

DOI: 10.17516/1998-2836-0300

EDN: APYEPD

УДК 543.6

Organic and Elemental Composition of Fire Residue in Surungur Archaeological Site with Assessment Fuel Type Used

**Mikhail V. Shashkov^{*a, b},
Artem A. Zhdanov^b, Igor E. Dedov^a,
Temirlan Chargynov^c and Svetlana V. Shnaider^a**
*^aInstitute of Archaeology and Ethnography SB RAS
Novosibirsk, Russian Federation
^bBoreskov Institute of Catalysis
Novosibirsk, Russian Federation
^cKyrgyz National University
Bishkek, Kyrgyz Republic*

Received 05.07.2022, received in revised form 18.07.2022, accepted 26.07.2022

Abstract. Modern archaeological research is carried out using a wide range of natural science methods. When studying fires, physicochemical methods of analysis have proven themselves well, which allow us to reach the level of reconstruction of the fuel types used. This paper presents the results of approbation a new comprehensive methodology for studying Holocene fires from the Surungursite (southern Kyrgyzstan, Ferghana Valley) using gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) and X-ray fluorescence analysis (XFA). It is established that by means of GC/MS biomarkers of unburned organic fuel residues (alkanes, alkanols) are preserved in the ash layers. Elemental analysis by the XFA method allows determining the distribution of elements having ash origin, which is also used to assess the type of fuel. The use of a new research algorithm allowed us to correct the previously obtained results and establish that during the Surungursite occupation, wood and grass were mainly used as fuel.

Keywords: archaeological fire, biomarker, ash, X-ray fluorescence analysis, gas chromatography-mass spectrometry.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: shashkov@catalysis.ru

Acknowledgements. The field study of the Surungur monument, selection and analysis of samples was carried out with the support of the RNF project No.19-78-10053 “The origin of the producing economy in the mountainous part of Central Asia”, the determination of manure markers (5 β -stanols) was carried out with the support of the RNF project No. 22-28-01958 “Revision of the transition to the producing economy in Central Asia: A new interdisciplinary approach to the issue of neolithization in the Fergana Valley the valley.” The research was carried out using the equipment of the Center for Collective Use of IC SB RAS “National Center for Research of Catalysts”.

Citation: Shashkov, M.V., Zhdanov, A.A., Dedov, I.E., Chargynov, T., Shnaider, S. V. Organic and elemental composition of fire residue in Surungur archaeological site with assessment fuel type used. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(3), 365–376. DOI: 10.17516/1998-2836-0300



Изучение органического и элементного состава остатков кострищ археологического памятника Сурунгур с оценкой используемого вида топлива

М. В. Шашков^{а, б}, А. А. Жданов^б,

И. Е. Дедов^б, Т. Чаргынов^в, С. В. Шнайдер^а

*^аИнститут археологии и этнографии СО РАН
Российская Федерация, Новосибирск*

*^бИнститут катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
Российская Федерация, Новосибирск*

*^вКыргызский национальный университет
им. Жусупа Баласагына
Кыргызская Республика, Бишкек*

Аннотация. Современные археологические исследования проводятся с использованием большого спектра методов естественнонаучных дисциплин. При изучении кострищ хорошо себя зарекомендовали физико-химические методы анализа, которые позволяют выйти на уровень реконструкции использовавшихся типов топлива. В данной работе приводятся результаты апробирования новой комплексной методологии изучения кострищ периода голоцена с памятника Сурунгур (Южный Кыргызстан, Ферганская долина) методами газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Установлено, что посредством ГХ/МС в пепловых прослоях сохраняются биомаркеры недогоревших остатков органического топлива (алканы, алканоли). Элементный анализ методом РФА позволяет определить распределение элементов, имеющих зольное происхождение, что также используется для оценки типа топлива. Применение нового алгоритма исследований позволило скорректировать полученные ранее результаты и установить, что в период обживания стоянки Сурунгур в качестве топлива использовалось преимущественно дерево и травы.

Ключевые слова: археологический костер, биомаркер, зола, рентгенофлуоресцентный анализ, газовая хромато-масс-спектрометрия.

Благодарности. Полевое изучение памятника Сурунгур, отбор и анализ образцов выполнены при поддержке проекта РНФ № 19-78-10053 «Происхождение производящего хозяйства в горной части Центральной Азии», определение маркеров навоза (5 β -станолов) проведено при поддержке проекта РНФ № 22-28-01958 «Пересмотр перехода к производящей экономике в Центральной Азии: Новый междисциплинарный подход к вопросу неолитизации в Ферганской долине». Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИК СО РАН «Национальный центр исследования катализаторов».

Цитирование: Шашков, М.В. Изучение органического и элементного состава остатков кострищ археологического памятника Сурунгур с оценкой используемого вида топлива / М.В. Шашков, А.А. Жданов, И.Е. Дедов и др. // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(3). С. 365–376. DOI: 10.17516/1998-2836-0300

Введение

При проведении современных археологических исследований все больше применяются методики смежных дисциплин при изучении различных аспектов жизни древнего населения. Применение методов газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) позволяет выйти на уровень реконструкции использовавшихся типов топлива для разведения и поддержания огня на археологических памятниках. Подобные изыскания наиболее активно проводятся в последнее десятилетие [1,2]. Нашей исследовательской группой такие изучения ведутся для археологических памятников горной части Центральной Азии периода финального плейстоцена-голоцена [3,4]. Наиболее полные исследования проведены для памятника Сурунгур, который располагается на юге Кыргызстана в Ферганской долине, его первоначальное заселение приходится на ранний голоцен, вмещающие отложения связаны, скорее всего, с недолговременными посещениями стоянки, топливом для кострищ здесь служили дерево и травы/навоз. В период среднего и позднего голоцена происходило активное обживание стоянки, здесь зафиксированы кострища и установлено, что топливом выступали дерево и травы/навоз [4]. В рамках настоящего исследования уточняются использовавшиеся типы топлива во время обживания памятника Сурунгур посредством применения новой усовершенствованной методологии обработки результатов, включающих использование более детальных количественных индексов соотношения органических биомаркеров, а также поиск фекальных биомаркеров (индикаторов навоза), поиск ПАУ (индикаторов горения) – методом ГХ/МС и привлечения дополнительных реперных образцов для уточненного расчёта методом РФА.

Экспериментальная часть

На памятнике Сурунгур выделены три основных культурных горизонта [4]. Мощность пеплодержащих прослоев колеблется от 1 до 7 см, протяженность – от 40 см до 1 м, по разрезу встречались отдельные крупные фрагменты углей. Для анализа были отобраны 16 образцов из всех трех культурных слоев из девяти хорошо выраженных пепловых горизонтов (номера образцов 2, 3, 4, 6, 8, 10, 11, 13, 15). Для оценки наличия и состава золы в межпепловых просло-

ях также был осуществлен отбор (образцы 1, 5, 7, 9, 12, 14, 16) между горизонтов пепла (детальную схему отбора смотреть в [4]). В полевом сезоне 2021 г. отобраны дополнительные фоновые образцы (4 образца из первого слоя, 2 – из второго и 2 – из третьего) для коррекции расчётов результатов РФА. Это было сделано в ходе полевого сезона 2021 г. Таким образом, отобрано 8 фоновых (реперных) образцов, 4 – из первого слоя, 2 – из второго, 2 – из третьего. Глубина отбора каждого образца указана в табл. 2.

Проведение экспериментальных исследований

Нами был проведен контролируемый эксперимент, в результате которого были получены продукты горения четырех кострищ с использованием различных типов топлива с целью дальнейшего изучения их неорганического и органического состава. В качестве топлива были выбраны материалы, доступные и собранные в географическом регионе исследования: кустарник (терескен), древесина (тополь, крупные ветки), кизяк (высушенный навоз) и солома (смесь сухих луговых трав). С целью предотвращения перемешивания продуктов горения с подстилающим грунтом каждый костёр был разведён на листе стали предварительно обтянутом сверху алюминиевой фольгой. Для изучения было в среднем отобрано около 100 г материала: с каждого костра отдельно через сито величиной 2 мм просеивали мелкую фракцию (зола), на сите оставалась крупная фракция (несгоревшие остатки). Крупную фракцию (4 образца) анализировали ГХ/МС, золу (4 образца) – РФА.

Для лабораторного изучения археологические образцы высушивались при 90 °С в течение 3 ч. Экспериментальные образцы в сушке не нуждались.

ГХ/МС-анализ

Пробоподготовка и анализ подготовленных проб проведены по оригинальной методике, описанной в [4], анализ проводили на ГХ/МС-системе на основе трех квадруплей Agilent 7000 В (производство США). Поиск полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) осуществлялся путем реконструкции хроматограмм по выделенным ионам с m/z 178 (фенантрен, антрацен), и m/z 202 (флуорантен, пирен). Дополнительно идентификацию подтверждали анализом смеси фенантрена, антрацена флуорантена и пирена. Поиск фекальных маркеров (маркеров навоза) осуществляли по методике, описанной в [5]. Для повышения чувствительности поиск проводили по селективным выделенным ионам (SIM) для копростанаола и 24-этилкопростанаола (m/z 215, 355, 370, 383, 398).

Рентгенофлуоресцентный анализ

Пробоподготовку и анализ образцов проводили согласно методике, применённой нами ранее [4]. Определение элементного состава проводилось на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform'X (Thermo Scientific).

Результаты и обсуждения

Результаты ГХ/МС-анализа

Анализ органических веществ в остатках костров, прошедших в прошлом высокую температуру, имеет ряд сложностей. В первую очередь они обусловлены тем, что остатки в резуль-

тате температурного воздействия в большей степени могут быть утеряны, то есть сгореть или испариться. Тем не менее есть вероятность, что часть из них может сохраниться и может быть зарегистрирована чувствительным методом (ГХ/МС). Например, в результате того, что от костров могут оставаться недогоревшие фрагменты топлива, угольки и сажа. Это предположение подтверждено анализом остатков экспериментальных костров.

На первом этапе при изучении образцов, особенно пепловых прослоев, мы решили проверить их на наличие ПАУ. На хроматограммах экспериментальных костров ожидаемо зарегистрированы большие пики, соответствующие фенантрону, антрацену, пирену и флуорантену. Именно эти вещества являются основными при горении травы и древесных пород [6]. В археологических образцах ПАУ были зарегистрированы лишь качественно, в следовых количествах во всех образцах, за исключением 16-го. Кроме того, показано, что содержание фенантрена преобладает над антраценом, а пирена над флуорантеном, это характерно для остатков горения древесных материалов [7].

Для подтверждения возможного использования навоза в качестве топлива во всех образцах проведен поиск фекальных биомаркеров. Применена методика, основанная на поиске 5β -станолов, которые являются достоверными индикаторами фекалий животных [5]. В нашей работе проводили поиск наиболее распространенных 5β -станолов: копростанол и 24-этилкопростанол. Однако ни в одном из образцов их следов не было найдено. Поэтому в данный момент, вероятно, можно констатировать, что на памятнике Сурунгур навоз в качестве топлива, по крайней мере на регулярной основе, не использовался. Это уточняет сведения, полученные нами ранее [4], поскольку опираясь только на растительные маркеры (алканы) и РФА, достоверно отличить травы и навоз не получилось.

Более подробно и на количественном уровне изучали остатки, характерные для высших растений, – высокомолекулярные спирты и алканы. Алканы C21-C35 были найдены во всех образцах, спирты – во всех, кроме образцов 3, 13, 15. Суммарное содержание алканов и спиртов представлено в табл. 1. Характерным признаком высших растений является значительное преобладание нечетных n-алканов над четными и наличие четных спиртов при отсутствии нечетных [8]. Нами обнаружено, что в большинстве образцов нечетные алканы преобладают. Для численного выявления степени преобладания нечетных n-алканов над четными и классификации таким образом отложений по степени присутствия в них остатков высших растений использовали индексы CPI [9] и OEP [10]. Значения CPI и OEP около единицы говорят об отсутствии преобладания нечетных алканов, значения выше единицы характеризуют наличие остатков высших растений. Рассчитанные значения OEP и CPI индекса представлены в табл. 1. Видно, что значения CPI и OEP коррелируют друг с другом. В образцах 5,7,9, 16 CPI и OEP < 1, то есть отсутствуют биомаркеры высших растений, поэтому в дальнейшем мы не будем их обсуждать с точки зрения наличия биомаркеров. Стоит отметить, что все эти образцы являются межпепловыми и имеют второстепенное значение для определения вида топлива для костров.

Важные результаты были получены при изучении индексов преобладания алканов среди C27-C33. Известно, что для трав более характерно преобладание C31 и C33 алканов, а для деревьев и кустарников более характерно преобладание C27 и C29 [10]. Для численной характеристики алканов, являющихся индикаторами жизненных форм, используют различные индексы: C27/C 31; C 27+C 29/(C 27+C 29 + C 31+C 33); C31/(C 29+C 31) [11–13]. В предыдущем

Таблица 1. Содержание растительных биомаркеров в образцах седимента памятника Сурунгур и обобщённые индексы

Table 1. The content of plant biomarkers in the sediment samples of the Surungursite and generalized indices

Образец	Содержание алканов (мг/кг)	Содержание спиртов (мг/кг)	СРІ/ОЕР	С 27+С 29/(С 27+С 29 + С 31+С 33)	Предполагаемый тип топлива
1	6.56	0.28	7.14/8.82	0.38	злак/солома*
2	1.64	0.14	5.41/6.7	0.17	злак/солома
3	0.04	0.00	2.38/3.64	0.60	дерево
4	0.76	0.14	1.08/1.45	0.50	смешанный тип
5	0.08	0.09	0.92/0.91	-	нет раст. следов
6	0.03	0.01	1.68/2.44	0.60	дерево
7	1.62	0.33	0.81/0.66	-	нет раст. следов
8	0.80	0.09	1.26/1.56	0.45	злак/солома
9	0.48	0.77	0.83/0.53	-	нет раст. следов
10	0.16	0.02	4.17/5.60	0.54	смешанный тип
11	0.60	0.09	1.61/1.89	0.66	дерево
12	0.07	0.01	3.76/4.23	0.54	смешанный тип
13	0.05	0.00	1.68/2.33	0.54	смешанный тип
14	0.07	0.03	1.48/1.710	0.52	смешанный тип
15	0.01	0.00	1.40/1.70	0.62	дерево
16	0.22	0.29	0.99/0.97	-	нет раст. следов

* – вероятно поверхностное загрязнение

исследовании [4] мы использовали наиболее универсальный простой индекс $C_{31}/(C_{29}+C_{31})$. Полученные данные показали, что такой подход для большинства изучаемых образцов дал неопределённую оценку – показал наличие смешанного топлива. Поэтому в настоящей работе предложено использовать другой индекс, чтобы лучше дифференцировать жизненные формы, предположительно применяемые в качестве топлива. Мы использовали индекс $C_{27}+C_{29}/(C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})$, как и в работе [13]. Значение меньше 0.5 говорит о преобладании травянистых остатков, более 0.5 – о преобладании древесных. Этот индекс действительно позволил более точно классифицировать пепловые образцы 3,6,15 как дерево (табл. 1), в то время как по индексу $C_{31}/(C_{29}+C_{31})$ они классифицированы как смешанные [4]. Видим, что из рассматриваемых образцов только для трех характерно преобладание травянистых остатков – 1, 2, 8. Образец 1 находится на глубине менее 20 см от поверхности. Мы считаем, что этот образец наверняка загрязнен остатками современных трав, составляющих дерн на поверхности. Это подтверждается тем, что образец 1 содержит максимальное из всех образцов количество органики. Поэтому предполагается, что только пепловые образцы 2, 8 действительно содержат органические остатки горения трав.

Образцы 3,6,11,15 имеют индекс более 0.6, что говорит о преобладании дерева в остатках этих образцов сгорания, причем все эти образцы являются пепловыми прослоями. Для пепловых образцов 10, 13 значение индекса 0,54. Для этих образцов вполне вероятен более смешанный характер остатков, но все же с преобладанием дерева.

Что касается спиртов, то преобладание чётных спиртов C22-ol–C30-ol при низком содержании более легких является характерной особенностью наземных высших растений [14]. В нашей работе найдены только эти четные спирты, что дополнительно наряду с нечётными алканами подтверждает преобладание остатков высших растений.

Из результатов анализа ГХ/МС можно сделать вывод, что поиск биомаркеров в пепловых остатках является эффективным для предположения преимущественного типа топлива. Однако также очевидны проблемы, не позволяющие получить однозначного результата в ряде случаев. Среди них: 1) отсутствие остатков растений в ряде образцов; 2) загрязнение остатками современных растений приповерхностного слоя; 3) смешанный характер остатков, который может быть либо причиной смешанного вида топлива, либо примесью остатков растений, не имеющих отношения к продуктам сгорания.

Для повышения степени достоверности и информативности полученных данных дополнительно проведен РФА-анализ, который построен на других принципах.

Рентгенофлуоресцентный анализ

При изучении проб со стоянки Сурунгур метод РФА применялся для определения содержания химических элементов, имеющих порядковый номер от 11 и выше (то есть от Na). Полученные результаты приведены в табл. 2. Недостающий остаток до суммы 100 % из табл. 2 приходится на легкие элементы (водород, углерод, кислород, азот и т.д.), которые входят в состав органических остатков, содержащихся в золе, а также в состав карбонатных, нитратных и прочих остатков, оксидов. Такие элементы составили примерно от 55 до 40 % массы образцов.

Наиболее выраженными маркерами используемого типа топлива среди неорганических компонентов, доступных для анализа, можно считать соединения кремния, кальция, фосфора и калия. Так, для травы и навоза более характерно наибольшее содержание кремния, а для дерева и кустарника – калия и кальция. Это следует из анализа золы экспериментальных костров и литературных данных [15–17].

К сожалению, напрямую определить данные о массовой доле этих элементов для характеристики состава золы древних костров невозможно. Одна из причин – неравномерное содержание легких элементов, из-за чего общее абсолютное содержание варьируется в широких пределах. Другой причиной является факт того, что все исследуемые образцы загрязнены окружающим грунтом и подложкой, состоящей из алюмосиликатов и обломочного материала известняковых пород, характерных для данного региона. Один из подходов для решения задачи учета влияния вмещающих материалов описан нами в работе [4]. Он предполагает использование одного реперного образца, который содержит меньше всего золы. В качестве такого выбран образец 14, так как ему соответствует максимальное количество алюминия и, следовательно, наибольшее содержание глины. Однако мы считаем, что такой подход имеет недостаток. Связан он, в первую очередь, с тем, что в каждом слое фоновый элементный состав может отличаться, и чем дальше изучаемый слой от слоя, в котором отобран реперный образец, тем менее достоверна для него оценка содержания золы. Поэтому в нашей работе предложено усовершенствовать данный подход и использовать для каждого слоя свой реперный образец.

Ранее такой подход не был реализован ввиду отсутствия у нас дополнительных фоновых образцов. Поэтому принято решение привлечь дополнительные реперные образцы, отобранные

в ходе полевых работ 2021 г. В табл. 2 приведен химический состав этих образцов по основным элементам и глубина отбора от поверхности. Хорошо видно, что состав значительно меняется с глубиной, например, вариации содержания кремния находятся в пределах 7–15 %, что сравнимо с величиной его содержания в изучаемых пробах. Следовательно, это может привести к получению неверного результата, если использовать для расчета доли золы в образцах фона только с одного слоя (глубины). Поэтому проведены расчеты с нормировкой на 1 из фоновых образцов – использовали образец, ближайший по слою к исследуемому. В рамках используемой нами модели считалось, что содержание Al в пробах обусловлено только примесью вмещающей породы (что подтверждается данными исследования золы экспериментальных костров). Таким образом, зная содержание алюминия в образцах и соотношение Si/Al для каждого из отобранных реперных образцов, можно рассчитать количество кремния, обусловленное как долей вмещающей породы, так и долей непосредственно золы для каждого из образцов. В табл. 3 приведены значения содержания кремния в золе, рассчитанные как при использовании только 14 образца как реперного, так и полученные с использованием фона для соответствующей глубины.

Сравнивая результаты по количеству кремния видно, что более детальный подход с использованием нескольких реперных образцов позволил получить скорректированные и уточненные результаты. Для большинства образцов (3, 4, 6–10, 13, 15) полученные при расчете значения Si в пробе изменились немного, а вот для образцов 2, 5, 11, 12, 15 разница в значениях

Таблица 3. Нормированное содержание кремния и предполагаемый тип топлива

Table 3. Normalized silicon content and estimated fuel type

Образец	Содержание Si в золе, рассчитанные по 14 образцу, масс. %[4]	Предполагаемый тип топлива по РФА (14 образец) [4]	Содержание Si в золе, масс.%, рассчитанный для каждого слоя	Предполагаемый тип топлива по РФА (фон с разных уровней)	Предполагаемый тип топлива по ГХ/МС
S-1	-	-	0.00 (фон 1.1)	-	злак/солома*
S-2	7.82	злак/солома	5.27 (фон 1.1)	злак/солома	злак/солома
S-3	0.91	дерево	0.60(фон 1.2)	дерево	дерево
S-4	2.99	смешанный тип	2.02(фон 1.3)	дерево	смешанный тип
S-5	9.1	злак/солома	6.71(фон 1.3)	злак/солома	нет раст. следов
S-6	3.4	смешанный тип	3.07(фон 1.4)	смешанный тип	дерево
S-7	5.23	смешанный тип	4.80(фон 1.4)	смешанный тип	нет раст. следов
S-8	4.68	смешанный тип	4.52(фон 2.1)	смешанный тип	злак/солома
S-9	4.91	смешанный тип	3.96(фон 2.1)	смешанный тип	нет раст. следов
S-10	4.38	смешанный тип	4.29(фон 2.1)	смешанный тип	смешанный тип
S-11	5.04	смешанный тип	2.74(фон 2.2)	дерево	дерево
S-12	3.05	смешанный тип	4.61(фон 3.1)	смешанный тип	смешанный тип
S-13	4.32	смешанный тип	3.85(фон 3.2)	смешанный тип	смешанный тип
S-14	-	-	0.00 (фон 3.2)	-	смешанный тип
S-15	2.9	смешанный тип	2.69(фон 3.2)	дерево	дерево
S-16	-	-	0.39 (фон 3.2)	-	нет раст. следов

* – вероятно поверхностное загрязнение

существенная. При этом предполагаемый тип топлива для некоторых образцов (4,11,15) изменился. Для образцов 1, 14, 16, которые ранее были приняты как «пустые», и в результате нового подхода также не выявлено следов золы.

Таким образом, расчёт по кремнию дает наиболее представительные результаты. Использовать кальций не получилось из-за загрязнения обломочным материалом, а из содержания калия и фосфора не удалось даже с использованием новой методологии выявить закономерности.

Сравнение результатов ГХ/МС и РФА

Сравнивая выводы по предполагаемому виду топлива полученными методами РФА и ГХ/МС (табл. 3, 2 последних столбца), можно заключить, что в целом они хорошо согласуются друг с другом и, значит, действительно могут использоваться совместно для интерпретации остатков костров. С другой стороны, совместное использование дает значительные преимущества ввиду взаимодополняемости. В том случае, если один из методов дает неоднозначную интерпретацию – РФА дает смешанный тип, то ГХ/МС позволяет определить остатки более однозначно. В других случаях, когда ГХ/МС вообще не дает данных (для ряда образцов межпепловых прослоев), РФА позволяет предположить тип топлива. Пепловые прослойки содержат сажу, а вместе с ней легкие недогоревшие органические остатки, которые и содержат биомаркеры, определяемые ГХ/МС. А вот межпепловые прослойки в основном содержат золу – продукт полного сгорания, которая не содержит органики. Поэтому вероятность найти органические биомаркеры в межпепловых прослойках ниже, зато маркерные элементы золы более надежно интерпретируются методом РФА.

Экспериментальные костры

Для подтверждения наблюдаемых закономерностей и корректности применяемых индикаторов для расчета отдельно были исследованы остатки из экспериментальных костров из топлива, собранного в регионе расположения памятника. Для анализа алканов отбирались недогоревшие остатки путем просеивания золы на сите. Из результатов анализа рассчитывали ОЕР индекс и $C_{27}+C_{29}/(C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})$ (табл. 4). ОЕР подтверждает сохранность остатков высших растений даже в условиях высоких температур. Следовательно, поиск их в археологических остатках обоснован. А соотношение $C_{27}+C_{29}/(C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})$ подтверждает известные закономерности: для дерева и кустарника он более 0.5, для травы и навоза – менее 0.5.

По данным РФА-анализа основными неорганическими компонентами золы травянистых растений являются соединения кремния, калия и в меньшей степени кальция, в то время как для древесного типа топлива (кустарник и древесина) наиболее существенным является вклад кальция и калия. Для навоза же характерно близкое содержание калия и кальция при отсутствии каких-либо других преобладающих элементов, которые можно было бы использовать в качестве маркеров.

Что касается археологической интерпретации результатов, отметим, что во все периоды обживания памятника Сурунгур человек использовал дерево в качестве топлива, что хорошо согласуется как с палеоклиматическими реконструкциями, указывающими, что древесная растительность в этой местности была во все периоды [18], так и многочисленными находками крупных угольков (полевые наблюдения). В то же время в более поздние периоды помимо дерева также сжигали травы. Это говорит не только о том, что травяная растительность была

Таблица 4. Результаты анализа остатков экспериментальных костров

Table 4. The analysis results of the experimental fire remains

	ГХ/МС		РФА			
	C 27+C 29/(C 27+C 29 + C 31+C 33)	ОЕР	Si	P	K	Ca
Навоз	0.32	6.07	14.67	1.17	2.23	13.56
Трава	0.46	6.13	18.43	0.86	10.95	8.69
Дерево	0.58	2.72	1.99	1.16	6.69	19.29
Кустарник	0.85	8.34	2.82	1.88	16.74	15.01

в избытке, но также является свидетельством сельского хозяйства, следы которого косвенно присутствуют на памятнике [18].

Заключение

В результате проведенных исследований разработана комплексная методология исследования остатков древних костров голоценового возраста методами элементного и органического анализа. Причем данные методы дают взаимодополняющую информацию.

По результатам органического анализа показано, что в пепловых прослоях (точнее, в сажеугольной его составляющей) присутствуют биомаркеры недогоревших остатков органического топлива, и эти остатки содержат в себе сведения о предполагаемом типе топлива. В результате элементного анализа методом РФА показано, что аномальные распределения элементов, имеющих зольное происхождение, также можно использовать для оценки типа топлива, причем данный метод работает как для пепловых, так и межпепловых отложений. Такое становится возможным при корректной оценке матричных элементов из вмещающей породы и грунта, что достигнуто с использованием оригинального подхода учета фоновых образцов.

Список литературы / References

1. Braadbaart F., van Brussel T., van Os B., Eijsskoot Y. Fuel remains in archaeological contexts: Experimental and archaeological evidence for recognizing remains in hearths used by Iron Age farmers who lived in peatlands. *The Holocene*. 2017, 27(11). 1682–1693.
2. Kedrowski B.L., Crass B. A., Behm J. A., et al. GC/MS analysis of fatty acids from ancient hearth residues at the Swan Point archaeological site. *Archaeometry*. 2009, 51(1). 110–122.
3. Жданов А.А., Шнайдер С. В., Шашков М. В., Дедов И. Е., Сайфуллоев Н. Н. Адаптационные стратегии древнего человека при освоении высокогорий (на примере кострищ из Истыкской пещеры, Памир). In: *Археологические Памятники Южной Сибири и Центральной Азии: От Появления Первых Скотоводов До Эпохи Сложения Государственных Образований*. 2021. 24–26 [Zhdanov A.A., Shnaider S.V., Shashkov M.V., Dedov I.E., Sayfulloev N. N. Adaptation strategies of the occupation of mountain territories by early man (at the example of bonfire sites in Istyk Cave in Pamir). In: *Archaeological Sites Of Southern Siberia and Central Asia: From The Appearance Of The First Pastoralists To The Era Of The Formation Of State Formations*. 2021. 24–26 (In Russ.)]
4. Dedov I.E., Kulakova E.P., Shashkov M.V., et al. Multidisciplinary Study of Burnt Deposits at Surungur, Fergana Valley, Southern Kyrgyzstan. *Archaeol Ethnol Anthropol Eurasia*. 2022, 49(4). 24–36.

5. Harrault L., Milek K., Jardé E., Jeanneau L., Derrien M., Anderson D. G. Faecal biomarkers can distinguish specific mammalian species in modern and past environments. *PLoS One*. 2019,14(2). 1–26.
6. Хаустов А.П., Редина М. М. Индикаторные соотношения концентраций полициклических ароматических углеводородов в объектах сжигания угольного топлива и биомассы. *Журнал исследований по управлению. Общество с ограниченной ответственностью «Научно-издательский центр ИНФРА-М»* 2019, 5. 55–61 [Khaustov A.P., Redina M. M. Indicator ratios of polycyclic aromatic hydrocarbons in coal fuel and biomass combustion facilities. *Journal of Management Studies. Limited Liability Company “INFRA-M Scientific and Publishing Center”* 2019, 5. 55–61 (In Russ.)]
7. Marynowski L., Kubik R., Uhl D., Simoneit BRT. Organic Geochemistry Molecular composition of fossil charcoal and relationship with incomplete combustion of wood. *Org Geochem*. 2014, 77. 22–31.
8. Otto A., Simoneit BRT, Rember WC. Conifer and angiosperm biomarkers in clay sediments and fossil plants from the Miocene Clarkia Formation, Idaho, USA. 2005, 36. 907–922.
9. Diefendorf A.F., Freeman K. H., Wing S.L., Graham H. V. Production of n-alkyl lipids in living plants and implications for the geologic past. *Geochim Cosmochim Acta*. 2011, 75(23). 7472–7485.
10. Zech M., Buggle B., Leiber K., et al. Reconstructing Quaternary vegetation history in the Carpathian Basin, SE-Europe, using n-alkane biomarkers as molecular fossils: problems and possible solutions, potential and limitations. *E&G Quat Sci J*. 2010, 58(2). 148–155.
11. Bush R.T., Mcinerney F. A. Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy. *Geochim Cosmochim Acta*. 2013, 117. 161–179.
12. Krajcarz M.T., Gola M.R., Cyrek K.J. Preliminary suggestions on the Pleistocene palaeovegetation around the Biśnik Cave (Częstochowa Upland, Poland) based on studies of molecular fossils from cave sediments. *Stud Quat*. 2010. 55–61.
13. Veselinović G., Životić D., Penezić K., Kašanin-grubin M. Catena Geochemical characterization of sediments from the archaeological site Vinča – Belo Brdo, Serbia. *Catena*. 2021, 196 (104914). 1–12.
14. Zheng Y., Zhou W., Meyers P. A., Xie S. Lipid biomarkers in the Zoigê-Hongyuan peat deposit: Indicators of Holocene climate changes in West China. *Org Geochem*. 2007. 38(11). 1927–1940.
15. Усманов Ю. А. Агрохимию – на службу урожаю: учебное пособие для слушателей школ агрохимического всеобуча. *Уфа. Башкиргоиздат*. 1964. 174 [Usmanov Yu. A. Agrochemistry – at the service of the harvest: a textbook for students of schools of agrochemical general education. *Ufa: Bashkniгоizdat*. 1964. 174 (In Russ.)]
16. Родькин О. И. Технологические аспекты использования соломы в качестве биотоплива. *Экологический вестник*. 2015. 3(33). 37–43 [Rodkin O. I. Technological aspects of using straw as biofuel. *Ecological Bulletin*. 2015. 3(33). 37–43 (In Russ.)]
17. Демаков Ю.П., Швецов С. М. Содержание зольных элементов в годичных слоях деревьев сосны в приозерных биотопах национального парка «Марий Чодра». *Эко-потенциал*. 2013. 3–4. 128–136 [Demakov Yu.P., Shvetsov S. M. The content of ash elements in the annual layers of pine trees in the lake biotopes of the Mari Chodra National Park. *Eco-potential*. 2013. 3-4. 128-136 (In Russ.)]
18. Shnaider S.V., Zhilich S. V., Fedorchenko A. Y., et al. Сурунгур – новый памятник раннего голоцена в Ферганской долине. *Strat Plus J*. 2021. (2). 319–337.