

СОВРЕМЕННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДИКИ В ИССЛЕДОВАНИИ ИСКОПАЕМЫХ КОСТНЫХ ОСТАТКОВ МЛЕКОПИТАЮЩИХ И ОЦЕНКЕ ИХ ОТНОСИТЕЛЬНОГО ВОЗРАСТА

С. Л. Вотяков

Институт геологии и геохимии УрО РАН, votyakov@igg.uran.ru

Рассмотрены возможности использования различных физико-химических методик (масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, рентгенофлюоресцентного анализа и микроанализа, радио- и ИК-спектроскопии, атомно-силовой и растровой электронной микроскопии, термического анализа) в исследовании ископаемых костных остатков млекопитающих как основы для оценок их относительного возраста [Смирнов и др., 2009]. Исследовано более 150 остатков из зоогенных отложений в карстовых полостях (пещерах) Четвертичного периода Северного и Среднего Урала – челюсти мелких грызунов с разных глубин залегания и возраста захоронений (от современных до ископаемых с возрастом в десятки тысяч лет), а также крупные фрагменты и целые щечные зубы различных видов полевок (коллекция Н. Г. Смирнова, ИЭРиЖ УрО РАН).

Микро- и наноструктура поверхности. На примере фрагментов костного остатка челюсти *Arvicola terrestris* из верхнего-нижнего горизонтов ряда местонахождений с использованием растрового электронного и атомного силового микроскопа получены изображения их поверхности с разрешением до десятков нанометров; проанализирована форма зернистой гранулоподобной структуры фрагментов; выполнены оценки размера гранул; проанализировано изменение функции распределения размера гранул и порового пространства в разных горизонтах местонахождений; обсуждаются перспективы использования этих микроскопических методик для исследования преобразования костной ткани при фоссилизации.

Термические характеристики. Для всех образцов костных и зубных остатков фиксируются массовые потери в четырех температурных диапазонах, которые соответствуют потере адсорбционной воды (25–270), испарению структурной воды и удалению органических веществ – неколлагеновых белков с малой молекулярной массой (270–430), отжигу коллагена и ряда других высокомолекулярных органических веществ (430–600), а также процессу разложения вторичных карбонатов и переходу нестехиометричного карбонатгидроксиапатита в стехиометричный за счет удаления летучих компонент (700–900 °С). Показано, что наиболее значимо в исследованной выборке варьирует содержание низко- и высокотемпературной органики; для сравнительного анализа проб предложена диаграмма, связывающая суммарное содержание органики и долю ее высокотемпературной формы, демонстрирующая процесс деградации органической компоненты в зависимости от возраста костного фрагмента; детально проанализированы образцы разной природы из разных условий фоссилизации (местонахождений); обсуждаются перспективы применения современных дериватографов для анализа термических характеристик микронавесок костных и зубных остатков, которые позволяют на новом уровне по сравнению с классическими работами по определению возраста костных остатков из Четвертичных отложений подойти к решению вопроса о скорости деструкции органической компоненты костей и использовании этих данных для определения условий захоронения и возраста отложений.

Геохимия. Рассмотрены с использованием электронно-зондового анализа вариации содержаний макроэлементов (кальция, фосфора, фтор, серы, магния и др.) по разным зонам костных фрагментов; показано, что отношение Са/Р (показатель «первобытности» кости) распределено по пробам достаточно неравномерно, причем практически во всех исследованных остатках оно превышает стехиометрическое

значение. Исследован микроэлементный состав костных остатков (масс-спектрометр ELAN 9000 с индуктивно-связанной плазмой); получены данные по содержанию 50 микроэлементов; проанализированы спектры РЗЭ в образцах, а также количественные геохимические индикаторы ΣREE , отношения легких и тяжелых РЗЭ LREE/HREE, La/Sm, La/Yb, Y/Ho, Dy/Yb, (Na+Mg)/Ti, значения европиевых Eu/Eu* и цериевых Ce/Ce* аномалий; рассмотрены два варианта накопления РЗЭ в пробах – изоморфное замещение и адсорбция, что вызывает появление разнообразных спектров РЗЭ в остатках; в частности, установлено, что для образцов из местонахождения Кыбла, Махневская ледяная и местонахождения Скородум характерно пологое распределение; для образцов из Навеса Старик и пещеры Жилище Сокола выявлено колоколообразное распределение с относительным обогащением тяжелыми РЗЭ и ярко выраженной положительной европиевой аномалией; слабое фракционирование La и Lu ($\text{La/Lu} < 1$), а также «колоколообразный» вид распределений РЗЭ свидетельствует о преимуществе в процессе фоссилизации механизма замещения кальция на РЗЭ над адсорбцией; прослежена тенденция накопления РЗЭ в зависимости от возраста кости; последняя распространяется практически на всю группу микроэлементов: в самом древнем образце из местонахождения Скородум содержание 24 элементов на три порядка превышает таковое для позднеголоценовых образцов; для 5 элементов оно на два порядка выше, для 12 элементов – на порядок выше, и только для 9 элементов содержание – одного порядка, ни по одному элементу не обнаружено превышения содержания в более молодых образцах по сравнению с древними. Выполнено сравнение содержания элементов в ископаемых костях и во вмещающем грунте; установлено, что соотношение содержаний существенно зависит от длительности нахождения костей в породе; установлено, что для исследованного временного интервала различие содержания большинства элементов уменьшается с увеличением длительности захоронения. На основании термогравиметрических и масс-спектроскопических данных выделено шесть стадий фоссилизации для костных остатков плейстоценового и голоценового возраста, для каждой из которых характерен определенный диапазон возможных значений содержания, характера и степени деструкции органики и уровня накопления микроэлементов (суммарного содержания РЗЭ).

ИК-спектроскопия и ИК-микроскопия костных остатков. На основе анализа данных интегральных и локальных ИК-спектров костных и зубных остатков проведены численные оценки ряда количественных характеристик неорганической фосфатной компоненты проб – степени ее упорядочения (кристалличности) и степени ионности-ковалентности Р-О-связи орто-фосфорной группировки, а также относительного содержания и межпозиционного распределения карбонат-ионов $\text{CO}_3^{2-}(\text{A})/\text{CO}_3^{2-}(\text{B})$. Предложены показательные диаграммы, связывающие эти параметры; установлено, что экспериментальные данные образуют на них тренды, коррелирующие со степенью фоссилизации отложений. Установлено, что локальные ИК-микроскопические спектры костных остатков содержат две группы плохо разрешенных полос поглощения в области 400–750, 800–1200 и 1300–1700 см^{-1} ; выполнены оценки кристаллохимических характеристик различных поверхностей костных остатков; они сопоставлены с таковыми для интегральных ИК-спектров; проанализированы вариации параметров по внешним и внутренним участкам костных фрагментов.

Ион-радикалы костных остатков. С использованием отработанной радиоспектроскопической методики в ископаемых костных и зубных остатках исследованы свойства радиационных и термохимических ион-радикалов органического вещества, существенно преобразованного в ходе фоссилизации; в костных остатках данного типа термохимические ион-радикалы обнаружены впервые; проанализированы параметры их линии ЭПР; рассмотрены возрастные вариации формы, ширины и интенсивности их линии. Параметры линии термо-химического ион-радикала в Четвертичных остатках

сопоставлены с таковыми от органического ион-радикала в современных костных тканях. Показано, что с увеличением возраста ископаемых остатков возрастает термохимическая «эффективность» образования ион-радикала – он появляется после отжига проб при пониженных температурах; с уменьшением возраста процессы наиболее эффективного образования ион-радикала смещаются в область повышенных температур.

Таким образом с использованием комплекса современных аналитических методик исследованы интегральные (локальные) особенности их состава и структуры; показано, что при фоссиллизации происходит преобразование неорганической компоненты кости (степени ее упорядочения, ионности связи и др.), концентрирование и перераспределение микроэлементов, изменяется содержание и термические свойства органической компоненты, видоизменяются микро- (нано-) структура поверхности и параметры термохимических органических ион-радикалов; предложен ряд оригинальных диаграмм, связывающих данные различных аналитических методик, которые составляют основу для сопоставления относительных возрастов и условий захоронения остатков, выявления пространственной и временной «смешанности» ископаемого материала.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 07-05-00097а, 08-04-00663, а также программ «Происхождение и эволюция биосферы», Программы УрО РАН с ДВО РАН «Применение анализа стабильных изотопов углерода, кислорода и азота костных остатков наземных млекопитающих для палеоэкологических и палеоклиматических реконструкций четвертичного периода».

Литература

Смирнов Н. Г., Вотяков С. Л., Садыкова Н. О., Киселева Д. В., Шапова Ю. В. Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста. Монография. Екатеринбург. 2009. 200 с.