874/2071-0437-2020-51-4-16

# С.Ю. Фризен<sup>a</sup>, Е.С. Ващенкова<sup>b, c</sup>, А.Ю. Лобода<sup>b</sup>, Н.Н. Преснякова<sup>b</sup>, В.М. Пожидаев<sup>b</sup>, В.М. Ретивов<sup>b, c</sup>, Е.Ю. Терещенко<sup>b, d</sup>, М.А. Бакушев<sup>e</sup>, С.В. Васильев<sup>a</sup>, Е.Б. Яцишина<sup>b</sup>

<sup>а</sup> Институт этнологии и антропологии им. Н.Н. Миклухо-Маклая РАН Ленинский проспект, 32а, Москва, 119334 <sup>ь</sup> НИЦ «Курчатовский институт» пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123098 <sup>2</sup> НИЦ «Курчатовский институт»-ИРЕА ул. Богородский Вал, 3, Москва, 107076 <sup>d</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН Ленинский проспект, 59, Москва, 119333 <sup>е</sup> Независимый исследователь, Ростов-на-Дону E-mail: frizents@iea.ras.ru (Фризен С.Ю.); e\_katerina2708@mail.ru (Ващенкова E.C.); lobodaau@mail.ru (Лобода А.Ю.); Kolobylina@gmail.com (Преснякова Н.Н.); pojidaev2006@yandex.ru (Пожидаев В.М.); vasilii\_retivov@mail.ru (Ретивов В.М.); elenatereschenko@yandex.ru (Терещенко Е.Ю.); bakart@mail.ru (Бакушев М.А.); vasbor1@yandex.ru (Васильев С.В.); Yatsishina EB@nrcki.ru (Яцишина Е.Б.)

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЗОЛОТЫ ЗУБОВ ИЗ ПОГРЕБЕНИЯ XI–XIII вв. ЗМЕЙСКОГО МОГИЛЬНИКА (РЕСПУБЛИКА СЕВЕРНАЯ ОСЕТИЯ — АЛАНИЯ)

Представлены результаты исследования палеоантропологического материала, найденного в катакомбе 62 (Раскоп III) Змейского могильника, датируемого XI–XII вв. (ст. Змейская, Кировский р-н, Республика Северная Осетия — Алания),— двух зубов с позолоченной поверхностью. Материал является уникальным как для данной местности и культурной традиции, так и для указанного временного периода. Определено, что золочение имеет посмертный характер и выполнено с применением органических связующих. Состав микро- и следовых примесей в золоте и его сравнение с литературными данными позволили соотнести металл с эпитермальными Аи–Ад рудами.

Ключевые слова: Змейский могильник, палеоантропологические материалы, зубы, золочение, электронная микроскопия, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, газовая хроматография-масс-спектрометрия.

#### Введение

Змейский могильник — аланский грунтовой могильник X–XIV вв. на юго-восточной окраине станицы Змейская (Кировский р-н, Республика Северная Осетия — Алания) является городским некрополем, связанным с городищем Верхний Джулат, расположен на его северо-восточной периферии. В 2013–2014 гг. при охранно-спасательных археологических работах (рук. Бакушев М.А., ООО «Археологическое общество Кубани») в зоне реконструкции федеральной трассы М-29 было изучено более 600 погребений. В данном исследовании рассматриваются палеоантропологические материалы из катакомбы 62 (Раскоп III) (рис. 1).

Катакомба 62 представляет собой погребальное сооружение, состоящее из входной ямы и погребальной камеры (рис. 1). Вход в камеру был овальной формы, сделан в восточной торцевой стенке и в древности запечатан «пробкой» толщиной 0,15–0,20 м из влажного густого суглинка, замешанного из грунта культурного слоя поселения первой половины I тыс. н.э. Со временем раствор пересох, растрескался на мелкие фрагменты и сохранился за счет плотного грунта заполнения входной ямы. Полукруглое углубление в полу перед входом в камеру предотвращало сползание раствора «пробки» в камеру. Камера овальной в плане формы примыкала к восточной стенке входной ямы; длинные оси входной ямы и камеры взаимоперпендикулярны. Свод понижался от входа к передней стенке камеры.

С.Ю. Фризен, Е.С. Ващенкова, А.Ю. Лобода и др.



**Рис. 1.** Змейский могильник. Раскоп III, катакомба 62. Fig. 1. Zmeyskiy burial ground. Area III, catacomb 62.

In situ и с небольшими смещениями сохранились оба скелета. Сохранность костей плохая (рис. 2а). Скелет 1 был ориентирован черепом на юг и лежал вытянуто на спине у восточной стенки камеры. Плохая сохранность костного материала не позволяет с уверенностью говорить об антропологических особенностях погребенного, однако, судя по фрагментам черепа и длинных костей, данный индивид может быть определен скорее как мужчина старше 45 лет, хотя состав погребального инвентаря (рис. 2б), за исключением железного топорика (который мог быть подношением), более характерен для женских погребений. В скоплении обломков черепа, с правой стороны, зафиксированы 2 нижних резца со следами золотого покрытия (рис. 3). Скелет 2, принадлежавший ребенку (1–7 лет), располагался черепом на юг, на спине, в центре камеры, слева от костяка 1. Череп погребенного был полностью разрушен, ноги были согнуты в коленях и развернуты к скелету 1. Судя по конструкции погребальной камеры и сопровождающему инвентарю, данное погребение относится к средневековой аланской культуре и датируется XI–XIII вв.

Данная работа посвящена изучению золота, обнаруженного на поверхности зубов с целью уточнения особенностей технологии золочения, а также определения элементного и химического анализа слоя позолоты.

#### Объекты и экспериментальные методы

Обнаруженные в захоронении зубы со следами золочения являются крайне интересным объектом для исследования, так как аналогичных находок в данной местности не было. Сам факт золочения зубов несвойственен ни аланской культуре, ни другим культурам Северного Кавказа.

Оба зуба (образцы 1 и 2) частично разрушены, отделившиеся фрагменты эмали со следами позолоты обозначены как образцы 3 и 4 (рис. 4).

Существует несколько способов золочения — высокотемпературные (огневое, оно же ртутное) и низкотемпературные (в том числе сусальное золочение) [Анцов, 1908]. Поверхность зубов (рис.3) не несет следов воздействия высокой температуры, поэтому далее мы рассматриваем только гипотезу низкотемпературного золочения. Основным и практически повсеместно используемым в древние времена и по настоящее время является сусальное золочение, представляющее собой закрепление тончайших листов золота на объекте при помощи различных органических клеевых составов [Анцов, 1908; Шмидт, 1903; Гернберг, 2003].

#### Исследование позолоты зубов из погребения XI-XIII вв. Змейского могильника...



Рис. 2. Змейский могильник. Раскоп III, катакомба 62:

а — погребальная камера. Вид с севера; б — погребальный инвентарь. 1–6 — бронза, позолота; 7 — железо; 8, 9 — бронза; 10 — стекло; 11–14 — стеклянная паста; 15 — керамика.

Fig. 2. Zmeyskiy burial ground. Area III, catacomb 62:

a — Burial chamber. View from the nord; 6 — funerary equipment. 1–6 — bronze, gilding; 7 — iron; 8, 9 — bronze; 10 — glass; 11–14 — glass paste; 15 — ceramics.



**Рис. 3.** Нижние резцы со следами золочения. Fig. 3. Lower incisors with traces of gilding.



Рис. 4. Внешний вид образцов на держателе РЭМ: Образец № 1 — зуб 1; образец № 2 — зуб 2; образцы № 3 и 4 — фрагменты эмали зуба. Fig. 4. Samples on a SEM stage holder: Sample 1 — tooth 1; sample 2 — tooth 2; samples 3 and 4 — the fragments of tooth enamel. All samples were fixed on an aluminum stage using conductive carbon adhesive tape. Для определения метода золочения двух зубов последовательно проводились:

 — растровая электронная микроскопия (РЭМ) с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (ЭРМ) для изучения поверхности с высоким пространственным разрешением и определения элементного состава;

— газовая хроматография-масс-спектрометрия (ГХ-МС) для идентификации возможных органических компонентов связующей смеси слоя золочения;

— уточнение основного и примесного состава слоя позолоты на зубах с применением метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП).

Эксперименты РЭМ/ЭРМ выполнялись на двухлучевом растровом электронном микроскопе Versa 3D (ThermoFisherScientific), оборудованном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDAX, энергетическое разрешение 128 эВ), при ускоряющем напряжении 30 кВ в условиях низкого вакуума (30 Па), что позволило минимизировать накопление статического заряда на органической части образцов и при этом регистрировать легкие элементы (кислород, углерод и т.д.). Содержание элементов в образцах определяется в диапазоне от 0,5 до 100 массовых процентов с использованием ПО ТЕАМ (EDAX), общая сумма вес.% приводится к 100 %.

При исследованиях ГХ-МС экстракция органического связующего материала с поверхности зубов и фрагментов эмали проводилась смесью растворителей: хлороформ- метанол (2:1) на ультразвуковой ванне (60 °С, 1 час). Экстракты центрифугировали (4000 об/мин, 15 мин). Состав осадка после центрифугирования исследовался методом МС-ИСП (см. далее). Надосадочную жидкость (органический слой) упаривали до сухого остатка в испарительной чашке. Остаток растворяли в 50 мкл хлороформа. Цвет полученного раствора — слегка желтый. Идентификацию соединений проводили по масс-спектрам и индексам удерживания банка данных NIST 14 2014/ЕРА/NIH. Для исследования состава экстракта связующего получали производные жирных кислот — метиловые эфиры (МЭЖК).

Метод МС-ИСП позволяет проводить элементный анализ с определением абсолютного количества элементов в материалах и веществах с пределами определения до 10<sup>-9</sup> масс%. Им определяются элементы от лития до урана, за исключением углерода, азота, водорода, кислорода, фтора, хлора и благородных газов. Сепарированный центрифугированием осадок взвешивался на высокоточных аналитических весах MSE 3.6P-000-DM (Sartorius) до 5 знака, после его помещали в пробирку Sarstedt объемом 15 мл и растворяли в 3 мл царской водки (смеси концентрированных азотной и соляной кислот). После полного растворения образца масса раствора доводилась до 15 г 2% водой. Измерения проб проводилось на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Elan DRC-е (Perkin Elmer) с ПО Elan Version 3.4 Hotfix 1. В качестве стандартных образцов для калибровки прибора использовали стандарты ICP-MS-68B-A-100 (highpuritystandards.com/SoIA), ICP-MS-68B-B-100 (highpuritystandards.com/SoIB) и стандартный раствор элементов MS-3 (highpuritystandards.com/3\_A), которые суммарно содержат необходимые стабильные элементы.

#### Результаты и обсуждение

На поверхности зубов наблюдались фрагменты участков золотого слоя различного размера (рис. 3, 4).

Далее представлены оптические фото и РЭМ-изображения образцов (рис. 5), полученные в режиме обратно-рассеянных электронов, в указанных областях проводился элементный микроанализ (ЭРМ). На РЭМ-изображениях (рис. 5, 6), полученных в режиме обратно-рассеянных электронов, выделяются зоны с более светлым контрастом, это говорит о том, что они состоят из элементов с более тяжелым атомным номером по отношению к основной матрице. Полученные ЭРМ-данные позволили идентифицировать светлые включения как области, состоящие из золота (Au), содержание которого варьируется от 56 до 88 вес.%, со значительной примесью серебра (Ag). Присутствие кальция (Са) и фосфора (Р) в составе областей с высоким содержанием золота обусловлено сигналом от матрицы (эмали). Подробные результаты ЭРМ представлены в табл. 1 (в вес.%).

На образце 4 анализ проводился в двух областях (А и Б), РЭМ-изображения с уточнением областей измерений представлены на рис. 6. Для того чтобы понять, как распределены позолота и загрязнения по поверхности зубов, было выполнено поэлементное картирование (на рис. 7 представлены результаты для образца 4). Распределение золота и серебра совпадает с максимально светлыми зонами на РЭМ-изображении, полученном в обратно-рассеянных электронах. Кальций и фосфор соответствуют составу основного материала зуба. Распределение кремния (Si) совпадает с распределением алюминия (AI) и кислорода (O), следовательно, можно предположить, что области с максимальным выходом флуоресценции Si, AI и O соответствуют загрязнениям, предположительно частицам грунта (алюмосиликатам). Следы слоя золота обнаруживаются не только на эмали, но и на дентине ниже границ эмали. Исходя из этого можно предположить посмертный характер нанесения позолоты.



Рис. 5. РЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах и оптическое фото образцов 1–4 (а–г соответственно) с указанием областей анализа. Все образцы фиксировались на алюминиевом предметном столике с помощью двустороннего электропроводящего углеродного скотча. Fig. 5. SEM image in backscattered electrons and an optical photo of samples 1–4 (a–г respectively) indicating the areas of analysis.



Рис. 6. РЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах и оптическое фото образца 4; области ЭРМ-исследования А и Б соответственно. Fig. 6. SEM image in backscattered electrons and optical photo of sample 4; A and Б — areas of EDX studies respectively.

Таблица 1

#### Результаты РЭМ/ЭРМ исследования состава зубов

Table 1

Область анализа			Au	Ag	Hg	Са	Р	Al	0	С	Si	S	Fe	Cu	Mg	Ti	К
Образец 1	Частица золота	Area 1	67,0	3,0		17,5	7,0		5,5								
	Загрязнение	Area 2			l	19,5	8,0	4,0	32,5	20,0	12,5	0,5	1,0				2,0
	Матрица (зуб)	Area 3			l	50,0	20,0	1,0	26,5		2,0						0,5
Образец 2	Слой золота	Area 1	71,0	5,0		13,0	5,0		6,0								
		Area 2	79,0	6,5		14,5											
		Area 3	74,5	4,5		11,0	4,0		6,0								
	Матрица (зуб)	Area 4				48,0	17,5		14,5	19,0	0,5						0,5
		Area 5			l	57,5	23,0		19,0								0,5
Образец 3	Слой золота	Area 1	88,0	4,0	l	5,0	2,0				0,5			0,5			
		Area 4	78,0	4,0		7,0	2,5		8,0		0,5						
	С загрязнением	Area 2	72,0	4,5		8,0	2,5	0,5	10,0		2,0			0,5			
		Area 3	60,0	2,5	I	19,5	6,5		9,5		1,0			0,5			0,5
Образец 4	Загрязнение	Area 1			l	18,0	3,0	7,5	30,0		23,5		8,0		0,5	6,5	3,0
(область А)		Area 2	5,0		l	45,5	18,0	1,5	22,0		4,5		2,0				1,5
	Слой золота	Area 3	57,5	3,0	l	22,0	9,0		8,5								
		Area 4	59,0	4,0	l	19,0	8,5		8,5				1,0				
		Area 5	74,0	4,0	l	11,0	4,5		6,5								
Образец 4	Слой золота	Area 1	56,0	3,5	-	22,0	6,5		11,0		1,0						
(область Б)		Area 2	79,0	4,0		6,0	2,0		7,0		0,5		1,0	0,5			
	Матрица (зуб)	Area 3				52,5	17,0	0,5	12,0	16,0	1,0				0,5		0,5
		Area 4			_	46,5	17,5	1,5	21,5	6,0	3,0	0,5	2,5				1,0

The results of SEM/EDX studies of teeth

На следующем этапе исследований выполнялось изучение органических остатков на поверхности зубов для идентификации возможного органического связующего.

Органические соединения с поверхности зубов были экстрагированы по процедуре, описанной выше. Полученный экстракт анализировали методом ГХ-МС. Для образцов 1 и 2 получили аналогичные хроматограммы (рис. 8).

Идентификацию соединений проводили по масс-спектрам и индексам удерживания банка данных NIST 14 2014/ЕРА/NIH. Индексы удерживания пиков рассчитывали экспериментально с использованием насыщенных парафиновых углеводородов нормального строения C<sub>10</sub>–C<sub>36</sub> [Вигдергауз, 1978]. Результаты идентификации основных соединений представлены в табл. 2. На хроматограммах идентифицированы пики углеводородов нормального строения с числом углеродных атомов от 22 до 33. При этом не наблюдается характерного распределения нечетных н-алканов (C<sub>23</sub>–C<sub>33</sub>), типичное для пчелиного воска [Regert et al., 2005; Heron et al., 1994]. Это позволяет сделать вывод о наличии продуктов нефтяного происхождения (парафина, битума или асфальта).

Для исследования состава экстракта связующего получали производные жирных кислот — метиловые эфиры (МЭЖК) кислотным гидролизом ацилглицеридов в присутствии хлористого

ацетила в качестве катализатора [Пожидаев и др., 2017]. МЭЖК анализировали методом ГХ (рис. 9) на кварцевой капиллярной колонке SelectTM Biodisel for FAME CP 9080. Метиловые эфиры жирных кислот идентифицировали с использованием стандартной смеси МЭЖК (Supelсо 37 Component FAMEMix) (табл. 3).



**Рис. 7.** Карты распределения элементов на поверхности образца 4 (область Б). Fig. 7. EDX mapping of the sample 4 surface (area Б).

На хроматограммах идентифицированы насыщенные (14:0, 15:0, 16:0, 17:0, 18:0, 19:0 и 20:0), дикарбоновые (адипиновая, пимелиновая, азелаиновая) и ненасыщенные (16:1, 18:1, 18:2) жирные кислоты (ЖК). Производные смоляных кислот (СМК) абиетанового ряда и продукты их окисления не идентифицированы, на этом основании можно исключить присутствие сосновых смол в связующем материале.

Присутствие миристиновой (14:0) и нечетных насыщенных (15:0, 17:0, 19:0) ЖК характерно для животного жира [Hamilton, Bhati, 1980]. Соотношение содержания С16:0 (пальмитиновой кислоты) и С18:0 (стеариновой кислоты) составляет 3.3, что предполагает использование растительного масла. Присутствие в составе связующего значительных количеств ненасыщенных ЖК (16:1, 18:1, 18:2), а также продуктов их распада (адипиновой, пимелиновой, азелаиновой ЖК) является дополнительным свидетельством использования растительного масла.



**Рис. 8.** Типичная хроматограмма экстракта органического материала с поверхности зубов. Fig. 8. Typical chromatogram of organic material extract from teeth surface.

Таблица 2

Table 2

#### Результаты идентификации соединений методом ГХ-МС на колонке HP-5ms

			-	
№ пика	Время удерживания Индекс удерживания		Соединение	Достоверность МС идентификации, %
1	12.0	1680	Азелаиновая кислота	94
2	13.9	1970	Пальмитиновая кислота	95
3	14.8	2100	C21	98
4	16.7	2200	C22	98
5	18.5	2300	C23 *	96
6	20.8	2400	C24	97
7	21.5	2485	Диалкилфталат **	96
8	21.9	2500	C25	98
9	23.0	2600	C26	98
10	23.9	2700	C27	99
11	25.0	2800	C28	99
12	26.9	2900	C29	98
13	27.9	3000	C30	99
14	28.9	3100	C31	99
15	29.8	3200	C32	96

The identified compounds by GC-MS at HP-5ms column

\* н-нормальный углеводород нормального строения, где цифра — число атомов углерода в молекуле: соответственно C23 — трикозан (н-C23H25).

\*\* Антропогенные загрязнители — из современных упаковочных полимерных материалов.

Среди всего массива органических клеев, используемых для накладывания сусального золота в древности и в настоящее время [Анцов, 1908; Шмидт, 1903; Гернберг, 2003], можно выделить масляные связующие, так называемые высыхающие растительные масла, основные из которых — льняное и конопляное, а также их смеси. Составы жирных кислот этих масел по данным литературы [Gunstone et al., 2007; Kuksis, 1978; Hamilton, Bhati, 1980; Glushenkova, 2012] представлены в табл. 4.

Учитывая вышеизложенное, а также величины отношения (P/S) льняного (5) и конопляного (2.2) масел, можно предположить, что для золочения зубов применяли смесь льняного, конопляного масел и животного жира.

Уточненный состав слоя позолоты был определен методом МС-ИСП (табл. 5): Au (86.2 вес.%)/ Ag (13.2 вес.%), обнаружены микропримеси свинца, вольфрама, урана, а также следовое содержание редкоземельных металлов (Sm, Eu, Hf, Nb, Pr, Er, Th, Ir). Определение содержания элементов с концентрацией ниже 10–4 вес.% было затруднено ввиду малого объема пробы.





Таблица З

### Результаты идентификации исследуемых соединений МЭЖК

Table 3

# The identification of studied compounds of methyl esters fatty acids

Шифр № пика	Время удерживания	Индекс удерживания	Соединение (МЭ)				
1	5.4 1880		Адипиновой кислоты				
2	6.8	2025	Пимелиновой кислоты				
3	8.2	2136	Азелаиновой кислоты				
4	9.5	2227	Миристиновой кислоты				
5	11.0	2325	Пентадекановой кислоты				
6	12.6	2425	Пальмитиновой кислоты				
7	13.4	2475	Пальмитиновой кислоты				
8	14.0	2513	Маргариновой кислоты				
9	15.9	2633	Стеариновой кислоты				
10	16.6	2680	Олеиновой кислоты				
11	17.2	2720	Вакценовой кислоты				
12	17.9	2767	Линолевой кислоты				
13	21.0	2915	Моно-окси С16 и С18 кислоты – 1				
14	22.3	3092	Моно-окси С16 и С18 кислоты – 2				
15	22.4	3100	Моно-окси С16 и С18 кислоты – 3				
16	22.8	3133	Моно-окси С16 и С18 кислоты - 4				
17	25.1	3325	МЭ Диокси С18 кислоты – 1				
18	28.3	3609	МЭ Диокси С18 кислоты – 2				
19	29.8	3750	МЭ Диокси С18 кислоты – 3				
20	30.6	3827	МЭ Диокси С18 кислоты – 4				

Таблица 4

Table 4

# Состав жирных кислот льняного и конопляного масла

#### The fatty acids composition of the linseed and hemp oil

Жирная кислота	Льняное масло, %	Конопляное масло, %
Пальмитиновая (16:0)	4–11 = 7.5 *	5.8–9.9 = 7.9
Пальмитолеиновая (16:1)	0–0,5	—
Стеариновая (18:0)	2–3 = 1.5	1.7–5.6 = 3.7
Олеиновая (18:1, 9)	10–22 = 16	6–16 = 11
Линолевая (18:2)	12–24 = 16	36–50 = 43
Линоленовая (18:3)	47–71 = 59	1–28 = 21.5
Арахиновая (20:0)	0–0,5	—
Пальмитиновая/Стеариновая (P/S)	5	2.2

\* Среднее значение.

#### С.Ю. Фризен, Е.С. Ващенкова, А.Ю. Лобода и др.

Таблица 5

Table 5

#### Состав золота с поверхности зубов по данным МС-ИСП (вес.%)

 The composition of gold from the teeth surface according to ICP-MS (wt.%)

 Au
 Ag
 Pb
 W
 U
 Sm
 Eu
 Hf
 Nb
 Pr
 Er
 Th
 Ir

Au	Ag	Pb	W	U	Sm	Eu	Hf	Nb	Pr	Er	Th	lr
86,1884	13,1567	0,2576	0,1799	0,1162	0,0291	0,0245	0,0228	0,0096	0,0043	0,0042	0,0042	0,0024

Нужно отметить, что сохранность слоя позолоты не позволила однозначно определить наличие или отсутствие зерен элементов Ir–Os группы, рассматриваемых в том числе как идентификатор южноуральских руд [Зайков и др., 2011]. В позолоте не обнаружено меди, часто встречающейся в золотых изделиях из памятников Башкортостана [Там же]. Высокое содержание в сплаве серебра соотносится с эпитермальными Au–Ag рудами [Прокофьев и др., 2007; Волков и др., 2014], которые, в частности, присутствуют на юге Кавказа [Прокофьев и др., 2007] и Ирана [Tale Fazel et al., 2019]. Сопоставить состав золота с литературными данными затруднительно, так как отсутствуют развернутые данные об исследованиях аланского золота соответствующего периода. Кроме того, следует отметить, что ртуть не была обнаружена, это позволяет сделать вывод, что золотая руда не проходила ртутную очистку.

Как известно, золото, наряду с красным цветом, является символом солярных божеств, а в земной жизни присуще атрибутике вождей, в отличие от простого люда [Акишев, 1984]. Золотые украшения в погребениях скифского периода не только указывали на власть царя или знати, но и обладали магическим значением [Гуляев, 2010]. Не исключено, что с этими представлениями, а именно с социальным статусом покойных в ином мире связаны многочисленные позолоченные изделия, найденные и в других катакомбах Змейского могильника. Бубенчики, вероятно позолоченные, имелись и в катакомбе 62, где были найдены зубы с золотым покрытием. Наличие посмертно позолоченных зубов может указывать на особый социальный статус покойного, возможно на принадлежность его к роду, связанному с отправленинм дохристианских культов, в основе которых было поклонение солярным богам. Вместе с тем отметим живучесть языческого мировоззрения, не исчезнувшего с появлением христианства, синкретизма верований и начало формирования в рассматриваемый период времени так называемого народного христианства, сочетающего в себе основные положения новой религии и обрядность старых верований.

#### Заключение

Идентификация на поверхности зубов органических связующих материалов, которые являются непрочными, т.е. невозможность сохранения слоя золота при жизни человека, а также обнаружение следов позолоты на дентине ниже слоя эмали позволяют предположить посмертное нанесение позолоты. Золочение зубов перед погребением в данном случае может быть истолковано как символическое, ритуальное действие, связанное с определенными идеологическими воззрениями населения, оставившего Змейский могильник, а происхождение золотой руды с территории Южного Кавказа и/или Ирана выступает дополнительным свидетельством обширных торговых связей изучаемого населения.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-29-04329 «Экспериментальное исследование костных останков методами палеоантропологии и аналитической химии» офи\_м, в части исследования палеоантропологического материала и тематического плана в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» в части развития методов исторического материаловедения.

# БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Акишев А.К. Искусство и мифология саков. Алма-Ата: Наука Казахской ССР. 1984. 176 с Анцов В.Л. Золочение и серебрение по дереву и металлу. СПб.: Изд. М.И. Петрова. 1908. 64 с. Волков А.В., Сидоров А.А. Минеральное богатство вулканических поясов Тетиса // Вестник РАН. № 4.

М.: Наука, 2014. Т. 84. С. 326–335.

Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978. 248 с.

*Гренберг Ю.И.* От фаюмского портрета до постимпрессионизма: История технологии станковой живописи. М.: Искусство, 2003. 255 с.

Гуляев В.И. Золото в погребальном ритуале скифов и их восточных соседей // Археология и палеоантропология евразийских степей и сопредельных территорий. М.: Таус, 2010. 493 с.

Зайков В.В., Султанова А.Н., Сиротин С.В., Овсянников В.В., Епимахов А.В., Юминов А.М. Состав древнего золота Башкортостана // Уфимский археологический вестник. 2011. Вып. 11. С. 53–65.

#### Исследование позолоты зубов из погребения XI–XIII вв. Змейского могильника...

Пожидаев В.М., Сергеева Я.Э., Камаев А.В. Хромато-масс-спектрометрическое исследование археологического артефакта // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 6. С. 589–592.

Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д., Коваленкер В.А., Акинфиев Н.Н., Бакшеев И.А., Краснов А.Н., Юргенсон Г.А., Трубкин Н.В. Состав, условия формирования руд и генезис месторождения золота Талатуй (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология рудных месторождений. 2007. Т. 49. № 1. 2007. С. 37–76.

Шмидт Л.П. Золочение, серебрение и бронзирование по дереву. М.: Тип. Н.Н. Булгакова. 1903. 219 с. Hamilton R.J., Bhati A. Fats and oils: Chemistry and technology // Applied Science Publishers Ltd., 1980.

255 p. Heron C., Nemcek N., Bonfield K.M., Dixon J., Ottoway B.S. The chemistry of Neolithic beeswax // Naturwissenschaften. 1994. 81. P. 266-269.

Glushenkova A. Lipids, Lipophilic Components and Essential Oils from Plant Sourses // Springer Science. 2012. Vol.1. 992 p.

Gunstone F.D., Harwood J.L., Dijkstra A.J. The lipid handbook. 2007. 791 p.

Kuksis A. Fatty Acids and Glycerides // Handbook of Lipid Research: Plenum Press. N. Y., 1978. 469 p.

Regert M., Langlois J., Colinart S. Characterisation of wax works of art by gas chromatographic procedures // J. Chromatogr. 2005. A 1091. P. 124-136.

Tale Fazel E., Mehrabi B., Ghasemi Siani M. Epithermal systems of the Torud-Chah Shirin district, northern Iran: Ore-fluid evolution and geodynamic setting // Ore Geology Reviews. 2019. Vol. 109. P. 253-275.

# S.Yu. Frizen<sup>a</sup>, E.S. Vashchenkova<sup>b, c</sup>, A.Yu. Loboda<sup>b</sup>, N.N. Presnyakova<sup>b</sup>, V.M. Pozhidaev<sup>b</sup>, V.M. Retivov<sup>b, c</sup>, E.Yu. Tereschenko<sup>b, d</sup>,

M.A. Bakushev <sup>e</sup>, S.V. Vasiliev <sup>a</sup>, E.B. Yatsishina <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Miklouho-Maclay Institute of Ethnology and Anthropology RAS

Leninski prospect, 32a, Moscow, 119334, Russian Federation National research Centre «Kurchatov Institute»

pl. Academician Kurchatov, 1, 123098, Moscow, Russian Federation

<sup>c</sup> National research Centre «Kurchatov Institute» — IREA

Bogorodsky Val, 3, Moscow, 107076, Russian Federation

<sup>d</sup> Shubnikov Institute of Crystallography FSRC «Crystallography and photonics» RAS

Leninski prospect, 59, Moscow, Russian Federation

<sup>e</sup> Independent researcher, Rostov-on-Don

E-mail: frizents@iea.ras.ru (Frizen S.Yu.); e\_katerina2708@mail.ru (Vashchenkova E.S.);

lobodaau@mail.ru (Loboda A.Yu.);

Kolobylina@gmail.com (Presnyakova N.N.);

pojidaev2006@yandex.ru (Pozhidaev V.M.); vasilii\_retivov@mail.ru (Retivov V.M.); elenatereschenko@yandex.ru (Tereschenko E.Yu.); bakart@mail.ru (Bakushev M.A.);

vasbor1@yandex.ru (Vasiliev S.V.); Yatsishina\_EB@nrcki.ru (Yatsishina E.B.)

# Analysis of gilded teeth from the 11<sup>th</sup>–13<sup>th</sup> c. burial in the Zmeyskiy cemetery (Republic of North Ossetia — Alania)

Presented are the results of analysis of paleoanthropological materials — two teeth with gilded surface found in catacomb 62 (Excavation III) of the Zmeyskiy burial ground (Stn Zmeyskaya, Kirovsky District, North Ossetia — Alania). The burial is dated to the 11<sup>th</sup>-12<sup>th</sup> c. This material is unique both for the area and the cultural tradition, and for the specified period. The scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray microanalysis, gas chromatography mass-spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry were used. It has been determined that gilding was performed using organic binders — a mixture of animal fat, linseed and hemp oils. Based on the coating weakness, as well as traces of gilding detected on the dentin below the enamel layer, it has been concluded that the gilding process was postmortem. The analysis of composition of gold (Au 86.2 wt%, Ag 13.2 wt%), micro- and trace impurities, and its comparison with published data made it possible to attribute this gold to epithermal Au-Ag ores.

Key words: Zmeyskiy cemetery, paleoanthropological materials, teeth, gilding, electron microscopy, energy dispersive X-ray microanalysis, inductively coupled plasma mass spectrometry, gas chromatography with mass spectrometry.

# REFERENCES

Akishev A.K. (1984). The art and mythology of the Saki. Alma-Ata: Nauka Kazakhskoi SSR. (Rus.). Antsov V.L. (1908). Gilding and silvering on wood and metal. St. Petersburg: Izdanie M.I. Petrova. (Rus.).

Glushenkova A. (2012). Lipids, Lipophilic Components and Essential Oils from Plant Sourses // Springer Science, 1.

Grenberg Iu.I. (2003). From Fayum portrait to post-impression: History of technology of easel painting. Moscow: Iskusstvo. (Rus.).

Guliaev V.I. (2010). Gold in the funeral ritual of the Scythians and their eastern neighbors. In: Arkheologiia i paleoantropologiia evraziiskikh stepei i sopredel'nykh territorii. Moscow: Taus. (Rus.).

Gunstone F.D., Harwood J.L., Dijkstra A.J. (2007). The lipid handbook.

Hamilton R.J., Bhati A. (1980). Fats and oils: Chemistry and technology. In: *Applied Science Publishers Ltd.* London.

Heron C., Nemcek N., Bonfield K.M., Dixon J., Ottoway B.S. (1994). The chemistry of Neolithic beeswax. *Naturwissenschaften*, (81), 266–269.

Kuksis A. (1978). Fatty Acids and Glycerides. Handbook of Lipid Research: Plenum Press. New York.

Pozhidaev V.M., Sergeeva Ia.E., Kamaev A.V. (2017). Chromato-mass spectrometric study of an archaeological artifact. *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 72(6), 589–592. (Rus.).

Prokof'ev V.Iu., Zorina L.D., Kovalenker V.A., Akinfiev N.N., Baksheev I.A., Krasnov A.N., Iurgenson G.A., Trubkin N.V. (2007). Composition, conditions of ore formation and genesis of the Talatui gold deposit (Eastern Transbaykalya, Russia). *Geologiia rudnykh mestorozhdenii*, 49(1), 37–76. (Rus.).

Regert M., Langlois J., Colinart S. (2005). *Characterisation of wax works of art by gas chromatographic procedures. J. Chromatogr.*, (A 1091). 124–136.

Shmidt L.P. (1903). Gilding, silvering and bronzing on wood. Moscow: Tipografiia N.N. Bulgakova. (Rus.).

Tale Fazel E., Mehrabi B., Ghasemi Siani M. (2019). Epithermal systems of the Torud-Chah Shirin district, northern Iran: Ore-fluid evolution and geodynamic setting. *Ore Geology Reviews*, 109, 253–275.

Vigdergauz M.S. (1978). Gas chromatography calculations. Moscow: Khimiia. (Rus.).

Volkov A.V., Sidorov A.A. (2014). Mineral wealth of the Tethys volcanic belts. *Vestnik RAN*, 84(4), 326–335. (Rus.).

Zaikov V.V., Sultanova A.N., Sirotin S.V., Ovsiannikov V.V., Epimakhov A.V., Iuminov A.M. (2011). The composition of the ancient gold of Bashkortostan. *Ufimskii arkheologicheskii vestnik*, (11), 53–65. (Rus.).

Фризен С.Ю., <u>https://orcid.org/0000-0001-7160-7764</u> Ващенкова Е.С., <u>https://orcid.org/0000-0002-9921-4142</u> Лобода А.Ю., <u>https://orcid.org/0000-0003-4926-1140</u> Преснякова Н.Н., <u>https://orcid.org/0000-0002-6491-3058</u> Пожидаев В.М., <u>https://orcid.org/0000-0001-5916-4374</u> Ретивов В.М., <u>https://orcid.org/0000-0001-5916-4374</u> Ретивов В.М., <u>https://orcid.org/0000-0001-5936-6978</u> Терещенко Е.Ю., <u>https://orcid.org/0000-0003-2958-2115</u> Васильев С.В., <u>https://orcid.org/0000-0003-0128-6568</u> Яцишина Е.Б., <u>https://orcid.org/0000-0001-7652-7253</u>

#### (CC) BY

This work is licensed under a <u>Creative Commons Attribution 4.0 License</u>. Accepted: 07.09.2020 Article is published: 27.11.2020