

Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-9723.2016.5.

Литература

- Elorza J., Astibia H., Murelaga X., Pereda-Suberbiola X. Francolite as a diagenetic mineral in dinosaur and other Upper Cretaceous reptile bones (Lano, Iberian Peninsula): microstructural, petrological and geochemical features // *Cretaceous Research*. 1999. Vol. 20. P. 169–187.
- German C. R., Elderfield H. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: the ground rules // *Paleoceanography*. 1990. Vol. 5. P. 823–833.
- Kocsis L., Gheerbrant E., Mouflih M., Cappetta H., Ulianov A., Chiaradia M., Bardet N. Gradual changes in upwelled seawater conditions (redox, pH) from the Late Cretaceous through Early Paleogene at the northwest coast of Africa: Negative Ce anomaly trend recorded in fossil bio-apatite // *Chemical Geology*. 2016. Vol. 421. P. 44–54.
- Kowal-Linka M., Jochum K.P., Surmik D. LA-ICP-MS analysis of rare earth elements in marine reptile bones from the Middle Triassic bonebed (Upper Silesia, S Poland): impact of long-lasting diagenesis, and factors controlling the uptake // *Chemical Geology*. 2014. Vol. 363. P. 213–228.
- Piga G., Santos-Cubedo A., Brunetti A., Piccinini M., Malgosa A., Napolitano E., Enzo S. A multi-technique approach by XRD, XRF, FT-IR to characterize the diagenesis of dinosaur bones from Spain // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2011. Vol. 310. P. 92–107.
- Reynard B., Balter V. Trace elements and their isotopes in bones and teeth: diet, environments, diagenesis, and dating of archeological and paleontological samples // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2014. Vol. 416. P. 4–16.
- Sillen A. Diagenesis of the inorganic phase of compact bone // In: *The chemistry of prehistoric human bone* (ed. Price T. D.). Cambridge University Press, Cambridge, 1989. P. 211–229.
- Taylor S., McLennan M. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985. 312 p.
- Trueman C. N., Tuross N. Trace elements in resented and fossil bone apatite // *Biomaterials. Reviews in mineralogy and geochemistry*. 2002. Vol. 48. Phosphates. P. 427–453.
- Zhang L., Algeo T. J., Cao L., Zhao L., Chen Z.-Q., Li Z. Diagenetic uptake of rare earth elements by conodont apatite // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2015. Vol. 458. P. 176–197.

**М. В. Стрелецкая¹, М. В. Зайцева¹, Н. Г. Солошенко¹,
Д. В. Киселева¹, В. И. Силаев²**

¹ – Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург
Isotop-igg@mail.ru

² – Институт геологии Коми НЦ, г. Сыктывкар

Изотопный состав Sr и Nd ископаемых костных остатков мамонтовой фауны и человека из местонахождений Печорского Приуралья и Среднего Прииртышья

Введение. Изотопный состав Sr и Nd является относительно новым, но уже важным источником палеонтологической, археологической и палеоэкологической информации, по которой, в частности, можно объективно судить о путях и условиях

миграции древних животных и человека. Это обусловлено тем, что изотопный состав этих элементов транслируется в биосферу из горных пород практически без изменения по трофическим цепям животных (питьевая вода и пища) вплоть до человека. Соответствующая информация может быть получена непосредственно по костному детриту, в котором Sr изоморфно замещает Ca [Copeland et al., 2008]. Изотопия Nd также является перспективным тафономическим индикатором, позволяющим оценивать степень автохтонности-аллохтонности костного детрита по отношению к местам его нахождения [Tütken et al., 2011].

Основная задача лабораторий, занимающихся масс-спектрометрическим изотопным анализом, состоит в получении моноэлементных фракций, максимально свободных от примесей. Хроматографическое выделение Sr и Nd из биоапатитовой матрицы позволяет успешно получать максимально чистые препараты, готовые для измерения, что дает возможность исключить влияние примесей на результаты изотопного анализа. Для коррекции масс-фракционирования при определении изотопных отношений, а также для высокоточного определения концентраций Sr и Nd используется метод изотопного разбавления (ИР). Целью данной работы являлось определение изотопных Sr и Nd характеристик ископаемого костного материала с использованием усовершенствованных техник хроматографической подготовки образцов и анализом последних на мультиколлекторном магнитосекторном оборудовании.

Объекты и методы исследований. Исследованы ископаемые кости неоплейстоценовых мамонтов из местонахождений на территории Западной Сибири (Среднее Прииртышье) и Печорского Приуралья, смывы с костей материала вмещающих грунтов, а также костные останки палеолитического усть-ишимского человека и средневекового тоболо-иртышского тюрка. Коллекции для исследований были предоставлены А. И. Бондаревым, Д. В. Пономаревым и С. М. Слепченко.

Перед анализом образцы истирались до пудры, навески составили 10–150 мг. Схема последовательности подготовки образцов к масс-спектрометрическому определению изотопного состава Sr и Nd отношений приведена на рисунке 1. Анализ проводился в комплексе чистых помещений с классом чистоты ИСО 6, 7 в Институте геологии и геохимии УрО РАН. Лабораторная посуда и материалы изготовлены из пластика PFA (Savillex, США) или PTFE. Все реагенты двукратно очищались при температуре ниже температуры кипения (Savillex, США; Berghof, Германия). Для хроматографического выделения фракций Nd и Sr использовались смолы компании TRISKEM, Франция: TRU [Horwitz et al., 1993], LN [McAlister, Horwitz, 2007; Pin, Zaldueguil, 1997] и SR [Horwitz et al., 1992; Muynck et al., 2009]. Изотопные отношения Nd и Sr измерены на ИСП-МС Neptune Plus и TIMS Triton Plus, соответственно.

Результаты и обсуждение. В ходе исследований определялись содержание и изотопный состав Sr и Nd. Параметр ϵ_{Nd} (нормирование на первичный хондритовый резервуар (CHUR)) рассчитан по уравнению $\epsilon_{Nd}^{(0)} = [(^{143}Nd/^{144}Nd)_{\text{проба}} / (^{143}Nd/^{144}Nd)^{(0)}_{\text{CHUR}} - 1] \times 10^4$, где $^{143}Nd/^{144}Nd_{\text{CHUR}}^{(0)} = 0.512638$ [Jacobsen, Wasserburg, 1980]. Полученные результаты, представленные на рисунке 2, позволяют сделать следующее заключение.

Содержание Sr варьирует в пределах 240–3800 г/т, при этом почти все костные образцы и проба смывов сгруппировались в интервале 240–1030 г/т. Исключение составила кость тоболо-иртышского тюрка, аномально обогащенная Sr (до 3800 г/т). По изотопному составу Sr образцы подразделяются на три кластера: 1) первый кластер

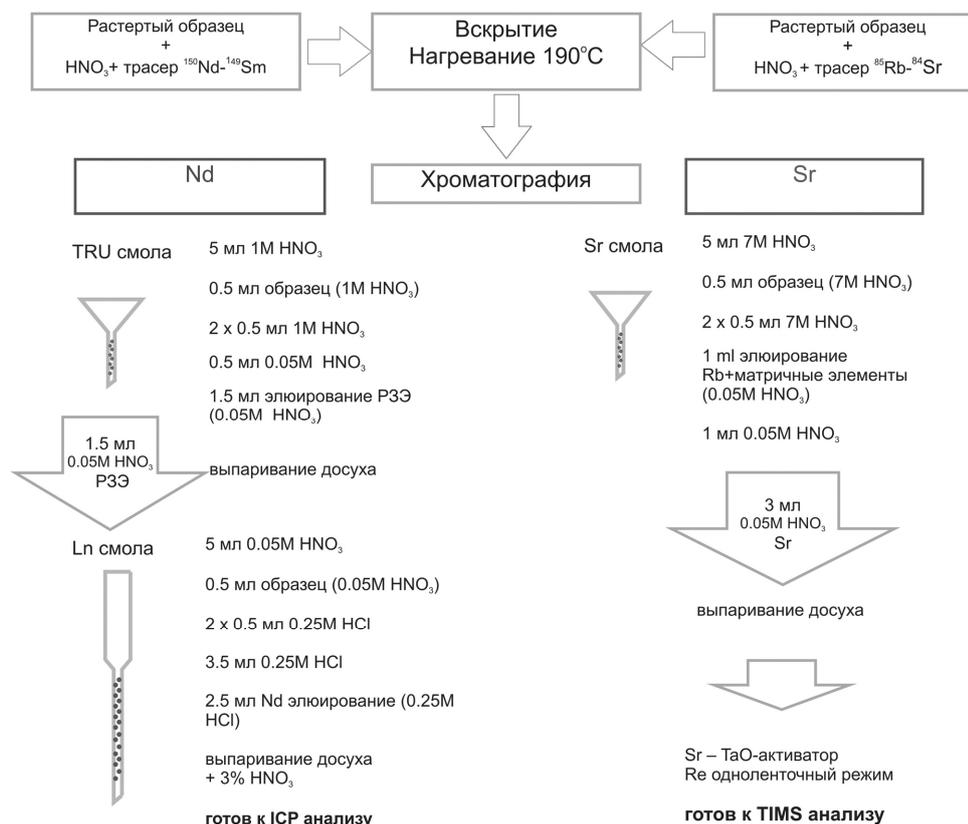


Рис. 1. Схема подготовки образцов к масс-спектрометрическому определению изотопных отношений Nd и Sr.

(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 0.709216–0.709379) образован костями северного оленя, мамонта из Печорского Приуралья, усть-ишимского человека и тоболо-иртышского тюрка; 2) во второй кластер (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 0.709516–0.709667) объединены кости мамонта из Среднего Прииртышья, благородного оленя, бизона, шерстистого носорога, а также сборная проба смывов с костей; 3) третий кластер (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 0.709959) образован костью бурого медведя.

Содержание Nd в образцах составляет 4–45 г/т. В этом случае также наблюдается кластеризация данных. В первый кластер (Nd 4–6.7 г/т) входят кости мамонта из Среднего Прииртышья, благородного оленя, тоболо-иртышского тюрка и сборная проба смывов с костей. Во второй кластер (Nd 9.5–13 г/т) объединяются кости бизона, северного оленя и бурого медведя. К третьему кластеру (Nd 29–31 г/т) относятся кости шерстистого носорога и усть-ишимского человека. Четвертый кластер (Nd 4–6.7 г/т) образован костью мамонта Печорского Приуралья. По изотопному параметру ϵ_{Nd}^0 почти все образцы достаточно близки в пределах значений –5...–8 (коровый терригенный источник). Исключение составляет кость тоболо-иртышского тюрка, которая характеризуется аномально низким значением ϵ_{Nd}^0 (–17).

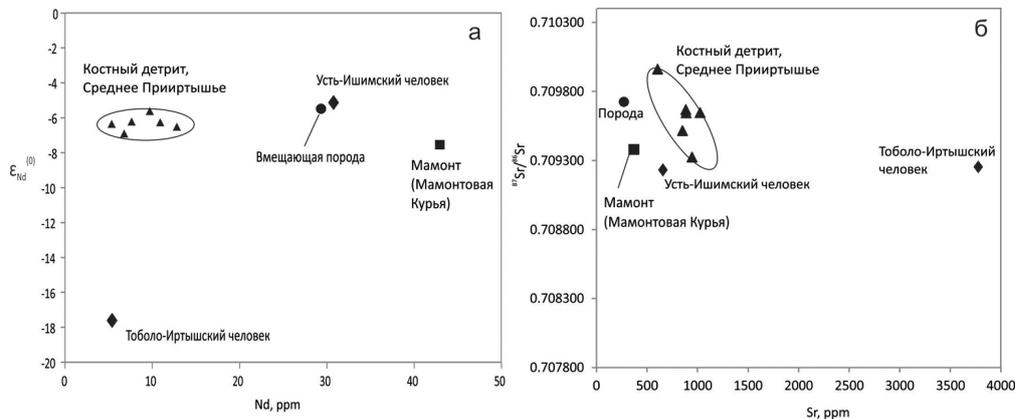


Рис. 2. Содержание и изотопный состав Nd и Sr в человеческих костных остатках (8, 9), костном детрите мамонтовой фауны из местонахождений на территориях Западной Сибири (1–6) и Печорского Приуралья (7).

1 – мамонт, 2 – олень благородный, 3 – олень северный, 4 – бизон, 5 – бурый медведь, 6 – шерстистый носорог, 7 – мамонт, 8 – палеолитический усть-ишимский человек, 9 – средневековый тоболо-иртышский тюрк, 10 – сборная проба смывов материала вмещающих грунтов с костей мамонтов из Западной Сибири.

Таким образом, проведенные впервые для Печорского Приуралья и Западной Сибири исследования показывают, что по изотопным данным в системах Sr и Nd изученный костный детрит обнаруживает явную неоднородность, что открывает серьезные перспективы для палеонтологических и палеоэкологических реконструкций.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» УрО РАН при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-9723.2016.5.

Литература

Copeland S. R., Sponheimer M., le Roux P. J., Grimes V., Lee-Thorp J. A., de Ruiter D. J., Richards M. P. Strontium isotope ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) of tooth enamel: a comparison of solution and laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry methods // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2008. Vol. 22. P. 3187–3194.

Horwitz P., Chiarizia R., Dietz M. A novel strontium selective extraction chromatographic resin // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 1992. Vol. 10. № 2. P. 313–336.

Horwitz P., Chiarizia R., Dietz M., Diamond H., Nelson D. Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography // *Analytica Chimica Acta*. 1993. Vol. 281. P. 361–372.

Jacobsen S. B., Wasserburg G. J. Sm–Nd isotopic evolution of chondrites // *Earth and Planetary Science Letters*. 1980. Vol. 50. P. 139–155.

McAlister D., Horwitz P. Characterization of extraction of chromatographic materials containing Bis(2-ethyl-1-hexyl)Phosphoric acid, 2-Ethyl-1-Hexyl (2-Ethyl-1-Hexyl) Phosphonic Acid, and Bis(2,4,4-Trimethyl-1-Pentyl)Phosphinic acid // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2007. Vol. 25. № 6. P. 757–769.

Muynck D. D., Huelga-Suarez G., Heghe L. V., Degryse P., Vanhaecke F. Systematic evaluation of a strontium-specific extraction chromatographic resin for obtaining a purified Sr fraction with quantitative recovery from complex and Ca-rich matrices // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2009. Vol. 24. P. 1498–1510.

Pin Ch., Zalduoguil J. F. C. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks // *Analytica Chimica Acta*. 1997. Vol. 399. P. 79–89.

Tütken T., Vennemann T. W., Pfretzschner H.-U. Nd and Sr isotope compositions in modern and fossil bones – proxies for vertebrate provenance and taphonomy // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2011. Vol. 75. P. 5951–5970.