

## ОСОБЕННОСТИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СОВРЕМЕННЫХ И ИСКОПАЕМЫХ КОСТНЫХ И ЗУБНЫХ ТКАНЕЙ МЛЕКОПИТАЮЩИХ

Д. В. Киселева, Н. Г. Смирнов, Н. О. Садыкова

После смерти и последующего захоронения костных тканей в осадках начинается процесс гидролитической деградации их органических компонентов. Благодаря довольно высокой пористости костей неорганические компоненты, входящие в их состав, находятся в состоянии химического обмена с осадочной средой. Процессы деградации органической компоненты и химического обмена неорганической компоненты с окружающей средой сильно зависят от химической и гидрологической среды, а также от температуры. На изучении этих процессов основаны некоторые методы датирования ископаемых костей и реконструкции среды, в которой происходило формирование отложений. В последние годы все большее внимание исследователей привлекает возможность реконструкции свойств окружающей среды (палеосреды), особенностей экологии животных (как современных, так и древних) на основе разностороннего анализа состава и структуры биоминеральных остатков (в том числе ископаемых) с привлечением новейших физических и физико-химических методов.

Особую проблему представляет собой определение относительного и абсолютного возраста ископаемых остатков животных на основании содержания в них тех или иных элементов. Так, широкое распространение получил урановый метод датирования, хотя его применение для анализа костных остатков весьма ограничено и сталкивается с рядом

серьезных методологических трудностей [5, 8]. Не меньший интерес вызывает использование различных в микроэлементном составе ископаемых остатков как для выявления пространственной и временной смешанности материала, так и для определения местонахождений, сходных по возрасту и условиям захоронения на основе сходства микроэлементного состава [11].

В процессе фоссилизации примесные элементы могут добавляться, либо полностью исчезать из кости в зависимости от целого ряда разнообразных факторов – количества элемента в свежей кости, химизма грунтовых вод, “транспортных” свойств элемента, соотношения содержания элемента в кости и в воде, коэффициента поглощения элемента (или его комплекса) апатитом кости. Концентрации элементов в ископаемых костях различаются на несколько порядков; при этом следует отметить, что число работ, в которых представлены результаты определения содержаний для широкого круга примесных элементов кроме стронция, бария и редкоземельных элементов, весьма ограничено (см. например, [4, 6, 12]).

**Цель работы** – исследование микроэлементного состава современных и ископаемых костных и зубных остатков мелких млекопитающих как основы для реконструкции условий фоссилизации, анализа временной и пространственной смешанности остатков.

Таблица 1. Образцы ископаемых и современных костных и зубных тканей

Местонахождение	Вид	Образец	Возраст
Остров Врангеля	<i>DT</i>	нижняя челюсть, зуб (моляр)	современность
Грот Филин (р. Серга)	<i>OZ</i>	нижняя челюсть	современность (десятки лет)
Кыбла 2 (Печоро-Илычский заповедник)	<i>AT</i>	нижние челюсти	поздний голоцен (десятки – первые тысячи лет)
Навес Старик (Оленьи Ручьи)	<i>AT</i>	нижние челюсти	поздний голоцен (десятки – первые тысячи лет)
Жилище Сокола (р. Каква)	<i>AT, DT</i>	нижние челюсти	первая половина позднего плейстоцена (не более 30 тыс. лет)
Махневская ледяная пещера (Пермский край)	<i>AT</i>	нижние челюсти	36–41 тыс. лет
Дыроватый Камень (р. Чусовая)	<i>DT</i>	нижние челюсти, зубы (моляры, резцы)	13 тыс. лет
Навес Светлый (р. Серга)	<i>DT, AT, CL</i>	нижние челюсти	не более 12–13 тыс. лет
Идрисовская пещера	<i>DT</i>	нижняя челюсть	вторая половина позднего плейстоцена
Игнатьевская пещера	<i>DT</i>	нижняя челюсть	?
Скородум (р. Иртыш, Тюменская обл.)	<i>AP</i>	нижняя челюсть	ранний плейстоцен (сотни тысяч лет)
Атамбазинк	<i>CYL</i>	нижняя челюсть, резец	олигоцен

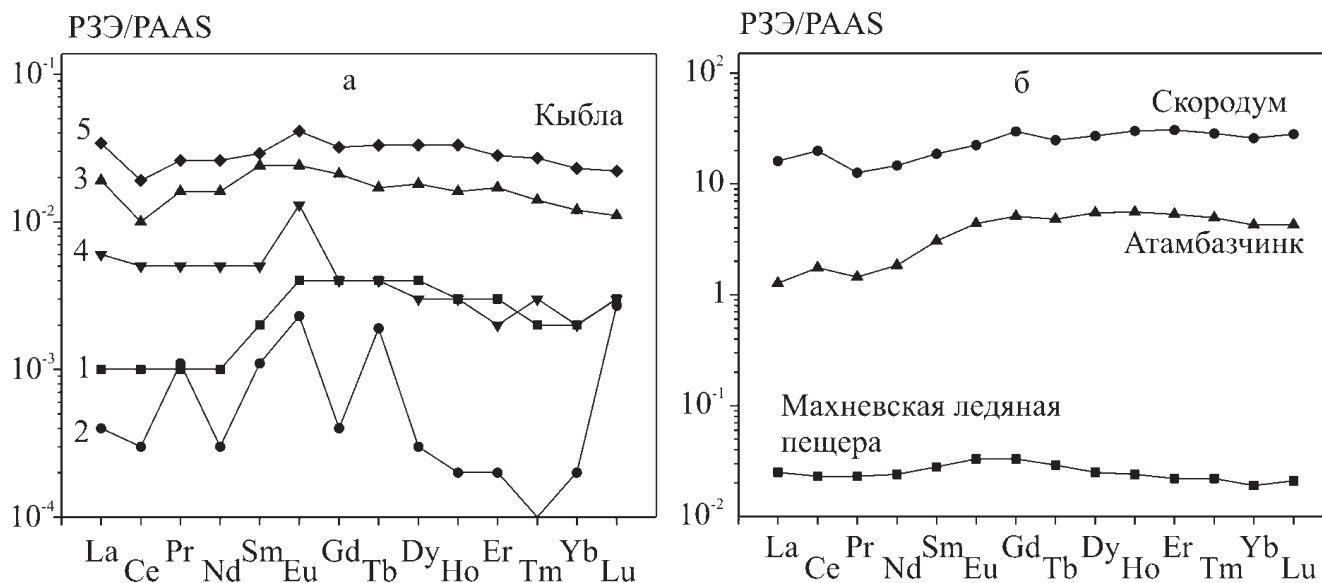


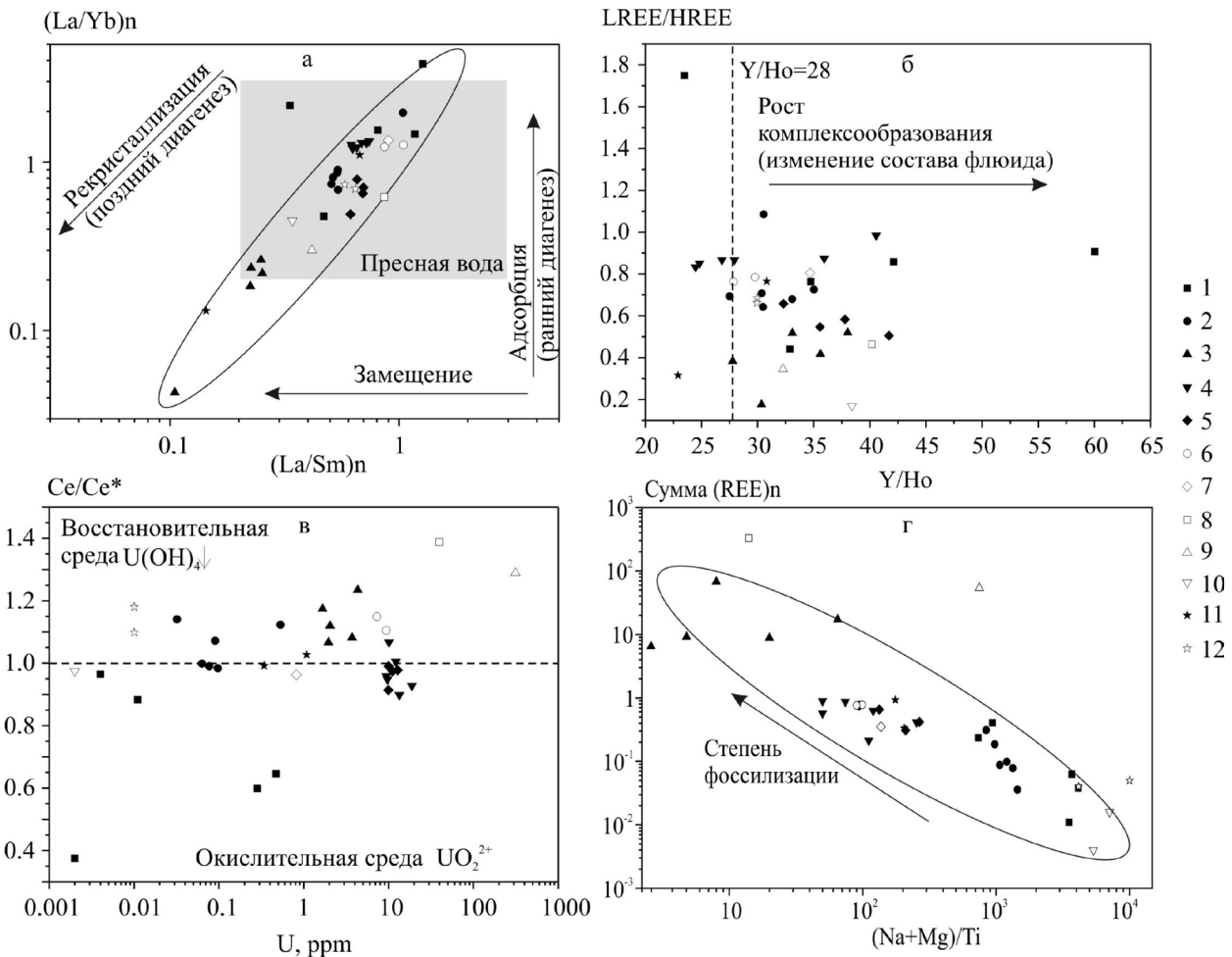
Рис. 1. Распределение РЗЭ в ископаемых зубных и костных остатках из различных местонахождений.

а – Кыбла 2, нижние челюсти водяной полевки *Arvicola terrestris* (1–5); б – Махневская ледяная пещера, нижняя челюсть водяной полевки *Arvicola terrestris*; Скородум, нижняя челюсть ископаемого *Allophajomys pliocaenicus*; Атамбазчинк, нижняя челюсть ископаемого *Cylindrodontidae*. Нормировка на пост-архейские австралийские сланцы – PAAS.

**Объекты и методы исследования.** Был исследован материал из пещер уральского региона (всего 46 образцов): серия костных остатков (нижних челюстей) и зубов (резцов и моляров) водяных полевок (*Arvicola terrestris*, AT), лесных полевок (*Clethrionomys*, CL), копытного лемминга (*Dicrostonyx torquatus*, DT) и ондатры (*Ondatra zibethicus*, OZ) с разных глубин залегания и возраста захоронений (от современных до ископаемых с возрастом в десятки тысяч лет) из зоогенных отложений в карстовых полостях (табл. 1). Для сравнения использованы нижние челюсти вымерших *Allophajomys pliocaenicus* (AP) из аллювиального местонахождения Скородум на р. Иртыш, Тюменская область, а также *Cylindrodontidae* (CYL) из пустынного местонахождения Атамбазчинк. Детальные описания изученных местонахождений приведены в работах Н.Г. Смирнова с соавторами (например, [2]). Исследования микроэлементного состава костных и зубных остатков проводились на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ELAN 9000. Навески костных тканей помещались в тefлоновые стаканы для СВЧ-разложения в печи ПЛП-01 Гефест, заливались смесью (0.4 мл  $H_2O_2$  + 2.0 мл  $HNO_3$  + 2 мл HF), выдерживались при комнатной температуре в течение 30 мин, прогревались на водяной бане в течение 40 мин до окончания газовой выделения и растворения крупных частиц пробы. СВЧ-разложение проводилось по программе ступенчатого нагрева до 350 кПа и выдержке при указанном давлении в течение 10 мин. Анализировался микроэлементный состав как исходных проб, так и проб после высокотемпературного лабораторного отжига.

#### Микроэлементный состав костных остатков.

На рис. 1 представлены типичные распределения РЗЭ в ископаемых зубных и костных остатках из местонахождений Кыбла 2, Махневская ледяная пещера и Скородум. Напомним, что согласно [9], все разнообразие распределений РЗЭ в ископаемых фосфатных органо-минеральных образованиях обусловлено тремя основными причинами (механизмами) – их вхождением в апатит без фракционирования; адсорбцией на поверхности, контролируемой ее свойствами; замещениями в структурных позициях решетки минерала, контролируемые его объемными кристаллохимическими свойствами. Первые два механизма “формируют” распределения РЗЭ в биогенных апатитах, подвергшихся “слабому” (раннему) диагенезу; третий механизм приводит к появлению распределений РЗЭ, типичных для минералов, подвергшихся перекристаллизации в присутствии пресной (океанической) воды во время “экстенсивного” (позднего) диагенеза. Из описанных выше механизмов вхождения РЗЭ в апатит только первый не приводит к их фракционированию относительно флюида, в то время как остальные два механизма характеризуются различными коэффициентами фракционирования. Согласно [9], отношение  $La/Yb$  слабо изменяется при реализации “механизма замещения”, но при этом оно значимо увеличивается при адсорбционном механизме; отношение  $La/Sm$ , напротив, нечувствительно к адсорбционному механизму, но резко чувствительно к процессу замещения (при этом оно возрастает). В итоге оба механизма приводят к значительному увеличению содержаний средних РЗЭ в апатите, что выражается в “колоколообразной” форме рас-



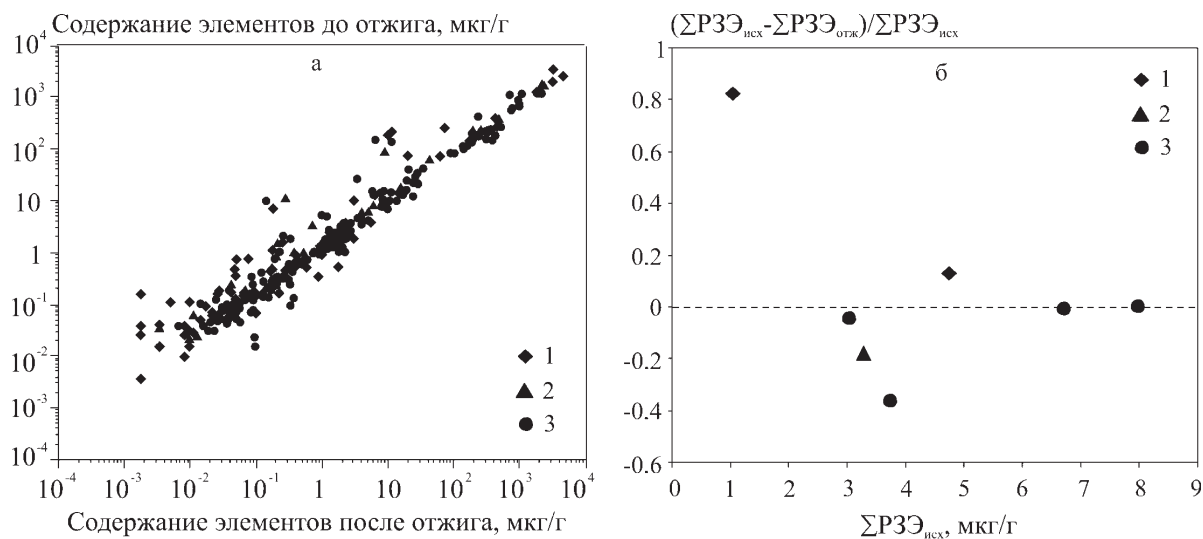
**Рис. 2.** Вариации отношений  $La/Sm$  и  $La/Yb$  (а), соотношения легких-тяжелых РЗЭ и  $Y/No$  (б), цериевой аномалии  $Ce/Ce^*$  и содержания урана (в), суммарного содержания РЗЭ и отношения  $(Na+Mg)/Ti$  (г) в ископаемых костных остатках и зубах из различных местонахождений.

1 – Кыбла, 2 – Навес Старик, 3 – Жилище Сокола, 4 – Дыроватый камень, 5 – Навес Светлый, 6 – Идрисовская пещера, 7 – Махневская ледяная пещера, 8 – Скородум, 9 – Атамбазчик, 10 – Остров Врангеля, 11 – Игнатъевская пещера, 12 – Грот Филин.

пределений. Как видно из рис. 2а, состав РЗЭ в изученных нами костных остатках, по-видимому, не был значимо изменен, т.е. их перекристаллизация в ходе диагенеза маловероятна; отношения  $La/Sm$  и  $La/Yb$  в большинстве проб соответствуют таковым в пресной воде ( $La/Sm$  и  $La/Yb = 0.2 \div 1.2$  в пресной речной и озерной воде – серая область на рис. 2а). Также видно, что в более древних образцах преобладает механизм замещения РЗЭ в решетке гидроксилатапата кости, а в более молодых – адсорбция на поверхности кости.

Как видно из рис. 2б, для РЗЭ в исследованных костных и зубных тканях характерен эффект значительного фракционирования. Это может свидетельствовать о привносе РЗЭ в форме комплексных соединений с участием лигандов (таких, как ионы  $CO_3^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $OH^-$ ); при этом формируются более устойчивые комплексы с тяжелыми РЗЭ, чем с легкими. Отношение  $Y/No$  является достаточно

чувствительным индикатором фракционирования РЗЭ: иттрий и гольмий имеют одинаковые заряды и достаточно близкие значения ионных радиусов, но при этом гольмий “извлекается” из воды в два раза быстрее, чем иттрий из-за разницы в способности к комплексообразованию [7]. Как видно из рис. 2б, где представлены вариации соотношения легких-тяжелых РЗЭ и отношения  $Y/No$  в ископаемых костных и зубных остатках из различных местонахождений, большинство образцов обогащены тяжелыми РЗЭ ( $LREE/HREE < 1$ ) и имеют  $Y/No$  отношения выше первичного (хондритового, равного 28), что позволяет предположить активную роль комплексообразования при фракционировании РЗЭ и перенос ионов РЗЭ во флюиде в комплексной, а не в ионной форме. Однако, для нескольких образцов зафиксировано отсутствие корреляции между степенью фракционирования РЗЭ и  $Y/No$  отношением (местонахождения Навес Старик,



**Рис. 3.** Сопоставление содержаний элементов в костных остатках до и после лабораторного отжига из различных местонахождений (а) и диаграмма избирательного влияния отжига на группу РЗЭ (б).

1 – Кыбла 2, нижние челюсти водяной полевки; 2 – Навес Старик 18, нижняя челюсть водяной полевки; 3 – Навес Светлый, нижние челюсти копытного лемминга, водяной и лесной полевки.

Дыроватый камень), или даже обратный тренд (местонахождение Навес Светлый), что может быть обусловлено фракционированием РЗЭ вследствие переноса в ионной форме.

Широко применяемый в археологии метод химического датирования костных остатков основан на оценках содержания в них урана [1]. Современные зубы и кости содержат менее 1 мкг/г урана. После захоронения в водонепроницаемых осадках, таких как песок и гравий, они подвергаются воздействию грунтовых вод, извлекая из них уран. Уран в соединениях имеет преимущественно две степени окисления: +4 (при этом он образует нерастворимые соединения в восстановительной среде) и +6 в виде уранил-иона  $UO_2^{2+}$ , растворимого в воде в окислительных условиях. Помимо длительности захоронения содержание урана в костях зависит от окислительно-восстановительных условий в среде и от концентрации растворимого в воде урана: “усвоению” урана ископаемыми костями и зубами способствует восстановительная микросреда, вызываемая разложением органических остатков. В результате изменения окислительно-восстановительных условий уран может вымываться из костей. На рис. 2в представлены вариации цериевой  $Ce/Ce^*$  аномалии, как показателя окислительно-восстановительных условий фоссилизации и содержания урана в ископаемых костных остатках и зубах из различных местонахождений. Видно, что наиболее древние образцы, содержащие наибольшие количества урана (10–300 мкг/г), располагаются в поле, соответствующем восстановительным условиям захоронения ( $Ce/Ce^* > 1$ ). В окислительных условиях в более молодых костных остатках уран, вероятно, находится в форме уранил-иона  $UO_2^{2+}$ , характеризующегося высокой лабильностью.

Один из методов химического датирования костных остатков основан на изменении катионных соотношений [1]; известно, что скорость реакции катионного обмена зависит от особенностей пород и условий окружающей среды. Со временем катионы, входящие в состав костной ткани, испытывают влияние процессов селективного выщелачивания, но при этом различные катионы, участвующие в этих обменных процессах, обладают различной подвижностью, в частности, катионы  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  более легко выщелачиваются, чем катион  $Ti^{4+}$ . Таким образом, отношение подвижных катионов к неподвижным, такое как  $(Na+Mg)/Ti$ , должно уменьшаться по мере увеличения возраста. На рис. 2в представлены вариации суммарного содержания РЗЭ и отношения  $(Na+Mg)/Ti$  в ископаемых костных остатках и зубах из различных местонахождений. Видно, что в целом наблюдается обратно пропорциональная зависимость между этими величинами, что позволяет предположить предпочтение механизма замещения катионов натрия и магния ионами РЗЭ в решетке гидроксилатапта кости на поздних (конечных) стадиях фоссилизации (пробы из местонахождения Жилище Сокола, Атамбазчинк, Скородум) с возрастами захоронения порядка десятков-сотен тысяч лет. В пользу преобладания механизма замещения на поздних стадиях свидетельствует и диаграмма  $(La/Sm-La/Yb)$  в ископаемых костных остатках из различных местонахождений (см. рис. 2а).

**Микроэлементный состав костных остатков после их лабораторного отжига.** В процессе фоссилизации происходит рост содержания примесей, деградация органики, фиксируется гидратация-дегидратация и вторичная минерализация (процесс карбонатизации) [3]. В связи с решением проблем



палеоэкологических реконструкций по химическому составу и свойствам костных остатков предпринимались попытки химически разделить первичные и вторичные минералы [10], однако проблема не была однозначно решена. Нами исследованы особенности микропримесного состава ряда костных остатков из местонахождений Кыбла, Навес Светлый, Навес Старик после их лабораторного отжига при 800°C (на рис. За представлены полученные данные). Идея проведения данных исследований состоит в том, что высокотемпературный отжиг стимулирует целый ряд физико-химических процессов в костной ткани – ее дегидратацию, разрушение органики, твердофазную диффузию как адсорбированных, так и структурных микроэлементов, рекристаллизацию фосфатов кальция, разложение вторичных карбонатных минералов (!), частичное разложение карбонатапатита с выделением CO<sub>2</sub>. Вопрос о поведении микроэлементов при отжиге костных остатков ранее не анализировался и оставался открытым; на наш взгляд, его решение представляет определенный интерес в связи с анализом вклада в общее содержание микроэлементов, связанных с процессами вторичного минералообразования.

Из рис. 3б наглядно видно, что элементный состав костных остатков после отжига несколько изменяется, т.е. проявляется эффект избирательного влияния отжига на отдельные микро- и макроэлементы. Для современных и ископаемых костных тканей реализуется как минимум три существенно различных отклика на высокотемпературный лабораторный отжиг при 800°C: 1) сохранение формы и содержания РЗЭ (образцы из Навеса Светлый); 2) общее уменьшение содержания РЗЭ с сохранением формы распределения РЗЭ (образцы из пещеры Кыбла); 3) избирательное увеличение (уменьшение) содержания отдельных РЗЭ (Навес Старик). Поведение РЗЭ при отжиге костной ткани можно рассматривать, на наш взгляд, как показатель их формы нахождения в костной ткани – адсорбции или замещения в структуре. Представляется, что при адсорбции термовоздействие должно эффективно уменьшать содержание РЗЭ, напротив, при изоморфном замещении отжиг не должен значимо влиять на структурную позицию РЗЭ с сохранением их содержания.

**Выводы.** Предпринята попытка на серии показательных образцов из опорных разновозрастных местонахождений костных остатков в карстовых полостях Северного и Среднего Урала изучить динамику изменения их микроэлементного состава при фоссиллизации. Группа редкоземельных элементов представляется перспективной для оценки относительного возраста по степени накопления в костной и зубной ткани; в совокупности с некоторыми другими элементами (уран, натрий, магний, титан и др.) рассчитанные индексы (геохимические

индикаторы) процессов фоссиллизации дают информацию для проведения хронологических и пространственных сопоставлений костного 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”.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вагнер Г.А. Научные методы датирования в геологии, археологии и истории. Москва: Техносфера, 2006. 576 с.
2. Смирнов Н.Г. Разнообразие мелких млекопитающих Северного Урала в позднем плейстоцене и голоцене // Материалы исследования по истории современной фауны Урала. Екатеринбург: УрО РАН, 1996. С. 39–83.
3. Франк-Каменецкая О.В. Изоморфные замещения в кристаллической структуре биоапатитов по данным рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов: мат-лы междунар. науч. конф. Казань: Плутон, 2005. С. 238–240.
4. Bertram C.J., Elderfield H., Aldridge R.J., Conway Morris S. <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd and REEs in Silurian phosphatic fossils // Earth Planet. Sci. Lett. 1992. № 113. P. 239–249.
5. Bischoff J.L., Rosenbauer R.J., Moench A.F., Ku T.L. U-series age equations for uranium assimilation by fossil bones // Radiochim. Acta. 1995. № 69. P. 127–135.
6. Budd P., Montgomery J.R., Barreiro B., Thomas R.G. Differential diagenesis of strontium in archaeological human dental tissues // Appl. Geochem. 2000. № 15. P. 687–694.
7. Kranendonk, van M.J., Webb G.E., Kamber B.S. Geological and trace element evidence for a marine sedimentary environment of deposition and biogenicity of 3.45 Ga stromatolitic carbonates in the Pilbara Craton, and support for a reducing Archaean ocean // Geobiology. 2003. V. 1. P. 91–108.
8. Millard A.R., Hedges R.E.M. A diffusion-adsorption model of uranium uptake by archaeological bone // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. № 60. P. 2139–2152.
9. Reynard B., Lecuyer C., Grandjean P. Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions // Chem. Geol. V. 155. 1999. P. 233–241.
10. Sillen A., Le Geros R. Solubility profiles of synthetic apatites and of modern and fossil bones // J. Archaeol. Sci. 1991. № 18. P. 385–397.
11. Trueman C.N., Tuross N. Trace elements in resented and fossil bone apatite // Biominerals. Rev. miner. geoch. 2002. V. 48. Phosphates. P. 427–453.
12. Williams C.T., Henderson P., Marlow C.A., Molleson T.I. The environment of deposition indicated by the distribution of rare earth elements in fossil bones from Olduvai Gorge, Tanzania // Appl. Geochem. 1997. № 12. P. 537–547.