

МИКРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИСКОПАЕМОЙ КОСТНОЙ ТКАНИ МЕЛКИХ МЛЕКОПИТАЮЩИХ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЛА-ИСП-МС И СЭМ-ЭДС

Д. В. Киселева¹, Н. Н. Адамович¹, С. П. Главатских¹, Н. О. Садыкова², С. Л. Вотяков¹

¹ – *Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Kiseleva@igg.uran.ru*

² – *Институт экологии растений и животных УрО РАН, г. Екатеринбург,
Ninos@ipae.uran.ru*

При захоронении костная ткань претерпевает сложный ряд посмертных диагенетических процессов, которые приводят к ее разрушению. Процессы деградации органической компоненты и химического обмена неорганической компоненты с окружающей средой сильно зависят от химической и гидрологической среды, а также от температуры. Известно, что благодаря исходной высокой пористости костей, неорганические компоненты, входящие в их состав, находятся в состоянии химического обмена с осадочной средой, что вызывает изменение при фоссилизации как их химического состава, так и формы и размера зерен, объема (формы) порового пространства, формирования вторичных минералов. Для решения геоэкологических проблем поверхность современных костных и зубных тканей из организма человека и животных неоднократно исследовалась с использованием масс-спектрометрии с лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) [Cox et al., 1996; Lochner et al., 1999] и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с элементным анализом [Cuisinier et al., 1992]; большое число публикаций посвящено изучению микроструктуры эмали и дентина зубов человека [Jones, 2001]. Напротив, данные по вариациям состава ископаемых костных остатков на локальном уровне как функции условий и длительности их фоссилизации представлены в литературе более ограниченно.

Цель работы – исследование микроэлементного и основного состава разновозрастных пяточных костей водяной полевки (*Arvicola terrestris*) методами масс-спектрометрии с лазерной абляцией и сканирующей электронной микроскопии с элементным анализом как основы для реконструкции условий фоссилизации, анализа временной и пространственной смешанности остатков.

Объекты и методы исследования. Пяточные кости водяных полевок (табл.) состоят из компактной костной ткани и отличаются хорошей сохранностью в отложениях. Их поверхность исследована на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV в низковакуумном режиме с энергодисперсионной приставкой INCA; локальный микроэлементный состав определен на масс-спектрометре ELAN 9000 с индуктивно связанной плазмой и приставкой LSX-500 (лазер YAG:Nd, длина волны излучения 266 нм, энергия в импульсе 0.25–0.9 мДж, частота повторения импульсов 1–20 Гц, количество импульсов 50–200, диаметр пятна абляции 50 мкм, длительность импульса < 10 нс).

Таблица

Образцы пяточных костей водяных полевок

Местонахождение	Характеристика	Примерный возраст
Идрисовская пещера, гор. 8	Отложения, темная окраска	Поздний плейстоцен, 21–36 тыс. лет
Идрисовская пещера, гор. 8	Отложения, светлая окраска	Поздний плейстоцен, 21–36 тыс. лет
Навес Старик, гор. 1, НСТ1	Отложения, супесь	Поздний голоцен
Навес Старик, гор. 19, НСТ19	Отложения, суглинистая супесь	Средний голоцен
Жилище Сокола, гор. 30–45	Отложения, суглинок	Плейстоцен, около 40 тыс. лет

Результаты и обсуждение. Серия пяточных костей полевок включает в себя образцы из различных местонахождений преимущественно плейстоценового возраста за

исключением кости из горизонта 1 Навеса Старик (поздний голоцен). Эта пяточная кость находилась в условиях, неблагоприятных для сохранности ее поверхности (поверхность кости изменена – наблюдаются продольные трещины, зарастание крупных пор, нитевидные образования, вероятно, связанные с жизнедеятельностью микроорганизмов). Пяточная кость из горизонта 19, вероятно, относится к концу плейстоцена – началу голоцена, поверхность кости шероховатая, покрыта густой сетью нитевидных образований, края пор зазубренные. Для пяточных костей из Идрисовской пещеры характерно наличие незаполненных пор (гаверсовых каналов) (рис. 1, а), при увеличении наблюдаются следы вторичной минерализации – кристаллы-дендриты, обрастающие поверхность костей (рис. 1, б). Две изученные кости разного цвета демонстрируют сходный характер сохранности поверхности.

Лазерная абляция костной ткани проведена по растру на поверхности (рис. 1, в), получены данные по содержанию 40 микроэлементов; установлено, что наибольшее различие между разновозрастными образцами наблюдается преимущественно по содержанию РЗЭ и некоторых высокозарядных элементов (Sc, Y, Zr, Hf, Ta, Th, U). В этих же точках был определен основной элементный состав методом ЭДС-РФА. На рис. 2, а приведены распределения РЗЭ в исследованных костных образцах.

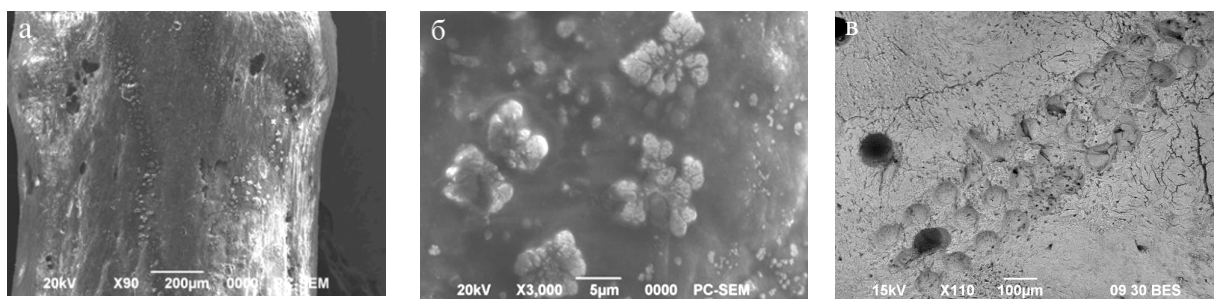


Рис. 1. СЭМ изображения пяточных костей водяных полевок: а, б – светлая кость, местонахождение Идрисовская пещера; в – местонахождение Навес Старик, горизонт 1.

Предприняты попытки оценить механизмы накопления микроэлементов в костной ткани. Рассчитаны геохимические индикаторы $\Sigma(\text{REE})_n$, $(\text{LREE}/\text{HREE})_n$, $(\text{La}/\text{Sm})_n$, $(\text{La}/\text{Yb})_n$, а также значения европиевых (Eu/Eu^*) и цериевых (Ce/Ce^*) аномалий. Установлено, что состав РЗЭ в изученных костных остатках, по-видимому, не был значимо изменен, т.е. их перекристаллизация в ходе диагенеза маловероятна, поскольку все точки на графике $(\text{La}/\text{Sm})_n - (\text{La}/\text{Yb})_n$ не выходят за область, характерную для пресной воды (от 0.2 до 1.2 по обоим отношениям) (рис. 2, б). Для РЗЭ в исследованных костных тканях характерен эффект значительного фракционирования; большинство образцов обогащены тяжелыми РЗЭ ($(\text{LREE}/\text{HREE})_n < 1$). В образце из первого горизонта Навеса Старик зафиксирована положительная европиевая аномалия (1.28), что свидетельствует о наличии восстановительных условий, созданных, вероятно, вследствие жизнедеятельности бактерий из гумусового слоя [Смирнов и др., 2009]. Ярко выраженная цериевая аномалия характерна для образцов из Идрисовской пещеры, причем для темного – отрицательная (0.51), для светлого – положительная (1.47). Появление цериевой аномалии обусловлено наличием окислительных условий, при которых церий окисляется до малорастворимого Ce^{4+} и выщелачивается из окружающей воды, таким образом обедняя ее. К отрицательной (более распространенной для биогенных фосфатов) аномалии приводит наследование фосфатом костной ткани распределения РЗЭ из обедненного по Се флюида. Положительная цериевая аномалия, по мнению ряда ученых [Wilde et al., 1996] возникает вследствие соосаждения и концентрирования Ce^{4+} с гидро-

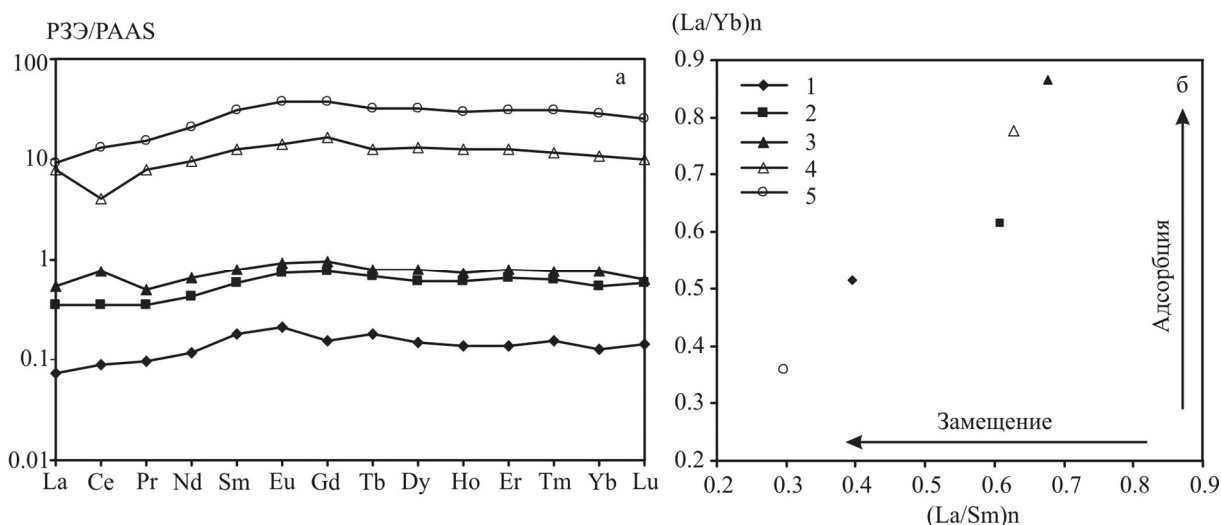


Рис. 2. Распределения PЗЭ (а) и диаграмма $(La/Sm)_n - (La/Yb)_n$ (б) в пяточных костях водяной полевки из различных местонахождений: Навес Старик, горизонт 1 (1), горизонт 19 (2); Идрисовская пещера, светлая кость (3), темная кость (4); Жилище Сокола (5). Нормировка на PAAS.

окислами железа и марганца (для Идрисовской пещеры характерно наличие стяжений окислов железа и марганца, древесного угля [Смирнов и др., 2009], а на электронных микрофотографиях видны кристаллы – дендриты, вероятно, имеющие состав Fe и Mn гидроокислов). Такое различие в геохимических показателях, полученных для двух разноокрашенных пяточных костей из одного горизонта Идрисовской пещеры наряду с неоднозначными радиоуглеродными датировками [Смирнов и др., 2009], свидетельствует о явном смещении разновозрастных фрагментов за счет переотложения.

Проанализированы вариации в костных остатках отношения содержаний подвижных катионов к неподвижным, в частности, величины $(Na+Mg)/Ti$; предположено предпочтение механизма замещения катионов натрия и магния ионами PЗЭ в решетке гидроксиапатита кости на поздних (конечных) стадиях фоссилзации (проба из местонахождения Жилище Сокола), что подтверждает и диаграмма $(La/Sm-La/Yb)$.

Выводы

На серии показательных образцов из опорных разновозрастных местонахождений костных остатков в карстовых полостях Северного и Среднего Урала методами масс-спектрометрии с лазерной абляцией и сканирующей электронной микроскопии изучена динамика изменения их микроэлементного состава при фоссилзации; показано, что PЗЭ и некоторые другие элементы (уран, натрий, магний, титан и др.) являются перспективными показателями для оценок относительного возраста костных образцов и окислительно-восстановительных обстановок их нахождения, дают информацию для проведения хронологических и пространственных сопоставлений костного материала.

Работа выполнена в рамках программ РАН № 23 «Научные основы инновационных энергоресурсосберегающих экологически безопасных технологий оценки и освоения природных и техногенных ресурсов», № 20 фундаментальных исследований Президиума РАН «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов», гранта РФФИ № 10-05-00355-а.

Литература

Смирнов Н. Г., Вотяков С. Л., Садыкова Н. О., Киселева Д. В., Щапова Ю. В. Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста. Часть 1. Термический и масс-спектрометрический элементный анализ. Екатеринбург: «Гошицкий», 2009. 118 с.

Cox A., Keenan F., Cooke M., Appleton J. Trace element profiling of dental tissues using laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry // *Fresenius J Anal Chem.* 1996. № 354. P. 254–258.

Cuisinier F. J. G., Steuer P., Senger B., Voegel J. C., Frank R. M. Human amelogenesis I: High-resolution electron microscopy study of ribbon-like crystals // *Calcif. Tissue Intl.* 1992. № 51. P. 259–268.

Jones F. H. Teeth and bones: application of surface science to dental materials and related biomaterials // *Surface science reports.* 2001. № 42. P. 75–205.

Lochner F., Appleton J., Keenan F., Cooke M. Multi-element profiling of human deciduous teeth by laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry // *Analytica Chimica Acta.* 1999. № 401. P. 299–306.

Wilde P., Quinby-Hunt M. S., Erdtmann B.-D. The whole-rock cerium anomaly: a potential indicator of eustatic sea-level changes in shales of the anoxic facies // *Sedimentary Geology.* 1996. V. 101. P. 43–53.