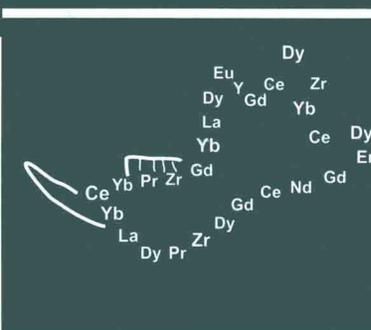

Н.Г. Смирнов, С.Л. Вотяков, Н.О. Садыкова,
Д.В. Киселева, Ю.В. Щапова

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ
ИСКОПАЕМЫХ КОСТНЫХ
ОСТАТКОВ МЛЕКОПИТАЮЩИХ
И ПРОБЛЕМА ОЦЕНКИ ИХ
ОТНОСИТЕЛЬНОГО ВОЗРАСТА**

В двух частях
Часть 1

**ТЕРМИЧЕСКИЙ И МАСС-
СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ**

Ce Sm U As Pr Zr Lu Zr Ce Yb Er
Y Ta Lu Tb U Tm Sm Gd U Dy Yb
La As Er Dy Gd U Tb Sm Y As La
Sm U Ta La Pr Er Dy Rb Zr Lu Tb
Tb Pr Gd Lu U Dy Zr Ta La Rb As
Er As Dy Rb La Zr Lu Pr Ce U Dy
Dy Zr Tm Yb Sm Dy As Gd Lu Ce
Ta Sm U As Lu Er Gd Y Zr Yb Tm
U Yb Er Rb Sm Ta Ce Dy Gd Er As



Ta U Gd La Er Ce Zr Yb Dy Pr Eu
Ce Yb Pr Y As Dy U La Sm Gd Zr
As Pr Gd Sm Gd Tb Ce Ta Rb Dy
Lu Sm Yb As Pr Ce La Gd As Tm
Tb Ce Gd Sm Zr Yb As Rb Dy Eu
Pr Sm As Lu Dy La Eu Ce Sm Tb
Gd Dy Ta Sm Ce Yb Er Gd Rb La
Rb Ce Tb Gd Eu Pr Yb Lu Dy Sm
Lu Dy Gd Sm Zr Rb Ce Tb La Y Lu

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Институт экологии растений и животных
Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого

**Н.Г. Смирнов, С.Л. Вотяков, Н.О. Садыкова,
Д.В. Киселева, Ю.В. Щапова**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ИСКОПАЕМЫХ КОСТНЫХ ОСТАТКОВ
МЛЕКОПИТАЮЩИХ И ПРОБЛЕМА ОЦЕНКИ
ИХ ОТНОСИТЕЛЬНОГО ВОЗРАСТА**

ЧАСТЬ 1

**ТЕРМИЧЕСКИЙ
И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ
ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ**


Екатеринбург
2009

*Печатается по решению Ученого совета
Института экологии растений и животных УрО РАН*

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

ISBN 978-5-98829-021-6 (Ч.1)

ISBN 978-5-98829-022-3

В первой части монографии приведены описания местонахождений мелких млекопитающих четвертичного периода из отложений в карстовых полостях Урала. Описаны процессы fossilization, исследованные на основе двух материаловедческих методик – термического и элементного масс-спектрометрического анализов. Выделены этапы fossilization, на основе принадлежности к которым оценивается относительный возраст остатков. На основе разработанных методов решены вопросы о степени синхронности остатков из серии местонахождений субфоссильных и ископаемых остатков грызунов на Урале.

Ответственный редактор *д.б.н.* Н. Г. Смирнов
Рецензент *д.б.н.* А. Б. Савинецкий

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 07-05-00097а, 08-04-00663), а также программы «Происхождение биосферы и эволюция гео-биологических систем», 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» и программы развития научно-образовательных центров (контракт 02.740.11.0279).

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ОПИСАНИЕ МЕСТОНАХОЖДЕНИЙ КОСТНЫХ ОСТАТКОВ	11
1.1. Общая характеристика местонахождений	11
1.2. Орнитогенные местонахождения остатков грызунов на открытом пространстве	14
1.3. Орнитогенные скопления голоценовых остатков мелких млекопитающих на площадках под скальными навесами и гротами	15
1.4. Плейстоценовые орнитогенные местонахождения в карстовых полостях	20
1.5. Многослойные зоогенные местонахождения в карстовых полостях с голоценовыми и плейстоценовыми отложениями	21
1.6. Зоогенные скопления костных остатков плейстоценового возраста во внутренних частях горизонтальных пещер	26
1.7. Местонахождения дочетвертичного возраста	30
ГЛАВА 2 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОТЕРИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА КОСТНЫМИ ОСТАТКАМИ В ПРОЦЕССЕ ИХ ФОССИЛИЗАЦИИ ПО ДАННЫМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	35
2.1. Общие сведения об органическом веществе костных остатков	35
2.2. Методика термического анализа ископаемых остатков	40
2.3. Термические характеристики ископаемых остатков	42
2.4. Особенности органической составляющей в ископаемых остатках из различных местонахождений	52
ГЛАВА 3 ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ КОСТНЫХ ОСТАТКОВ ПО ДАННЫМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ	67
3.1. Общие сведения об элементном составе костных и зубных тканей	67
3.2. Методика масс-спектрометрического анализа ископаемых остатков	69
3.3. Микроэлементы в костных остатках по данным ИСП-МС	70
3.4. Динамика изменения содержания микроэлементов в костных остатках в процессе фоссилизации	71
3.5. Механизмы и условия накопления микроэлементов в костных остатках	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	104
SUMMARY	110
ЛИТЕРАТУРА	116

Список сокращений

ВЗЭ – высокозарядные (преимущественно трех- и четырехзарядные Me^{3+} и Me^{4+} =Y, Zr, РЗЭ, Hf, Ta, Th, U, Sc) элементы.

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия, один из вариантов ДТА.

ДТА – дифференциальный термический анализ (дериватография).

ДТГ – дифференциальная термогравиметрия.

ИК – инфракрасная микроскопия и спектроскопия.

ИСП-МС – масс-спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой.

Н.ч. – нижние челюсти.

РЗЭ (REE) – редкоземельные элементы (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ.

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.

ТГ – термогравиметрия.

УМС(AMS) – ускорительная масс-спектрометрия, accelerating mass spectrometry.

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс.

HREE, LREE – легкие и тяжелые редкоземельные элементы.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в палеонтологии, археологии, геологии и связанных с этими науками областях знания о прошлом невозможны без надежной хронологической основы, причем это относится к любым интервалам хронологической шкалы, с которой соизмеряется развитие природы и человека. Наши требования к точности оценки возраста объектов или даты того или иного события зависят от временного масштаба исследования и его задач. В некоторых случаях необходимо знать дату события с точностью до года, что позволяет, например, дендрохронологический метод. В другом случае не обойтись без применения изотопной геохронологии, и тогда дата объекта устанавливается в годах с погрешностью в несколько процентов от его возраста. В этих двух случаях речь идет об абсолютной датировке. Иногда исследователю важно знать не абсолютный возраст образца, а какие из объектов синхронны, старше или младше. Это задача для относительной датировки.

В XX в. усилия физиков, химиков, археологов, палеонтологов и других специалистов были направлены на создание и совершенствование методов абсолютного датирования образцов из разного рода источников материалов о природе четвертичного периода. Самый выдающийся успех в этой области отмечен Нобелевской премией за 1960 г. по химии, присужденной Уилларду Либби. В 1949 г. он впервые сообщил о датировании органических образцов с помощью радиоактивного изотопа углерода ^{14}C . Прошло несколько десятилетий с периода начального применения радиоуглеродного метода, и при сохранении базовой методологической основы за это время принципиально изменилось аппаратное оснащение

лабораторий и были введены многие поправки в расчетную часть исследований. В результате многократно выросли точность получаемых датировок, предельный возраст, доступный для оценки, возможности использовать малые по массе образцы. Особенно заметный прогресс был достигнут при переходе от методов, в основе которых находятся счетчики бета распадов к применению ускорительной масс-спектрометрии. Сейчас успешно датируются образцы, которые содержат менее миллиграмма углерода, что существенно расширяет круг задач, решаемых с помощью радиоуглеродного метода.

Помимо радиоуглеродного, разработаны десятки методов датирования, основанных на исследовании других космогенных нуклидов, изотопов урановых рядов, благородных газов радиогенного происхождения, термолюминесценции и других вариантов радиационной дозиметрии. Существуют методы, основанные на изучении разных химических реакций, палеомагнетизме, различных регистрирующих структур в геологических и биологических образцах. Проблеме геохронологии только четвертичного периода посвящен широкий круг литературы, (см., например, обзор Г.А. Вагнера (2006)). Одни методы дают возможность оценить абсолютный возраст образцов, другие получить сведения об относительном возрасте. Теоретически, обращение к проблематике, связанной с получением относительных датировок может представляться лишним и даже архаичным. Ведь имея серии абсолютных датировок всегда можно получить и оценки их относительного положения на хронологической шкале. Однако практика исследований показывает, что при решении некоторых

задач полезными оказываются либо оба подхода, либо достаточно знать относительный возраст. Успех многих работ зависит от адекватности в выборе метода, который в максимальной степени соответствовал бы, с одной стороны, решаемому вопросу, с другой — был бы свободен от ограничений, которые часто накладывает природа объекта датирования. Иногда приходится искать компромисс между скоростью получения результата, точностью и затратами на его получение. В любом случае, чем шире спектр выбора методов, тем больше возможностей найти оптимальную стратегию их применения. Набор методов для получения относительных датировок в последние десятилетия существенно расширился благодаря выдающемуся прогрессу в развитии высокотехнологичной приборной базы физической и химической аналитики. Именно это позволяет вернуться к некоторым, казалось бы, давно исчерпавшим свои возможности методам, к которым относится, например, коллагеновый.

Применение методов датирования к такому объекту, как костные остатки мелких млекопитающих, предъявляет несколько специфических требований. Первое из них — возможность работы с образцами малой массы. К мелким млекопитающим обычно относят виды, размеры которых меньше зайца и сурка. Масса одной нижнечелюстной ветви для белки составляет 650 мг, для копытного лемминга — 300 мг, для обыкновенной полевки — 50 мг, для степной пеструшки — менее 50 мг, а для мышовки — около 10 мг. Наиболее массовые остатки мелких млекопитающих, извлекаемые при раскопках и видовая диагностика которых не представляет особенно сложной задачи, — изолированные щёчные зубы. Масса одного щёчного зуба, например первого нижнего коренного (M_1) у обыкновенной полевки, составляет примерно 6–7 мг, такой же зуб копытного лемминга весит 11–12 мг, степной пеструшки — 7–8 мг. Содержание органического вещества зуба массой 10 мг составляет для современного образца примерно 1,5 мг, для образца с возрастом первые 2–3 тыс. лет — 1,3 мг, а с возрастом около 12 тыс. лет — 1,0 мг. Заметим, что с увеличением возраста не только падает содержание органической части, по которой ведется радиоуглеродное датирование,

но и растёт доля различных примесей, затрудняющих получение точных датировок. Все это приводит к серьёзным сложностям при использовании радиоуглеродного метода для датировки изолированных зубов мелких млекопитающих. В наши дни такая задача практически недоступна большей части даже самых хорошо оснащенных лабораторий, имеющих ускорительную масс-спектрометрию. Многие лаборатории ограничивают минимальную массу костного образца примерно 2 г. Радиоуглеродные установки, работающие на датчиках бета-излучений, нуждаются в навесках костей не менее нескольких сот граммов, и только некоторые из них принимают образцы в 40–80 г, которые называют микронавесками. Один из вариантов выхода из такого сложного положения — формирование образца для датировки из нескольких зубов. Простые расчеты показывают, что для получения образца в 200 г необходимо примерно 20000 зубов, для образца в 50 г — 5000, а 2 г — 200 зубов. Ясно, что использование такого количества остеологического материала для датировок не реально. И дело даже не в том, что уничтожение такого количества палеонтологического материала ради получения датировки является потерей для науки, а в том, что полученную дату будет сложно интерпретировать. По сути она не будет отличаться от даты, полученной по смеси недиагностированных костей. Опыт показывает, что даты по смеси костей посткраниального скелета разных животных имеют смысл для получения некоторого представления о возрасте содержащего костные остатки слоя, но фактически они показывают какой-то возраст смеси костных остатков. Если в этой смеси оказались разновозрастные остатки, то это скажется на полученной дате, хотя и неизвестно каким образом. Даже для получения даты с помощью ускорительной масс-спектрометрии по самой малой навеске придется использовать образец из нескольких зубов.

Описанная выше ситуация показывает, что существует задача оценки степени возрастной однородности остатков малой массы, из которых формируется образец для датировки. В этом случае необходимо определить относительный возраст мелких фрагментов, например изолированных зубов. Здесь определение относительного возраста выступает в качестве

предварительной вспомогательной процедуры при формировании образца для определения абсолютного возраста. Но можно описать серию задач, в которых относительная датировка служит методом получения самостоятельного и важного результата. Рассмотрим несколько таких задач, которые и побудили авторов заняться анализом проблемы относительных датировок остеологических образцов малой массы (Вотьяков и др., 2008).

Первая задача — оценка степени хронологической однородности так называемых «смешанных» фаун холодных эпох плейстоцена. Показано, что смешанность фаун (присутствие в одних тафоценозах остатков видов разных современных природных зон) может быть результатом двух совершенно разных явлений: результатом отражения филоценогенетических процессов, происходивших в плейстоцене, когда «смешанность» была одной из основных характеристик зональных «тундростепных» фаун, или результатом тафономического смешения остатков видов из разных природных комплексов за счет перемешивания как разновозрастных остатков, так и привнесения их с удаленных территорий.

Принципиально вопрос о реальности одновременного существования в составе сообществ холодных эпох плейстоцена видов, которые ныне обитают в разных природных зонах, решен. Об этом свидетельствуют высокоточные радиоуглеродные датировки нижних челюстей серии таких ныне «несовместимых» видов мелких грызунов из местонахождений как в Северной Америке, так и в Евразии. Впервые они были получены в 1999 г. в Ливерморской лаборатории США с помощью ускорительной масс-спектрометрии (Stafford et al., 1999) при нашем участии. Статистическая ошибка этих дат составила всего плюс–минус несколько десятилетий при абсолютном возрасте остатков более 10 тыс. лет. Доказательство реальности существования феномена еще не означает, что в каждом случае, когда при раскопках в одном и том же слое обнаруживаются остатки видов, обитающих ныне в степи, тундре и тайге, мы имеем дело с непереотложенными разновозрастными костями. Каждый раз при анализе состава и структуры древних сообществ, реконструируемых на основе данных из палеонтологических раскопок, задача оценки степе-

ни синхронности остеологических материалов заново встает перед исследователем. Применительно к «смешанным» фаунам ее решение требует особой тщательности.

Вторая задача, требующая применения современных относительных датировок, состоит в идентификации случаев переотложения единичных зубов мелких млекопитающих, на основании которых делается вывод о якобы существовавших рефугиумах, в которых виды из плейстоценовых сообществ обитали в межледниковых условиях (в том числе в голоцене). Прежде всего это касается остатков копытных и сибирских леммингов, степных пеструшек и пищух, узкочерепных полевок в голоценовых отложениях в умеренных широтах Евразии вне их современных ареалов. Сложность решения этой задачи состоит в том, что остатки самых «подозрительных» видов представлены, как правило, не крупными фрагментами, а именно единичными изолированными зубами.

Без объективного и ответственного решения такой задачи невозможно даже ставить проблему возрастной структуры современных многовидовых сообществ. Данная проблема может быть решена путем оценки времени присутствия в сообществе популяций не только массовых, но и редких видов. Палеонтологические данные по динамике видового состава сообществ базируются на массовых сборах (несколько тысяч зубов грызунов) из отложений каждого из рассматриваемых хроносрезов. Раскопки зоогенных отложений в карстовых полостях обеспечивают именно такие массовые сборы. При громадном количестве извлекаемых при раскопках зубов мелких млекопитающих иногда находки одного или нескольких видов встречаются удивительно редко (один–два зуба из многих тысяч зубов других видов). Несмотря на их малую долю в сборах, исследователь вынужден включать их в список фауны. В ряде случаев есть основания предполагать, что единичные зубы «экзотического» вида переотложены из подстилающих или перекрывающих отложений и не могут служить свидетельством обитания вида в составе реконструируемой фауны. Сложность датирования таких находок состоит в том, что они представлены именно единичными изолированными зубами, для которых не возможно

применить радиоуглеродный метод. Остается надеяться на методы относительной датировки, которые позволяют работать с образцами, сопоставимыми по массе с единичным зубом мелких грызунов.

История использования в палеонтологии методов относительной датировки так же стара, как и сама эта наука. Практически все методы датировки, которые применялись до появления изотопной хронологии, можно отнести к категории относительных. Не составляет исключения и четвертичная палеозоология, в которой долгое время кроме стратиграфической привязки и морфологических особенностей, основными критериями степени древности костных остатков были признаки, оцениваемые органолептически — на цвет, вес, звук и даже вкус.

Способы оценки относительного возраста для костных остатков мелких млекопитающих могут быть разделены на две группы. Первая основана на анализе внешних признаков — характер и интенсивность окраски кости, степень механической сохранности, включая характер поверхности кости. Эти свойства очень важны, так как их можно оценить непосредственно в процессе раскопок, однако даже без специального изучения ясно, что их ценность весьма спорна из-за существенной зависимости от условий залегания костей в слое.

Вторая группа свойств определяется химическим составом костной ткани, который может быть исследован только с использованием разнообразных физико-химических методов анализа состава и структуры костных остатков. Разумеется, их химический состав и структура также зависят от условий, в которых находятся кости.

Когда перед исследователем стоит задача оценить различия в возрасте костных остатков животных из раскопок, он невольно стремится любые видимые различия трактовать как показатель их возраста. Однако ясно, что собственно возраст не может отразиться на костях, как и на любом другом объекте неживой природы. Агентами, которые определяют внешние свойства, служат биологические, химические и физические процессы, интенсивность которых зависит от условий. Комплекс таких процессов, которые превращают костную ткань животного в часть литосферы, называется фос-

сификацией (превращение в ископаемое). В самом общем виде процесс фоссилизации прост и описывается двумя составляющими: первая — утрата органической части кости, вторая — замещение одних (биоминеральных) составляющих на другие (минеральные). Актуальны исследования зависимости скорости и путей фоссилизации от физических и химических свойств соответствующих гистологических структур кости или зуба, подлежащего датировке, а также зависимости хода фоссилизации от условий, в которых был захоронен образец, времени его нахождения в отложениях, путей и условий его переотложения, если таковые были. Под условиями нахождения в захороненном состоянии понимается широкий круг факторов и их диапазонов.

Набор методов для изучения процессов фоссилизации в последние десятилетия существенно расширился благодаря прогрессу в развитии высокотехнологичной приборной базы физико-химической аналитики. Принципиально новые возможности (работа с микрограммовыми навесками в термоанализе и ИСП-масс-спектрометрии, нанометровое разрешение в микроскопии и др.) позволяют вернуться к подходам, казалось бы, исчерпавшим свои возможности при изучении костных остатков, — микрогеохимическому, термогравиметрическому, микроскопическому и др., основанному на накоплении микроэлементов, редукции органической части костной ткани и пр.

Для понимания процессов, связанных с фазовыми и химическими превращениями костных тканей при фоссилизации, необходимо детальное исследование физико-химической сущности процесса, выявление закономерностей фазовых и химических превращений составляющих, влияния на них температуры, кислотности, микропримесного состава флюидов и др. Напомним, что костные ткани как типичные биоминеральные агрегаты представляют собой сложные образования, возникающие в процессе взаимодействия живого и косного вещества, содержащие трудноразделимые, часто плохоокристаллизованные минеральные и органические составляющие, имеющие композитный состав, неповторимую морфологию, микро- и наноразмеры кристаллов, специфический микроэлементный и изотопный состав.

Анализ процессов преобразования костных тканей (их микропримесного состава, микро-, наноструктуры и свойств) в процессе фоссилизации представляется актуальной фундаментальной проблемой, так как эти данные могут стать основой для проведения оценок их относительного возраста. Исследования в данной области в значительной степени междисциплинарные, в последние годы они привлекают к себе внимание специалистов различного профиля — как биологов, так и минералогов физико-химиков; опубликованы обширные литературные обзоры (см. например, *Bio mineralization*, 2003; *Medical mineralogy and geochemistry*, 2006). Однако многие вопросы механизмов преобразования костных тканей, их фазовых и химических превращений при фоссилизации с учетом различного состояния параметров среды (состава флюидов, их кислотности, содержания микропримесей, климатических условий, техногенного и антропогенного воздействия и др.) остаются спорными и в значительной степени нерешенными.

Расширение исследований в данной области, интерпретация эмпирических данных, а также прогнозирование характера течения процесса фоссилизации сталкивается с необходимостью проведения фундаментальных экспериментальных и теоретических исследований состава, кристаллохимии, микроморфологических и физико-химических свойств биоминеральных агрегатов как функции их возраста и условий захоронения. Благодаря массовости, широкому географическому и хронологическому распространению, относительной тафономической однородности зоогенные костные скопления в уральских карстовых полостях служат удобным модельным объектом для изучения закономерностей изменения в процессе фоссилизации физико-химических характеристик костных остатков млекопитающих как основы для оценки их относительного возраста. Сложность большинства реальных физико-химических процессов при захоронении остатков не позволяет решить описанные проблемы исключительно экспериментальным путем. Анализ возможных подходов показывает эффективность привлечения современных теорий и методов физико-химического и экспериментального моделирования.

Цель настоящей работы — анализ закономерностей изменения физико-химических характеристик ископаемых костных и зубных остатков млекопитающих из зоогенных отложений в карстовых полостях (пещерах) четвертичного периода Уральского региона при вариациях длительности и условий их захоронения (фоссилизации), и использование полученных результатов для оценки их относительного возраста.

В первой части авторы представляют сведения о характеристиках изученных местонахождений и результаты использования двух методов исследования костных остатков — термического и масс-спектрометрического — для анализа их физико-химических свойств и состава. Данные, полученные при изучении ископаемых остатков рядом других методов (сканирующей электронной и ИК-микроскопией, рентгенофлуоресцентным анализом и микроанализом, радио- и ИК-спектроскопией) будут представлены во второй части книги.

Подчеркнем, что именно содержание органического вещества в костных остатках, которое может быть оценено по данным термогравиметрии, а также накопление микроэлементов наиболее тесно связаны с уровнем и характером фоссилизации костей млекопитающих. Оба эти процесса — редукция органического вещества и накопление элементов — лежат в основе оценки диагенетических процессов в костной ткани при ее переходе из биосферы в литосферу. Геохимические закономерности и свойства костной ткани определяют скорость и направление фоссилизации. Знание деталей этого процесса необходимо для разработки подходов к определению относительного возраста костных остатков, степени и характера их переотложенности, связи параметров фоссилизации с временем и условиями захоронения; невозможно обойтись без этих знаний и в работе по исследованию стабильных изотопов из ископаемых костей животных.

Основное внимание в настоящей работе сосредоточено на поиске тех закономерностей фоссилизации костных остатков в карстовых полостях, которые бы могли оказать содействие в решении одной практической задачи палеозоологии — выявлении асинхронных по времени образований костных остатков, находящихся в одном слое.

Центральная идея работы состоит в том, чтобы найти доступные и надежные показатели фоссилизации костей, которые можно было бы определять по минимальным навескам, составляющим несколько миллиграммов. Предполагается, что, используя эти показатели для серии костей из одного слоя, можно оценить разброс в их величинах и сделать заключение о том, насколько этот разброс свидетельствует о хронологической однородности или неоднородности образцов. Так, одинаковые величины показателей должны свидетельствовать об одинаковом пути, который прошли костные остатки от первичного захоронения до раскопок, а следовательно, и об их одинаковом возрасте. В случае вывода об асинхронности остатков возникают вопросы об источнике поступления переотложенного материала и его возрасте. Последние вопросы еще более сложны для решения и требуют разработки специальных методов исследования.

Для разработки этой идеи использован материал из раскопок, проведенных в разные годы сотрудниками лаборатории исторической экологии Института экологии растений и животных УрО РАН в 11 местонахождениях (пещерах, гротах и карстовых навесах). География района основных исследований охватывала таёжные районы Среднего и Северного Урала, а также участки долин рек Уфы и Серги, примыкающие к островной Красноуфимской лесостепи (рис. 1.1.). Хронологические интервалы, которые обеспечены надежно датированными по радиоуглероду сборами, происходят из четырех местонахождений и приурочены к позднему голоцену, позднеледниковью и среднему валдаю.

Анализ полученного материала показывает, что природа не дает материала для легкого и быстрого решения интересующих нас задач. В данном случае это проявилось в том, что нет такого местонахождения, где в одном разрезе в однородных геохимических условиях можно было бы собрать серию существенно разновременных костных остатков и, изучая их, вычленив в «чистом» виде влияние времени на степень фоссилизации. Также пока практи-

чески невозможно подобрать сравнительный материал одинакового возраста, но из слоев существенно различными геохимическими условиями. Дело в том, что практически все сборы плейстоценового возраста (древнее 10 тыс. лет) происходят из более или менее одинаковых пещерных суглинков, тогда как позднеголоценовые остатки залегают на площадках в наружной части гротов и навесах с серыми супесями, содержащими почвы. Общей характеристикой всех местонахождений можно считать очень высокое содержание карбонатов вследствие приуроченности пещер, гротов и навесов к известняковым скалам.

Все аналитические исследования проведены в аккредитованной лаборатории физико-химических методов исследования минерального вещества Института геологии и геохимии УрО РАН с использованием современной приборной базы и оригинальных приемов пробоподготовки.

Авторы приносят искреннюю благодарность коллегам из Института экологии растений и животных УрО РАН А.В. Бородину, Е.А. Кузьминой, Е.П. Изварину, которые любезно предоставили образцы для использования, а также А.И. Улитко и И.Н. Коркиной, принимавшим участие в описании разрезов. Выражаем признательность сотрудникам лаборатории физико-химических методов исследования Института геологии и геохимии УрО РАН Н.В. Чередниченко, О.А. Березиковой, С.П. Главатских, а также сотруднику Института минералогии УрО РАН В.Н. Быкову, которые оказали неоценимую помощь при проведении аналитических работ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 07–05–00097а и 08–04–00663), а также программы «Происхождение биосферы и эволюция гео-биологических систем» и 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».

Глава 1

ОПИСАНИЕ МЕСТОНАХОЖДЕНИЙ КОСТНЫХ ОСТАТКОВ

Ниже приведены сведения о местонахождениях костных остатков млекопитающих, образцы из которых были исследованы в данной работе: условиях накопления и залегания остатков, определении их возраста, степени фоссилизации и переотложенности. Более подробные сведения о местонахождениях можно найти в ранее опубликованных работах. При классификации обсуждаемых местонахождений может быть использовано несколько принципов. В соответствии с некоторыми из них недавно были рассмотрены скопления костных остатков млекопитающих в карстовых полостях Пермского Предуралья (Фадеева, Смирнов, 2008).

Без представления о закономерностях накопления, условиях залегания и сохранности ископаемых костных остатков невозможны реалистичные реконструкции состава древних фаун, изучение особенностей протекания процесса фоссилизации костей, а значит, и оценка их относительного возраста. При одном и том же геологическом возрасте, в зависимости от условий захоронения, костные остатки могут иметь разную степень фоссилизации. Данный раздел работы, посвященный описанию местонахождений остатков, должен помочь оценить набор факторов, а также степень и направление их влияния на процессы фоссилизации, которые можно выявить и ранжировать до проведения аналитических работ по описанию свойств костных остатков. Ниже приведен краткий перечень характеристик местонахождений костных остатков с выделением факторов, которые могут влиять на условия фоссилизации.

Прежде всего, рассматривается общая характеристика местонахождений по основным параметрам: фактору или агенту накопления

остатков, их локализации, степени возрастной однородности и автохтонности, которая позволяет составить представление о базовых свойствах как самого скопления, так и слагающих его остатков. Однако внутри местонахождения, как в плане, так и по глубине разреза, могут наблюдаться неоднородности по серии параметров самого скопления и факторов среды, влияющих на фоссилизацию. Это заставляет описывать условия нахождения костных остатков по отдельным слоям. Для них дана характеристика породы, вмещающей костные остатки, проанализированы степень и формы воздействия на костные остатки средовых факторов. Описания местонахождений включают информацию об образцах, использованных для различных анализов при выполнении данной работы (табл. 1.1.-1.13.).

1.1. Общая характеристика местонахождений

По агентам накопления, местонахождения костных остатков животных можно разделить на три основные категории: зоогенные и антропогенные скопления, естественные ловушки. В свою очередь, каждая из них, может быть подразделена на подкатегории.

Так, среди зоогенных местонахождений необходимо различать орнитогенные, образованные за счет кормодобывающей деятельности птиц, и териогенные, сформированные млекопитающими. Эти группы местонахождений различаются не только по составу добычи, но и по степени ее переработки. Хищные млекопитающие дробят пищу зубами, и она проходит через весь пищеварительный тракт. В результате кости посткраниального скелета, не говоря уже о черепе, сильно раздроблены и

подвергнуты действию пищеварительных ферментов. Утилизацию содержимого помета хищных млекопитающих в природе завершают беспозвоночные животные, копрофаги и мертвоеды.

Хищные птицы заглатывают мелкую добычу целиком, а крупную — большими кусками. Пройдя через пищевод, пищевой комок задерживается в желудке. Все, что там не переваривается (шерсть, костные остатки, роговые образования, перья птиц, хитин насекомых и т.п.), отрыгивается через рот в виде комка, называемого погадкой. Погадки представляют собой довольно плотный войлочный комок, в котором «упакованы» костные остатки, за счет этого они оказываются какое-то время защищены от внешних воздействий. Со временем шерсть разрушается, и погадки распадаются, но иногда они сохраняют свою форму и после исчезновения шерсти. На их поверхности могут поселяться мхи, и тогда роль консервирующего агента принимает на себя мох.

Костные остатки млекопитающих погадочного происхождения имеют существенно лучшую механическую сохранность по сравнению с теми, которые происходят из помета хищных млекопитающих.

Еще одна крупная группа местонахождений остатков млекопитающих объединяет скопления, возникающие в естественных ловушках животных. Такие ловушки обычно связаны с ямами, провалами, пещерами, куда животные попадают и не могут выбраться. Иногда животные становятся жертвами вязкого субстрата, трещин во льду или водоемов, где они тонут. К этой же категории можно отнести жертвы, погребенные под толщами вулканического пепла. Для каждой категории таких ловушек характерна своя избирательность накопления видов (по размеру, подвижности и другим биологическим особенностям), но во всех случаях, как правило, присутствует полный набор элементов скелета хорошей сохранности. В случае сочетания ловушки с наличием консервирующих агентов, как в озокеритовых озерах, сохраняются даже целые трупы животных, включая мягкие ткани. В глубоких частях пещер-ловушек иногда сохраняются целые высохшие мумии, а в мерзлых грунтах — замёрзшие трупы или их фрагменты. Ясно, что в подобных случаях процессы фоссилизации протекают своеобразно.

Локализация местонахождений костных остатков животных может быть очень разной: открытая дневная поверхность земли, карстовые полости (местонахождения значительно различаются и по положению внутри полостей), разные типы археологических памятников, отложения в береговых и искусственных обрывах, торфяники и др. Ясно, что чем меньше костные остатки подвергаются воздействиям внешних факторов среды, тем более вероятно, что они пройдут первые стадии фоссилизации, избежав разрушения. С этой точки зрения локализация скоплений остатков имеет большое значение.

Остатки из помета и погадок, трупы погибших животных или кухонные отбросы человека, находящиеся на дневной поверхности и не погребенные в толщу отложений, быстро подвергаются разрушению, так как они находятся в зоне действия атмосферных и биологических процессов. Скорость такого разрушения зависит от зональных особенностей распределения и колебания условий тепла и влаги, которые будут рассмотрены подробнее в другом разделе этой главы.

Сохранность костных остатков в карстовых полостях весьма неоднородна и обладает рядом особенностей в зависимости от положения скопления в полости. Поверхность отложений в карстовых полостях может сильно различаться по возрасту и зависит от стадии развития полости и ее отдельных частей. Среди исследованных в данной работе местонахождений есть примеры с возрастом поверхностных слоев от современного до нескольких десятков тысяч лет.

Местонахождения остатков млекопитающих следует разделять на однослойные и многослойные; среди последних различают многослойные со слабым, средним или сильным разбросом в возрасте слоев. В однослойных местонахождениях вероятность нахождения в слое разновозрастных остатков существенно меньше, чем в многослойных. Для последних особое значение имеет характер контактов между слоями и наличие стерильных (в палеонтологическом смысле) прослоев. В карстовых местонахождениях разобраться в соотношении слоев и определить вероятность переотложения остатков из одного слоя в другой можно только при вскрытии значительных площадей или, по крайней мере, получив

представление о строении толщи отложений в разных частях. В многослойных местонахождениях остатки могут попасть из одного слоя в другой разными способами, особенно это касается остатков мелких животных. Самый простой — просыпание и замывание водой через пустоты в рыхлой породе сверху вниз, что особенно часто наблюдается в тех частях породы, которые находятся вблизи скальных стен полости и рядом с крупными глыбами.

Степень автохтонности местонахождений костных остатков варьирует в широком интервале, на одном фланге которого находятся скопления, образованные непосредственно на месте гибели животных, а на другом — русловый аллювий, в котором находятся остатки, перемытые и переотложенные водным потоком на каком-то расстоянии от мест гибели и первичной концентрации. Между двумя крайними случаями расположен широкий спектр вариантов. Различить и разделить первичные и вторичные местонахождения очень важно, так как всякая транспортировка и переотложение остатков сопровождаются их сортировкой по массе, степени механической прочности и другим признакам, что неизбежно сказывается на составе тафоценоза, не говоря уже о перемешивании разновозрастных остатков.

В предвходовых участках карстовых полостей могут встречаться скопления погачного происхождения, которые можно считать условно автохтонными, так как в них хищники концентрировали остатки своих жертв и более эти кости не подвергались транспортировке, однако хищники охотились на некотором расстоянии от места отложения погачок, причем расстояние это могло измеряться километрами. В пещерах встречаются также отложения водных потоков, переносивших перемытые карстовые отложения внутри полости вместе с содержащимися в них костными остатками. Скопления костей млекопитающих на месте их зимовок в пещерах обычно следует относить к автохтонным, но и они могут оказаться переотложенными в результате перекопки отложений другими животными или людьми, обитавшими позднее в пещере.

Признаки переотложенности остатков можно выявлять разными способами, и прежде всего — это стратиграфические наблюдения. На разрезе отложений можно увидеть нарушения нормальной последовательности слоев,

возникающие по естественным причинам. Чаще всего они встречаются на участках вблизи стен полости, в частях карстовых полостей с наклонным полом и там, где отложения содержат много глыб и крупного щебня. Сложнее распознать причину переотложения породы с костным материалом, возникшую в результате образования и последующего таяния льда в толще рыхлых отложений, так как во время раскопок лед в полости может совсем отсутствовать.

Не менее важны и литологические признаки. Наличие в отложениях слоев с окатанными частицами глины, гравия, а тем более косослоистых песков явно свидетельствует о водных потоках, некогда существовавших в карстовой полости. В случае обнаружения последних внутри карстовой полости говорят о наличии пещерного аллювия. Исследование остеологического материала из таких отложений демонстрирует большую степень его переотложения, сопровождаемого перемешиванием разновозрастных остатков. В ряде случаев это подтверждено инверсией радиоуглеродных датировок и явными несоответствиями палеонтологических данных из этих слоев известной хронологии событий.

Случаи смешивания разновозрастных остатков в одном элементарном образце можно обнаружить и при изучении остеологического материала на стадии камеральной обработки уже после завершения раскопок, оценивая разные физические и химические свойства костей и зубов, указывающие на неоднородность степени фоссилизации тех или иных костных остатков. Такими признаками являются, в частности, цвет и интенсивность окраски костей. Их использование наиболее эффективно в тех случаях, когда в разрезе есть слои, резко различающиеся по данным признакам, тогда цвет и интенсивность окраски маркируют принадлежность кости к определенному слою, а смешанность костей разного цвета указывает на их разный возраст. Такой пример описан, например, для отложений в гроте Расик (Фадеева, Смирнов, 2008). Иногда и цвет, и интенсивность окраски могут различаться не только у разных костей внутри слоя, но даже в разных частях одной кости; тогда это самый убедительный аргумент в пользу того, что окраска в данном случае не является критерием разновозрастности остатков.

Различия в окраске могут быть обусловлены длительностью и условиями фоссилизации, а также свойствами костной и зубных тканей.

Для пород, вмещающих костные остатки, ограничимся перечислением основных характеристик: петрографический, минералогический и элементный состав, степень консолидированности породы, окислительный или восстановительный характер среды, присутствие карбонатов в той или иной форме, наличие консервирующих агентов (мерзлота и др.), водный режим, степень и формы воздействия температурного фактора (степень колебания, периодичность), степень и формы вовлеченности костных остатков в биологические процессы. Из дальнейшего изложения материалов станет ясно, что большая часть перечисленных характеристик тесно связана с положением породы в тех или иных частях карстовых полостей, а кажущееся большое разнообразие пород, вмещающих костные остатки, сводится к немногим типам и их сочетаниям: современные биологически активные почвы; древние (ныне погребенные) почвы; слои, образованные главным образом продуктами физического выветривания и химического разложения известняка на начальных стадиях карстообразования; суглинки и глины, образовавшиеся в карстовых полостях в результате карстовых процессов.

1.2. Орнитогенные местонахождения остатков грызунов на открытом пространстве

Остров Врангеля (71° с.ш., 180° в.д.). В 1983 г. сотрудницей ИЭРиЖ УрО РАН И.А. Кузнецовой были собраны свежие погадки полярных сов, часть этого материала хранилась в неразобранном виде до 2008 г. Непосредственно перед использованием для анализов из этих погадок были извлечены кости грызунов. Поскольку погадки в период сбора

имели свежий вид, то есть основания считать, что они лежали на поверхности земли в местах их оставления совами не более нескольких месяцев. При хранении в лаборатории они не подвергались каким-либо воздействиям, такие образцы можно считать одним из эталонов свежей современной кости погачного происхождения из тундровой зоны, которые подвергались воздействию внешних факторов менее года. Синхронность остатков, как и однородность условий их образования и хранения не вызывают сомнения, а следовательно, различие каких-либо характеристик может демонстрировать лишь разнородность, присутствующую разным частям скелета или разным особям на внутривидовом и межвидовом уровне.

Местонахождение Кыбла 1 находится на правом берегу р. Илыч на территории Печоро-Илычского заповедника в Республике Коми (62°38' с.ш., 58°55' в.д.). Оно представляет собой гнездо филинов площадью около 1 м² на верхней кромке крутого скального берега реки высотой 12 м. Сбор целых и разрушенных погадок проведен со всей площади. В центре гнезда вскрыта гнездовая подстилка на площади 0,16 м² на глубину до 3 см, представленная хвоей сосны с разрушенными погадками. Ниже костные остатки не встречались. Известно, что последний раз в этом гнезде филины вывели птенцов в 2005 г. Сбор материала был проведен Н.О. Садыковой в 2006 г. Вероятно, гнездо использовалось лишь один — два сезона. Все костные остатки имеют белый цвет. Состав фауны и соотношение видов отражают население грызунов окружающей тайги. Обнаружены остатки 8 видов (белка, бурундук, лесной лемминг, водяная полевка, экономка, темная полевка, красно-серая и красная полевки). По числу остатков в сборах преобладали водяные, темные и красные полевки (Садыкова, 2007)

Материалы из данного местонахождения можно рассматривать в качестве примера

Таблица 1.1. Образцы из свежих погадок полярных сов с о. Врангеля и методы их исследования

Вид	ДТА	ИСП-МС	ИК-микроскопия	ИК-спектроскопия
<i>Dicrostonyx vinogradovi</i>	5 зубов М ³	1 зуб М ³ после лабораторного отжига и 1 н.ч.	2 плечевые кости	2 плечевые кости
<i>Lemmus sibiricus</i>	5 зубов М ³	—	—	—

Таблица 1.2. Образцы из местонахождения Кыбла 1 и методы их исследования

Слой, горизонт	Вид	ДТА	ИСП-МС
Сбор с поверхности, гор. 0 (0 – 1 см)	<i>Arvicola terrestris</i>	3 н.ч.	1 н.ч. до и после лабораторного отжига
Гнездовая подстилка, гор. 1 (1 – 3 см)	<i>Arvicola terrestris</i>	4 н.ч.	–

современных костных остатков грызунов погачного происхождения с севера таежной зоны, подвергавшиеся влиянию атмосферных воздействий в течение нескольких лет. Различия в возрасте костных остатков не превышают нескольких лет, что дает возможность на этом материале оценивать разнородность характеристик именно такого уровня.

1.3. Орнитогенные скопления голоценовых остатков мелких млекопитающих на площадках под скальными навесами и гротами

Местонахождение **Кыбла 2** (62°38' с.ш., 58°55' в.д.) представляет собой нежилое гнездо филинов, которое использовалось птицами длительный ряд лет. Оно расположено на правом берегу р. Илыч на территории Печоро-Илычского заповедника в Республике Коми, в 500 м ниже по течению р. Илыч от местонахождения Кыбла 1. Его отложения изучены Н.О. Садыковой (2007).

Площадка со скоплением погадок находится под прикрытием скального известнякового навеса в средней части залесённого склона высотой примерно 20 м над рекой. Площадка с костными остатками имеет площадь 0,5 м², менее половины которой находится под прикрытием скального навеса. Отложения вскрыты на площади 0,16 м² на глубину 15 см.

Судя по массе отложений погадок, в этом гнезде филины селились продолжительное время. Рыхлые отложения с гнездовой площадки вскрывали отдельными горизонтами по 1–3 см. В местонахождении Кыбла 2 видовой состав грызунов очень близок в разных слоях, иногда отсутствовали только виды с малыми частотами встречаемости остатков (бурундук, летыга и ондатра). Доли остатков массовых видов грызунов заметно отличаются в разных горизонтах отложений:

верхний (первый) слой — гнездовая подстилка толщиной 1,5 см, образованная уплотненными и частично разрушенными погадками, в нижней части со значительным содержанием гумуса (горизонты 0 и 1), среди остатков здесь преобладают водяная и темная полевки;

второй слой отложений (1,5–6 см от поверхности) состоит из темно-бурой гумусированной супеси с корнями растений (горизонты 2–4); здесь больше всего остатков экономки;

третий слой (6–15 см; горизонты 5 и 6) — черно-бурая супесь, в которой по сравнению со слоем 2 меньше корней, но больше щебня (от мелкого до среднего), резко преобладают остатки водяной полевки.

Для анализа из разных горизонтов отложений были отобраны челюсти водяных полевок. О возрасте первых двух слоев свидетельствуют находки остатков ондатры. Этот вид был заселен человеком в первой половине XX в.,

Таблица 1.3. Образцы из местонахождения Кыбла 2 и методы их исследования

Слой, горизонт	Вид	ДТА	МС-ИСП	СЭМ	ИК-микроскопия
Слой 1, гор. 0 (0 – 0,5 см)	<i>Arvicola terrestris</i>	2 н.ч.	1 н.ч.	–	1 н.ч.
Слой 1, гор. 1 (0,5 – 1,5 см)	<i>Arvicola terrestris</i>	2 н.ч.	1 н.ч.	-	1 н.ч.
Слой 2, гор. 4 (5 – 6 см)	<i>Microtus</i> sp.	–	–	1 н.ч.	–
Слой 3, гор. 5 (6 – 9 см)	<i>Arvicola terrestris</i>	4 н.ч.	2 н.ч., одна из них до и после лабораторного отжига	–	1 н.ч.

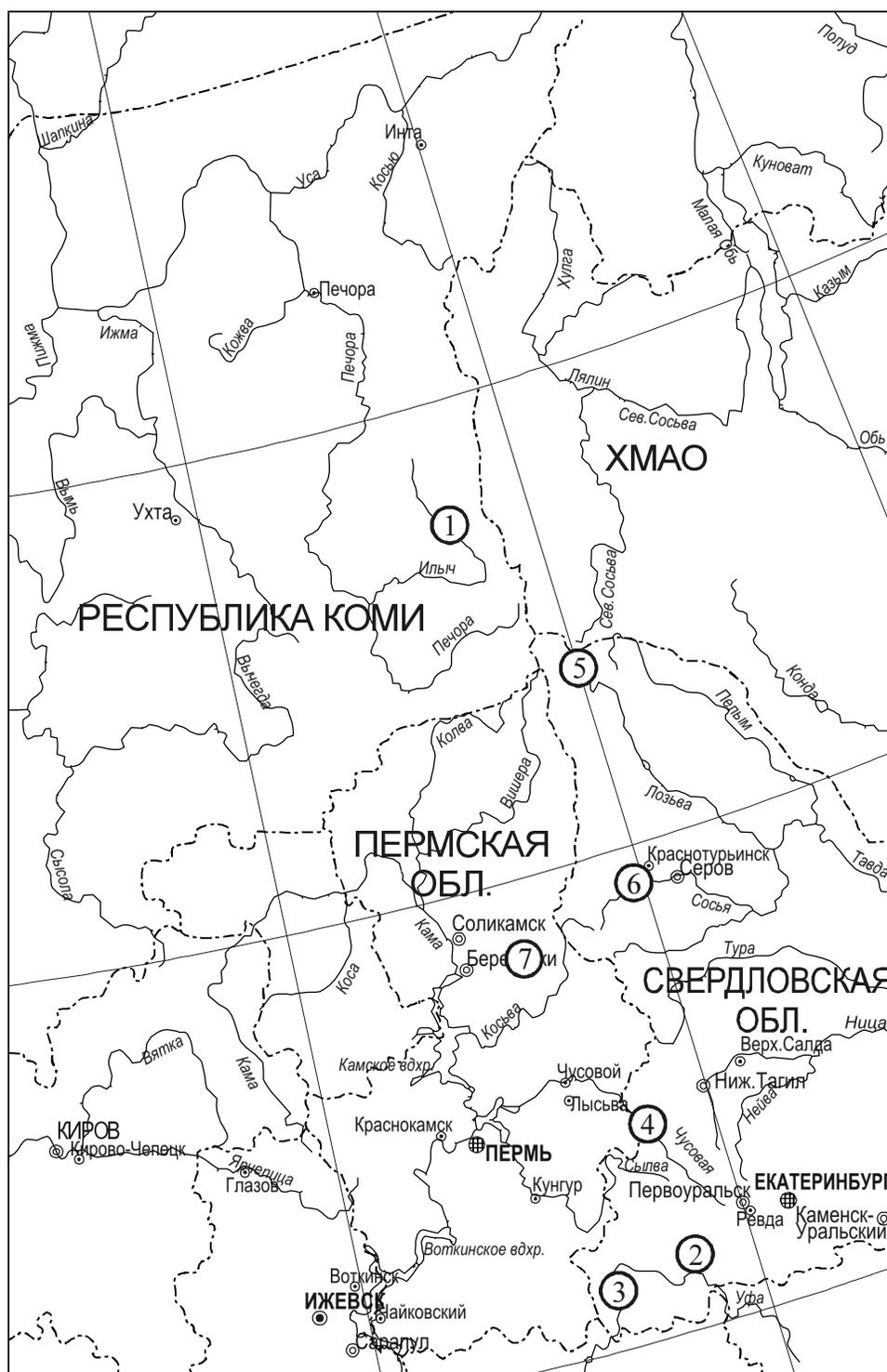


Рис. 1.1. Схема расположения изученных местонахождений костных остатков Северного и Среднего Урала.

- 1 – Кыбла 1,2;
- 2 – местонахождения на р. Серге:
Навес Старик, Навес Смотровой, Навес Светлый, Грот Филин;
- 3 – Грот Сухореченский;
- 4 – Дыроватый Камень на р. Чусовой;
- 5 – Ушминская пещера;
- 6 – Жилище Сокола;
- 7 – Махневская Ледяная пещера

значит, возраст слоев с его находками не может быть больше этого времени. Возраст нижней части отложений, скорее всего, лишь немногим больше, чем у верхних горизонтов, так как по составу фауны и ее структуре разные слои различаются мало.

Грот Филин находится на правом берегу р. Серги в 5 км севернее поселка Аракаево Нижне-Сергинского района Свердловской области, на территории природного парка «Оленьи ручьи» (56°28' с.ш., 58°55' в.д.). Грот расположен в скалистом обрыве на высоте около 12 м над рекой при высоте скал около 20 м. Площадь пола составляет около 2 м², глубина грота 4 м, ширина 0,6 м, максимальная высота потолка 3,4 м. Раскопки в гроте проведены А.И. Улитко в 2004 г.; костные остатки определены Н.О. Садыковой (2006).

Судя по характеру отложений и свидетельствам сотрудников природного парка «Оленьи ручьи», грот на протяжении многих лет использовался филинами для гнездования. Летом 2004 г., до проведения раскопок, в нем были выведены птенцы. В центральной части грота, в 1,5 м от входа, рыхлые отложения вскрыты на участке площадью около 0,25 м², на глубину 40 см, горизонтами по 1–5 см. Костные остатки содержались в породе до глубины 25 см. Отложения на поверхности были представлены серой гумусированной супесью мощностью 8–10 см, с небольшим количеством щебня. Верхняя ее часть была насыщена содержимым гнездовой подстилки филина (пух, шерсть, кости). Ниже до глубины 25 см находилась коричневая супесь с большим количеством мелкого и среднего щебня. До скального дна прослежено отложение щебня известняка. Шурф был доведен до скального дна на глубине 40 см. Состав фауны

грызунов в отдельных горизонтах оказался идентичным, как и соотношение долей остатков разных видов. Всего было определено 3113 зубов грызунов 14 видов, среди которых резко доминировали (57%) остатки обыкновенной полевки. 13% и 10% составляли остатки водяной полевки и экономки. Остальные виды перечислены по мере убывания долей остатков от 3% до 0,1%: серая крыса, обыкновенный хомяк, темная полевка, ондатра, рыжая полевка, лесная мышовка, красная полевка, белка, лесной лемминг, летяга.

Все эти виды обитают в настоящее время в районе расположения грота. Сходство по составу фауны и соотношению остатков разных видов позволяет предполагать, что все костные остатки из грота Филин (независимо от горизонта) относятся к современности, а накопление остатков в гроте продолжалось не дольше нескольких десятков лет. Уточнить этот временной интервал помогают находки остатков ондатры — вида, завезенного на территорию Урала в первой половине XX в. Их присутствие во всех горизонтах служит свидетельством формирования отложений не ранее первой половины XX в. Однослойность отложений в гроте исключает случайное попадание в материал более древних остатков. После проведения раскопок наблюдения над гротом были продолжены, и выяснилось, что летом 2007 г. в гроте гнездились не филины, а соколы сапсаны. Погадки этих птиц тоже были собраны и изучено их содержимое. Как и следовало ожидать, пищевой спектр хозяев гнезда включал исключительно птиц.

Костные остатки мелких млекопитающих из грота Филин дают возможность оценить степень временной вариабельности их характеристик в пределах нескольких десятков лет —

Таблица 1.4. Образцы из местонахождения Грот Филин и методы их исследования

Вид	ДТА	ИСП-МС	ЭПР	СЭМ	ИК-спектроскопия
<i>Arvicola terrestris</i>	4 н.ч.	—	1 н.ч. и 1 резец	1 н.ч.	1 н.ч. и резец
<i>Microtus arvalis</i>	—	—	—	1 н.ч.	—
<i>Ondatra zibethicus</i>	1 н.ч.*	1 н.ч. и 1 резец	—	—	1 резец после лабораторного отжига при 600 °С

* Челюсть ондатры в момент раскопок находилась на поверхности отложений грота, для анализа было использовано 6 фрагментов челюсти из разных участков, фрагмент костной ткани и резца из этой же челюсти были использованы для элементного анализа и ИК-спектроскопии.

от первой половины XX в. до наших дней. Они могут служить образцом костей погадочного происхождения, находившихся в условиях южной части таежной зоны.

Навес Смотровой расположен на левом берегу р. Серги, в 5 км от станции Бажуково Нижне-Сергинского района Свердловской области, на территории природного парка «Оленьи ручьи». Навес находится в верхней части скального обрыва, на высоте около 15 м над уровнем воды и представляет собой площадку, ориентированную на юго-запад, шириной 4,8 м, глубиной 1,6 м, при максимальной высоте 1,5 м. Площадь пола до раскопок составляла около 4 м². Раскопки проведены летом 2007 г. экспедицией лаборатории исторической экологии ИЭРиЖ УрО РАН. Определение остатков грызунов выполнено Н.О. Садыковой.

Отложения в навесе представлены тремя слоями: на поверхности находится почва из серой супеси со щебнем, обилием растительной трухи, шерсти и костей животных из распавшихся погадок; глубже (слой 2, гор.2, 1–3 см; гор.3, 3–5 см) — темно-серая супесь с небольшим количеством мелкого и среднего щебня, при обилии костных остатков и растительной трухи; в горизонте 4 (5–7 см) наряду с серой супесью появляется бурая (слой 3), которая составляет основу отложений следующего (пятого) и всех остальных горизонтов до скального дна.

Максимальная глубина отложений 34 см, но на разных участках раскопа скальное дно расположено на разной глубине. В горизонтах с бурой супесью костные остатки имеют охристый оттенок в отличие от вышележащих горизонтов, где они белые или слегка желтоватые.

В верхних горизонтах этого местонахождения (гор. 1–2) обнаружены остатки 15 видов грызунов, в настоящее время населяющих окрестные местообитания. Преобладают

остатки обыкновенных полевок (почти 50%), чуть больше 10% приходится на полевку-экономку, остальные виды немногочисленны. Остатки этих же видов, за исключением серой крысы и ондатры, встречаются и в горизонтах 4–6, но здесь преобладание обыкновенных полевок не столь выражено (около 25%), выше доля водяных полевок (20%), многочисленны полевки-экономки и лесные полевки.

В горизонте 7 костных остатков было мало: всего обнаружено 143 зуба грызунов, максимальное число одноименных остатков — 36, однако среди них была найдена челюсть узкочерепной полевки, ныне не встречающейся не только в окрестностях навеса, но и вообще на западном склоне Среднего Урала. Максимальная доля остатков водяной полевки — 30%, такова же суммарная доля двух видов лесных полевок, доля обыкновенной полевки — 25%; обнаружен лишь один зуб экономки.

В главе 3 (табл. 3.11) приведен элементный состав породы, вмещающей костные остатки млекопитающих в слое 2 Навеса Смотровой. Эта порода представляла собой серую супесь. Данные таблицы показывают, что содержание элементов по порядку величин вполне сопоставимо со средними значениями для почв мира.

Грот Сухореченский (56°25' с.ш., 57°45' в.д.) находится в одноименной скале на правом берегу р. Уфы между поселками Сарана и Марийские Ключики Свердловской области. Подробное описание его отложений, а также найденных там остатков семян растений, костных остатков млекопитающих и рыб, результатов пыльцевого анализа и археологических находок приведено в работе Н.Г. Смирнова и др. (1992). Грот представляет собой карстовую нишу в 5 м выше подножия скальной стены, которая венчает собой покрытый лесом обрывистый берег реки высотой около 100 м, обращенный к долине реки, за которой находится Красноуфимская лесостепь.

Таблица 1.5. Образцы нижних челюстей грызунов из местонахождения Навес Смотровой, для которых получены термобарометрические данные

Слой	Вид	Кол-во образцов
Гор. 1 (0–1 см)	<i>Arvicola terrestris</i>	1
	<i>Microtus</i> sp.	3
Гор. 7 (13–16 см)	<i>Arvicola terrestris</i>	2

Пол грота, на котором накопились рыхлые отложения, представлял собой горизонтальную площадку размером 1,5 м² под известняковым навесом высотой 1,5 м. В средней части площадки был заложен шурф 1×0,5 м, который вскрыл рыхлые отложения мощностью 35 см до скального основания. Интерес к этому местонахождению вызван тем, что его отложения содержат палеонтологические материалы, отражающие развитие западного фланга островной Красноуфимской лесостепи в позднем голоцене. Кроме того, там были найдены бронзовые культовые предметы (птицевидные идолы), использовавшиеся древним населением с середины I тыс. до н.э. до начала II тыс. н.э.

Для отложений этого местонахождения было получено 12 радиоуглеродных датировок по костным остаткам из всех горизонтов рыхлых отложений, что позволило получить представление не только о возрасте отложений, но и сделать вывод о том, что отложения в гроте накапливались последовательно, без заметных нарушений, хотя и весьма неравномерно. Все радиоуглеродные даты соответствовали (с учетом статистических ошибок) последовательности нахождения образцов в разрезе отложений. Археологический материал попал в грот во время перерыва между II и III этапами накопления отложений в гроте, скорее всего, в начале I тыс. н.э.

Накопление органических остатков началось в гроте около 3500 лет назад и происходило с перерывами вплоть до современности. Выделены 4 этапа накопления рыхлых отложений, отделенных друг от друга перерывами, которые формировались как за счет физико-химического выветривания известняка, так и за счет периодического массового поступления погадок филина: этап I датирован I тыс. до н.э. и продолжался примерно 100–200 лет; этап II продолжался не более 100 лет и датирован рубежом новой эры; этап III продолжался с XII по XV в.н.э.; этап IV начался в конце XVIII в. и продолжался вплоть до времени раскопок.

По палинологическим данным, на I этапе накопления остатков (начало I тыс. до н.э.) участие степных и луговых компонентов в растительности вокруг местонахождения было

максимальным. В фауне мелких млекопитающих, соответствующей данному времени, помимо 15 обычных для территории видов, зафиксировано присутствие двух видов — обитателей степных биотопов: узкочерепной полевки (3 экз.) и степной пищухи (2 экз.). В настоящее время эти виды не встречаются не только в окрестностях местонахождения, но и во всей Красноуфимской лесостепи. Ближайшие точки их ареалов находятся на несколько сотен километров южнее. Кроме того, 3 щёчных зуба узкочерепных полевок обнаружены в выборке (1260 зубов) из горизонта 3 (возраст по радиоуглероду 612±135 лет, III этап накопления остатков). Они считаются одними из наиболее поздних находок узкочерепных полевок на территории Среднего Урала. Это позволило предположить, что в фауне Красноуфимской лесостепи вид присутствовал по крайней мере до XV в., т.е. он исчез с этой территории уже в историческое время. Данное предположение основано на допущении, что изолированные зубы узкочерепных полевок синхронны основной массе костных остатков из горизонта 3, по которым получена радиоуглеродная дата.

Зубы млекопитающих из рыхлых отложений Грота Сухореченского более 15 лет хранились в коллекции ИЭРиЖ УрО РАН; они были выставлены на стекла, покрытые пластилином, поэтому их применение для физико-химических анализов ограничено.

Для термического анализа отобраны щёчные зубы разных видов серых полевок из горизонта 3 (возраст около 600 лет) и горизонтов 10, 11 (возраст около 3000 лет) (табл. 1.6).

Такой выбор образцов дает возможность оценить степень фоссилизации костных остатков грызунов погадочного происхождения из отложений разных отрезков позднего голоцена в карстовом гроте из южной части Среднего Урала и появляется возможность сравнить степень фоссилизации зубов узкочерепных полевок и других видов из трех разновозрастных горизонтов, два из которых очень близки по времени накопления, а третий значительно моложе (примерно на 2,5 тыс. лет). Можно также оценить влияние нахождения бронзовых предметов на костные остатки из соответствующих отложений.

Таблица 1.6. Щечные зубы грызунов из Грота Сухореченского, для которых получены термогравиметрические данные

Слой	Вид	Кол-во и тип зубов
Гор. 3.	<i>Microtus ex gr. arvalis-agrestis</i>	5 M ₁
	<i>M. gregalis</i>	1 M ₁
Гор. 10	<i>M. ex gr. arvalis-agrestis</i>	2 M ₁
	<i>M. gregalis</i>	1 M ₁
Гор. 11	<i>M. ex gr. arvalis-agrestis</i>	1 M ₁
	<i>M. gregalis</i>	2 M ₁

1.4. Плейстоценовые орнитогенные местонахождения в карстовых полостях

Дыроватый Камень, р. Чусовая. Пещера расположена в одноименной скале на левом берегу р. Чусовой, в 5 км выше по течению от дер. Ёква Пригородного района Свердловской области. Окно в полость размером 5×8 м находится на высоте 33 м над рекой в отвесной скале общей высотой 60 м. Доступ людям в пещеру возможен только с использованием специального скалолазного снаряжения. Полость представляет собой грот. Рыхлые отложения покрывают весь пол пещеры, верхние части отложений были удалены в процессе археологических раскопок, которые проводились там начиная с 30-х годов XX в., и периодически возобновлялись в 90-е годы. Основным интерес для археологов представляли голоценовые отложения, содержавшие многочисленные наконечники стрел и культовые предметы, которые, как установлено, выстреливались туда с помощью лука. Эта традиция, по-видимому, существовала длительное время, так как находки имеют широкий возрастной диапазон. К настоящему времени количество каменных, бронзовых, костяных и железных наконечников из этого памятника насчитывает более 10 тыс. (Сериков, 2000). В 1992 г. археолог Ю.Б. Сериков и палеонтолог А.И. Улитко провели зачистку поверхности отложений слоя бурого суглинка на площади 1 м² в 12 м от входного отверстия. После зачистки из горизонта толщиной 10 см было отмыто очень много костных остатков, хорошая сохранность которых свидетельствует об их погачочном происхождении: большая часть нижнечелюстных ветвей грызунов имеет щечные зубы в альвеолах, кости посткраниального скелета разрушены в небольшой степени. Цвет костных остатков

однородный, светло-охристый.

Состав фауны и соотношение остатков разных видов описаны на основании определения 3214 зубов (Смирнов, 1995). Фауна из этих сборов представляет собой типичный вариант сообщества «смешанного» типа, в котором сосуществовали виды, потомки которых ныне обитают в тундре (копытный и сибирский лемминги) и степях (степная пеструшка, степная пищуха, серый хомячок), а также виды околводных и луговых местообитаний, наряду с редкими видами, характерными для леса (красная, рыжая, красно-серая и темная полевки, белка). Одним из видов-доминантов в этой фауне была узкочерепная полевка, потомки которой ныне обитают и в тундре, и в степи.

В 1994 г. на синтилляционной радиоуглеродной установке ИЭМЭЖ РАН по навеске около 200 г костных остатков грызунов была получена датировка в 13757±250 лет (ИЭМЭЖ-1140) (Смирнов, 1995). Позднее в Ливерморской лаборатории США была получена серия AMS-датировок для единичных челюстей грызунов из этой коллекции (Stafford et al., 1999). Так, две нижние челюсти копытного лемминга имели возраст 12 820±60 лет (СAMS 35894) и 13 620±60 лет (СAMS 35895); две нижние челюсти степной пеструшки 12 610±60 лет (СAMS 35896) и 12 620±60 лет (СAMS 35897); две нижние челюсти серого хомячка — 12 810±60 лет (СAMS 35898) и 12 960±60 лет (СAMS 35899). Эти данные, во-первых, показали близость к датировке из лаборатории ИЭМЭЖ, во-вторых, выяснилось, что разброс в возрасте серии разных остатков из горизонта пещерного суглинка мощностью в 10 см не превышает 1000 лет, что для возраста остатков более 10 тыс. лет можно считать синхронным. Иными словами, можно с высокой степенью достоверности считать, что копытные лемминги, степные пеструшки,

Таблица 1.7. Образцы костных остатков из местонахождения Дыроватый Камень, р. Чусовая и методы их исследования

Вид	ДТА	МС-ИСП	СЭМ	ИК-спектроскопия
<i>Cricetulus migratorius</i>	2 н.ч.	–	–	–
<i>Dicrostonyx torquatus</i>	3 н.ч., 5 зубов М ³	1 н.ч., 2 резца, 1 М ³ после лабораторного отжига	1 н.ч.	1 н.ч., 1 резец до и после лабораторного отжига при 600 °С
<i>Lagurus lagurus</i>	2 н.ч., 5 зубов М ₁	–	–	–
<i>Microtus gregalis</i>	3 н.ч.	–	–	–
<i>Ochotona</i> sp.	3 н.ч.	–	–	–
<i>Lemmini</i> gen.	2 зуба М ³	–	–	–

узкочерепные полевки и серые хомячки обитали в окрестностях пещеры синхронно. Этот пример является удобной моделью для изучения серии синхронных образцов позднплейстоценового возраста из одних условий фоссилизации в пещерном суглинке. Для анализа были отобраны 12 челюстей разных видов грызунов и пищухи (табл. 1.7).

1.5. Многослойные зоогенные местонахождения в карстовых полостях с голоценовыми и плейстоценовыми отложениями

Ушминская пещера расположена на берегу р. Лозьвы, в 20 км ниже устья р. Ушмы, в Ивдельском районе Свердловской области (61°50' с.ш., 59°40' в.д.). Разведочные раскопки проведены в 1992 г. археологом С.Е. Чаиркиным; определение костных остатков выполнено Н.Г. Смирновым (Смирнов, 1996). Карстовая полость находится в скале на высоте 5 м над водой. Рыхлые отложения вскрыты до глубины 50 см. в средней части полости, примерно в 3 м от входа; раскоп не достиг скального дна пещеры.

Описано 3 слоя отложений. Слой 1 представляет собой скопление щебня с супесчаным заполнением мощностью около 10 см. Слой 2 мощностью около 10 см, представляет собой культурный слой, состоящий из супеси с углистыми частицами и культурными остатками широкого временного интервала — от эпохи энеолита до средневековья. В слое 3, вскрытом до глубины 50 см, культурных остатков, а также углистых частиц не обнаружено. Он представляет собой светло-коричневый

суглинок с немногочисленным щебнем. Во всех слоях встречены остатки рыб, птиц и млекопитающих.

Такое строение разреза, осложненное культурным слоем и следами горения древесины, дает основание предполагать, что произошло существенное перемешивание отложений в зоне следов присутствия человека. Это касается слоев 1, 2 и верхней части слоя 3. Археологические находки позволяют оценить возраст отложений весьма приблизительно: для слоев 1 и 2 — это средний–поздний голоцен, слой 3 древнее этого времени; биостратиграфические критерии позволяют несколько уточнить его возраст. В слоях 1 и 2 преобладают остатки лесных видов, характерных для современной таежной фауны данного региона, кроме того, в небольшом количестве присутствуют остатки копытного лемминга. Можно предположить, что присутствие единичных зубов последнего в отложениях среднего–позднего голоцена есть результат их переотложения из более древних слоев. Такое предположение основано на том, что для районов современной таежной зоны, где расположено местонахождение, присутствие этого вида в среднем, а тем более позднем голоцене не доказано. В слое 3 доля остатков копытного лемминга увеличивается и появляются остатки узкочерепной полевки. Подобный состав фауны представляется нормальным для переходных этапов от позднего плейстоцена к раннему голоцену, однако синхронность остатков видов лесного комплекса и «реликтов» сообществ открытых пространств позднего плейстоцена (копытного лемминга и узкочерепной полевки) требует проверки.

Таблица 1.8. Щёчные зубы грызунов из Ушминской пещеры, для которых получены термогравиметрические данные

Слой	Вид	Кол-во и тип зубов
1	<i>Dicrostonyx torquatus</i>	3 M ₂
	<i>Myopus schisticolor</i>	1 M ³
	<i>Microtus oeconomus</i>	1 M ₁
	<i>M. ex gr. arvalis-agrestis</i>	2 M ₁
	<i>Lemmini gen.</i>	1 M ¹
	<i>Clethrionomys rufocanus</i>	1 M ₁
	<i>Cl. sp.</i>	4 M ₁
3	<i>M. gregalis</i>	2 M ₁
	<i>M. ex gr. arvalis-agrestis</i>	1 M ₁
	<i>Microtus oeconomus</i>	3 M ₁
	<i>Clethrionomys rufocanus</i>	3 M ₁
	<i>Lemmini gen.</i>	2 M ₁
	<i>Cl. sp.</i>	4 M ₁
	<i>Dicrostonyx torquatus</i>	1 M ₁ 3 M ³

Навес Старик расположен в известняковой скальной гряде на левом берегу р. Серги, в 3 км от п. Бажуково Нижне-Сергинского района Свердловской области, на территории природного парка «Оленьи ручьи». Навес расположен на высоте около 8 м над рекой и до раскопок представлял собой небольшую нишу в скале (глубиной около 1,4 м и шириной 2,5 м), которую филины долгое время использовали для гнездования. Рыхлые отложения начали вскрывать на участке размером 0,5×0,5 м. Позже шурф был расширен до площади 1 м². В 2005 и 2008 гг. экспедицией ИЭРиЖ УрО РАН под руководством А.И. Улитко были исследованы отложения навеса. Краткие итоги исследований 2005 г. были опубликованы (Садыкова, 2006), а обобщенные данные по двум годам раскопок приводятся ниже.

Отложения были вскрыты на глубину 0,45 м, но до скального дна порода пока не выбрана, что не позволяет получить полное представление об осадконакоплении и смене состава фауны.

Слой 1 представлен темно-серой супесью, более светлой в нижней части, с обильными костными остатками мелких млекопитающих. В верхней части слоя имеется гумус. Мощность слоя 15–17 см, он вскрыт 16 горизонтами по 1–2 см.

Слой 2 мощностью 10–15 см образован серо-коричневой супесью с большим количеством мелкого и среднего щебня. Отложения

были вскрыты горизонтами 17–19 по 3 см. Значительный объем этого слоя (как и первого) составляли глыбы известняка, удаленные в процессе раскопок.

Слой 3 представлен коричневой вязкой суглинистой супесью с малым количеством щебня в основной части раскопа. Он вскрыт горизонтами 20–23. Количество щебня увеличивалось к скальной стене грота. На уровне этого слоя прослежено расширение полости в глубь скалы, что позволяет уверенно предполагать продолжение навеса внутрь погребенного отложениями грота. Продолжение раскопок должно прояснить, насколько отложения из внутренних частей грота принимали участие в образовании осадков под козырьком навеса.

В отложениях горизонтов 1–11 были обнаружены только остатки видов, характерных для данной территории в настоящее время. В горизонте 1 преобладают остатки обыкновенной полевки, в горизонтах 3–11 доминирует водяная полевка, тафоценоз представлен остатками типичных лесных и луговых видов. Глубже, в горизонтах 16–19, при сохранении доминирующего положения водяной полевки и общего лугово-лесного облика тафоценоза появляются остатки представителей позднеледниковых фаун: копытного лемминга, степной пеструшки, узкочерепной полевки, пищухи. В горизонтах 20–23 доля узкочерепной полевки особенно

заметна, тогда как остатки копытного лемминга, степных пеструшек и пищух единичны.

Исследование костных остатков из отложений навеса должно дать ответ на вопрос о степени их синхронности в каждом из слоев, т.е., ответить и на более общий вопрос: что обусловило наблюдаемую динамику состава фауны — переотложение остатков или переход от одного типа естественного сообщества к другому?

Образцы для анализа были отобраны из горизонтов 1, 3, 5, 11, 18, 20, 21 (табл. 1.9).

Навес Светлый находится на правом берегу р. Серги, у впадения в нее ручья Светлый, в 3 км от станции Бажуково Свердловской области, на территории природного парка «Оленьи ручьи» (56°32' с.ш., 59°16' в.д.). Навес расположен в основании известняковой скалы, высота над поймой около 3 м, над уровнем реки —

около 6 м; его ширина 5,7 м, длина 1,6–2 м; вход экспонирован на восток — юго-восток. Отложения вскрыты на площади 3 м² на глубину 1,9 м. Раскопки производились в 2005 — 2007 гг. под руководством А.И. Улитко (Волков и др., 2007). Определения остатков мелких млекопитающих выполнены Е.П. Извариным.

В толще отложений выделено 5 слоев. Ниже дано их описание, выполненное при участии А.И. Улитко и И.Н. Коркиной.

Слой 1. Современный почвенно-дерновинный слой, представленный гумусированной супесью с включением большого количества мелкого и среднего щебня, сухих остатков трав и неразложившегося опада, рыхлый, обильно пронизан корнями. Мощность от 0,1 м в южной стенке шурфа до 0,4 м в восточной. В восточной стенке сверху вниз он светлеет, увеличиваются каменность (от 10% в

Таблица 1.9. Образцы из местонахождения Навес Старик и методы их исследования

Горизонт, (глубина, см)	Вид	ДТА	ИСП- МС	ЭПР	СЭМ	ИК- микро- скопия	ИК- спектро- скопия
Гор. 1 (0–1)	<i>Arvicola terrestris</i>	2 н.ч. и 1 пяточная кость	1 н.ч.	1 н.ч.	1 пяточная кость	1 н.ч.	1 н.ч.
	<i>Cricetus cricetus</i>	1 н.ч.	—	—	—	—	—
	<i>Ondatra zibethicus</i>	1 н.ч.	—	—	—	—	—
Гор. 3 (2–3)	<i>Arvicola terrestris</i>	6 н.ч.	1 н.ч.	—	—	1 н.ч.	—
Гор. 5 (4–5)	<i>A. terrestris</i>	4 н.ч.	1 н.ч.	—	—	1 н.ч.	—
	<i>Clethrionomys</i> sp.	4 н.ч.	—	—	—	—	—
Гор. 11 (10–11)	<i>Arvicola terrestris</i>	4 н.ч.	2 н.ч.	1 н.ч.	—	2 н.ч.	1 н.ч.
Гор. 16 (15–17)	<i>A. terrestris</i>	—	—	—	—	2 плечевые кости	2 плечевые кости
Гор. 18 (20–23)	<i>A. terrestris</i>	2 н.ч.	1 н.ч. до и после лабора- торного отжига	—	—	—	—
Гор. 19 (23–26)	<i>A. terrestris</i>	—	—	—	1 пяточная кость	—	—
Гор. 20 (26–30)	<i>Dicrostonyx torquatus</i>	1 н.ч.	—	—	—	—	—
Гор. 21 (30–35)	<i>Arvicola terrestris</i>	1 н.ч.	—	—	—	—	—
	<i>Microtus gregalis</i>	1 н.ч.	—	—	—	—	—
	<i>M. oeconomus</i>	1 н.ч.	—	—	—	—	—

верхней части слоя до 80% в нижней) и суглинистость. Почва имеет ксероморфный облик, что можно объяснить легким гранулометрическим составом и каменистостью, создающими хороший дренаж и низкую водоудерживающую способность почвенной толщи. Анализ физико-химических свойств почвы из слоя 1 показал, что гумусообразование шло в относительно холодных и влажных условиях. Слой 1 содержит незначительный остеологический материал: отдельные костные остатки птиц, грызунов, крота, зайца-беляка, лисицы и куньих.

Слой 2. Светло-серый бесструктурный в верхней части супесчаный суглинок, насыщенный мондмилхом, вынесенным из погребенного грота, мощностью до 0,5 м. Содержит много мелкого и среднего известнякового щебня. Каменистость сверху вниз постепенно уменьшается (от 80% до 60%). Переход к нижележащему слою постепенный, граница заметна по цвету и плотности. В слое 2 найдены остатки птиц, грызунов, северного оленя, лося, зайца-беляка, лисицы или песка. Костные остатки в соответствии с цветом рыхлых отложений имеют светло-серый цвет. Видовой состав мелких млекопитающих крайне разнообразен. По положению в разрезе возраст слоя, скорее всего, не древнее середины голоцена, но массовое присутствие видов, типичных для позднего плейстоцена (копытный лемминг, желтая и степная пеструшки), заставляет предполагать, что существенная часть остатков могла быть переотложена из нижележащих отложений.

Слой 3. Темно-серый мелко-комковатый суглинок с большим количеством среднего щебня (каменистость 80%), содержит корни растений. Слой мощностью около 0,6 м является погребенной почвой. В его нижней части залегает глыбовый горизонт. Граница размыва в пределах 1–2 см. По составу гумуса эта почва может быть подразделена на две части, различающиеся по ряду физико-химических свойств. В верхней части обнаружено высокое содержание общего гумуса. В целом верхняя толща отражает условия, наиболее благоприятные с точки зрения гумусообразования: теплый и сухой период, соответствующий степным условиям почвообразования. Этому этапу предшествовал влажный и менее теплый период. Из слоя 3 определены остатки птиц,

земноводных, рукокрылых, грызунов, куньих, много остатков зайца-беляка, но общее количество костных остатков существенно меньше, чем в слое 2; сохранность остатков также заметно хуже.

Слой 4. Неоднородный по окраске, со светло-серыми пятнами, плотный, тяжелый, неясно столбчатый, распадающийся до комков бурый суглинок с включением крупного щебня и глыб; мощность до 0,4 м, каменистость 40–60%. Переход резкий, выделяется по цвету и структуре.

Подслой 4а. Серовато-бурый, неоднородный по окраске (сочетание бурых и серых агрегатов), плотный мелко-комковатый тяжелый суглинок с включением крупного и среднего щебня; мощность до 0,2 м. Физико-химический анализ показал, что этот слой является погребенной почвой. В слое встречены угольки, каменистость варьирует в пределах 50–80%; нижняя часть слоя более бурая; граница неясная, форма размыва. Эта почва отчетливо разделяется на две части — верхнюю с гуматным и нижнюю с фульватным составом гумуса. Можно считать, что гумусообразование почвы протекало в условиях хорошей увлажненности и достаточной (умеренной) теплообеспеченности. Отсутствие выраженных границ горизонтов также говорит о промывании почв — верхние горизонты хорошо оконтурены, но агрегаты неравномерно окрашены. Учитывая морфологию почв и состав гумуса, верхние горизонты ближе всего к лесному типу почвообразования. Не исключено, что в последний период формирования этой почвы условия стали более теплыми (лесостепными). Слой 4 содержит остатки зайца, лисицы, бобра, северного оленя, лося, куницы и козули. Из слоев 3 и 4 получен значительный материал по мелким млекопитающим. Только из слоя 4 было определено более 1000 коренных зубов грызунов (Izvarin, 2008), причем около 30% остатков принадлежат узкочерепной полевке. На втором месте по численности находится полевка-экономка (20%), а затем темная полевка (10%). Всего обнаружено 14 видов, в том числе белка, мышовка, лесная мышь, серый хомячок, обыкновенный хомяк, желтая и степная пеструшки, красно-серая полевка, полевки из группы красная и рыжая, копытный лемминг, водяная и темная полевки. Фауна мелких млекопитающих из низов

слоя 3 имеет более «лесной» облик, чем из слоя 4, которую отличает большое разнообразие степных видов. По мнению исследователей этого грота (Волков и др., 2007), фауны слоев 3 и 4 сближаются с фаунами раннего голоцена, так как в них представлены виды, ныне обитающие в степной, тундровой и лесной зонах, что указывает на время существования этих фаун — вторую половину бореального периода голоцена (8000–9000 лет назад).

Наряду с такой трактовкой изложенных материалов возможна и другая. Занимающая промежуточное положение между нижнем слоем, плейстоценовый возраст которого не вызывает сомнений, и голоценовыми осадками вышележащих слоев фауна из слоев 2–4 может быть не только переходной, имеющей соответственно суббореальный, атлантический, бореальный или пребореальный возраст, но может иметь и смешанную природу. В этом случае часть остатков (лесных видов) могут быть голоценовыми, тогда как другие принадлежат не плейстоценовым реликтам, а реально имеют плейстоценовый возраст, будучи переотложенными из слоя 5. Внешние признаки костей и зубов из слоев 3 и 4 не дают оснований для такого заключения: все кости имеют одинаковую окраску и структуру поверхности. Тем не менее соотношение видов

тундровых, степных и лесных форм вызывает сомнение в единстве описываемого комплекса и требует проверки.

Кроме того, на высокую вероятность переотложения осадков указывает и тот факт, что после удаления отложений из пристеночной части раскопа выяснилось, что полость (которая до начала раскопок выглядела как скальный навес) уходит внутрь скалы, образуя грот, заполненный отложениями. Этот грот, когда он еще не был полностью погребен, наверняка использовался четвероногими хищниками и людьми. Обитатели грота способствовали выносу породы из грота на площадку перед ним, которая и была вскрыта шурфом. В таком случае можно считать, что отложения на ней формировались за счет четырех основных процессов: автохтонного почвообразования, физического разрушения скальной стены, выноса из грота продуктов карстообразования, а также продуктов жизнедеятельности животных и людей, использовавших грот в качестве убежища.

Слой 5. Светло коричневая вязкая глина, содержащая большое количество крупных глыб, которые на дне шурфа переходят в глыбовый завал. Видимая мощность 0,8 м. В верхней части каменистость около 30%, в нижней — до 80%. В слое 5 найдены костные остатки зайца, северного оленя, дикой лошади,

Таблица 1.10. Образцы из местонахождения Навес Светлый и методы их исследования

Слой, горизонт (глубина, см)	Вид	Количество исследованных н.ч.
Слой 2 гор. 5 (40–50 см)	<i>Arvicola terrestris</i>	2 – ДТА, для одной из них – МС-ИСП (до и после отжига)
	<i>Clethrionomys</i> sp.	4 – ДТА, для двух из них – МС-ИСП (до и после отжига)
	<i>Dicrostonyx torquatus</i>	1 – ДТА и МС-ИСП (до и после отжига)
	<i>Lagurus lagurus</i>	1 – ДТА
	<i>Eolagurus luteus</i>	1 – ДТА
	<i>Cricetulus migratorius</i>	1 – ДТА
Слой 5, гор. 14 (120–130)	<i>Microtus oeconomus</i>	2 – ДТА
	<i>Dicrostonyx torquatus</i>	1 – ДТА
	<i>Lagurus lagurus</i>	1 – ДТА
Слой 5, гор. 15 (120–130)	<i>Dicrostonyx torquatus</i>	1 – МС-ИСП
Слой 5, гор. 16 (140–150)	<i>Microtus gregalis</i>	1 – ДТА
	<i>Dicrostonyx torquatus</i>	1 – ДТА и МС-ИСП
	<i>Lagurus lagurus</i>	1 – ДТА
Слой 5, гор. 18 (160–170)	<i>Dicrostonyx torquatus</i>	1 – МС-ИСП
	<i>Lagurus lagurus</i>	1 – МС-ИСП

шерстистого носорога и сайги, а также многочисленные остатки грызунов. Между глыбами на дне шурфа обнаружены 5 поясничных позвонков и крестец северного оленя в сочленении. Все кости имеют плейстоценовую сохранность; почти все они частично раздроблены. Возраст фауны из слоя 5 отнесен авторами раскопок (Волков и др., 2007) к позднеледниковью.

В шурфе были обнаружены археологические артефакты. Возраст каменных изделий лежит в диапазоне от верхнего палеолита / мезолита до энеолита. Большая часть находок происходит из средней и нижней частей слоя 3. Фрагмент стенки керамического сосуда из слоя 3 орнаментирован оттисками гребенчатого штампа и датируется неолитическим/энеолитическим возрастом. Анализ костного материала показал, что погребенный грот, расположенный в западной стенке шурфа, в прошлом использовался лисицами и, возможно, другими хищниками в качестве логова. В результате их роющей деятельности часть отложений слоев 3 и 4 оказалась перемешана. Некоторые каменные изделия из шурфа могли происходить из слоя 4.

Для анализа были отобраны нижние челюсти разных видов грызунов из горизонтов 5 (слой 2) и 14–18 (слой 5) (табл. 1.10)

1.6. Зоогенные скопления костных остатков плейстоценового возраста во внутренних частях горизонтальных пещер

Пещера *Жилище Сокола* находится на западном склоне Урала, в переходной между Средним и Северным Уралом части. Пещера расположена на р. Каква, в Краснотурьинском районе Свердловской области (59°40' с.ш., 60°20' в.д.). Полость имеет сложную конфигурацию: начинается с большого грота, широко открытого двумя арками к реке, из которого коридор ведет в дальние части пещеры. В результате раскопок изучены отложения в средней части коридора, примерно в 20 м от входа, куда дневной свет не проникает.

Отложения исследовались проводилось в два этапа. Сначала был заложен шурф у южной стены коридора площадью 1 м², позднее этот шурф был продолжен до траншеи, перерезавшей отложения коридора до северной

стенки. В траншее отложения вскрывались участками размером 0,25 м² и горизонтами по 5 см. Прямо на поверхности отложений в коридоре встречались кости крупных плейстоценовых животных (шерстистый носорог и др.). Раскопки показали, что голоценовых отложений там нет, а вся пачка рыхлых осадков представлена относительно одновозрастным суглинком, содержащим костные остатки млекопитающих середины или первой половины позднего плейстоцена. Примерное представление о возрасте отложений дают две радиоуглеродные даты, полученные по костям млекопитающих в разных лабораториях: более 44 500 лет (ГИН № 10156) и 34 800±1800 (АА № 36472). Поскольку первая дата показала запредельный для возможностей радиоуглеродного метода возраст, а вторая близка к таковому, то окончательно установленным возраст считать нельзя.

Морфологические особенности строения зубов копытного лемминга, как и фаунистические данные, не противоречат оценке возраста фауны, как соответствующего первой половине позднего плейстоцена (Смирнов, 1996). Мощность отложений в изученном шурфе составила 90 см. Различий в характере отложений по цвету и составу на разной глубине не наблюдалось. Особенностью породы были заметные различия по окраске за счет темно-коричневых субвертикальных прослоев, повторяющих профиль потолка полости. Создается впечатление, что они связаны с водными потоками, идущими по потолку и проникающими в отложения. Еще один источник неоднородности отложений выявлен в центральной части коридора, где проходит тропа, ведущая в дальние участки пещеры. Время от времени грунт там бывает переувлажнен и превращается в вязкую массу, неизбежно перемешивающуюся при ходьбе. То, что на участках вдоль центральной оси коридора отложения перемешиваются, показало и их содержимое, в котором, кроме плейстоценовых костных остатков животных, на одной глубине были обнаружены культурные остатки разных эпох голоцена. Остеологические материалы из этих участков были исключены из анализа.

Общий список мелких млекопитающих из шурфа (площадь 1 м²) включал следующие виды, перечисленные по мере убывания количества их остатков: копытный лемминг, сибирский лемминг, узкочерепная полевка, полевка

Миддендорфа, экономка, степная пеструшка, рыжая, красная, красно-серая полевки, серый хомячок, большой суслик, степная пищуха. Степень синхронности костных остатков этих видов нуждается в изучении. А.А. Тетериной был предпринят дробный анализ состава фауны из сборов отдельных горизонтов и участков по 0,25 м². В результате были выделены две разновидности фауны, близкие по составу, но различающиеся по долям отдельных видов (Teterina, 2009). Так, в первой разновидности было больше остатков настоящих леммингов и полевок Миддендорфа, тогда как во второй было резко выражено доминирование копытных леммингов и узкочерепных полевок. Такие различия можно трактовать как хронологические, но с небольшой разнице в возрасте (в пределах нескольких тысяч лет внутри средне-раннего валдая). Стратиграфических оснований для выделения этих разновидностей нет, поэтому для уточнения хронологической привязки их использовать невозможно.

В главе 3 (табл. 3.11) приведен элементный состав породы, вмещающей костные остатки млекопитающих пещеры Жилище Сокола. Эта порода представляет собой пещерный суглинок, образованный в результате карстовых процессов в известняковой скале и содержащий большое количество известнякового щебня, удаленного при отборе суглинка.

Мы сравнили содержание элементов в породе местонахождений Жилище Сокола и Навес Смотровой. Из 53 проанализированных

элементов примерно одинаковое содержание отмечено по 12 (В, Ni, Zn, Se, Sr, Mo, Ag, La, Ce, Nd, Sm, U), по 39 элементам оно было в разы больше в местонахождении Жилище Сокола: Li, Be, Na, Mg, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Cu, Ga, Ge, As, Y, Zr, Nb, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi), и только по двум элементам (Rb и Cd) оно оказалось меньше в породе из Жилища Сокола. Такое обогащение пещерного суглинка микроэлементами по сравнению с породой голоценового слоя Навеса Смотровой — важное обстоятельство, так как оно не может не отражаться на составе флюида, который, проникая в костные остатки, обогащает их элементами.

Идрисовская пещера находится на западном склоне Южного Урала, в Салаватском районе Башкортостана, в 2 км к востоку от д. Краснополье. Пещера расположена в скальном обнажении левого берега р. Юрюзань. Вход в пещеру находится примерно в 40 м над рекой и представляет собой четыре «окна» в почти отвесной скальной стене.

Раскопки проводились у дальней стены обширного грота, на расстоянии 15 м от входа. Общая мощность рыхлых отложений оказалась равна 1,2 м. За исключением поверхностных наносов и слоя мондмилыха, покрывающих отложения, вся толща представлена одним слоем. Костный материал представляет собой остатки питания четвероногих хищников, кости которых также найдены в отложениях (Историческая ..., 1990). Для всей

Таблица 1.11. Образцы из местонахождения Жилище Сокола и методы их исследования

Участок	Глубина, см	Вид	ДТА	ИСП-МС	ЭПР	СЭМ	ИК-спектро-скопия
Б/1 I	30 – 45	<i>Dicrostonyx guilielmi</i>	1 н.ч., 3 зуба МЗ	1 н.ч. после лабораторного отжига	1 резец	–	1 н.ч., 1 резец
А/1 I	30 – 45	<i>D. guilielmi</i>	–	1 н.ч., 1 резец	–	–	–
		Arvicolinae	–	–	–	1 пяточная кость	–
А/1 IV	60 – 75	<i>Dicrostonyx guilielmi</i>	–	1 резец	–	–	–
А/1 I	60 – 75	<i>D. guilielmi</i>	–	1 н.ч., 1 резец	–	–	–

вскрытой пачки отложений характерна неравномерная и разнообразная прокрашенность костного материала. Это связано со строением вмещающей остатки породы, которая образована супесью со щебнем и глыбами известняка. В супеси, кроме зерен песка разного состава и частиц тонкодисперсной пещерной глины, встречаются мелкие образования вторичных карбонатов, стяжения окислов железа и марганца, частицы древесного угля. Наряду со светлоокрашенными желтоватыми костями, обнаружены темные, почти черные. Для некоторых костей характерна пятнистая окраска, при которой светлые и темные участки перемежаются.

Фауна, описанная из сборов в отложениях шурфа, характерна для позднего плейстоцена Южного Урала, точнее определить ее возраст по биостратиграфическим характеристикам трудно. Доминирует узкочерепная полевка, а степная пеструшка и экономка многочисленны. Обычны настоящие лемминги, серые хомячки, хомячки Эверсмана, суслики, рыжие и обыкновенные полевки. Редкими и очень редкими были копытные лемминги, мыши, обыкновенный хомяк, водяная полевка, большой тушканчик и желтая пеструшка.

В Ливерморской лаборатории США были получены следующие AMS-радиоуглеродные датировки челюстей грызунов горизонта 8 Идрисовской пещеры (Смирнов, Садыкова, 2003): нижняя челюсть степной пеструшки — 35820 ± 390 лет (СAMS-35881), нижняя челюсть копытного лемминга — 32380 ± 610 лет (СAMS-35882), две нижние челюсти узкочерепной полевки — 21970 ± 80 лет (СAMS-35883) и 22180 ± 270 лет (СAMS-35884). Различия в возрасте около 10 тыс. лет для остатков из одного горизонта (10 см)

свидетельствуют о явном смешении разновозрастных фрагментов за счет переотложения, что соответствует пестрому и, вероятно, полигенетическому характеру вмещающих отложений.

Для физико-химических анализов были использованы кости разной окраски (табл. 1.12). Помимо нижних челюстей разных видов грызунов, были отобраны 2 пяточные кости мелких полевок, резко различающиеся по цвету. Для челюсти пищухи, имеющей пятнистую окраску, были проанализированы 2 костных фрагмента.

Махневская Ледяная пещера находится в Пермской области, в 1,5 км к юго-востоку от нежилой дер. Махнево ($59^{\circ}27'$ с.ш., $57^{\circ}41'$ в.д.), и входит в состав комплексного природного резервата регионального значения «Махневские пещеры». Она подробно описана в литературе (Фадеева, Смирнов, 2008). Полость находится в скальном массиве, обращенном на северо-восток. По данным Г.А. Максимовича (1947), пол пещеры во второй части был покрыт льдом до ледяного сталагмита, за которым после спуска на 2 м находился теплый грот без льда, который, по-видимому, имеет сообщение с дневной поверхностью. В настоящее время льда и сталагмитов в пещере нет. Длина пещерного коридора до грота — 42 м, длина грота до дальнего ответвления — 5,2 м. Ширина грота после спуска около 4,5 м, в середине грот сужается до 1,6 м, затем снова расширяется до 3,2 м, постепенно переходя в узкое длинное ответвление длиной более 5 м.

В результате браконьерских раскопок в дальнем гроте пещеры были обнаружены костные остатки, часть из которых была передана для видового определения в ЗИН РАН. Среди них определены кости гималайского медведя,

Таблица 1.12. Образцы из местонахождения Идрисовская пещера, для которых получены данные термогравиметрии

Вид	Образец	Окраска
<i>Cricetulus migratorius</i>	1 н.ч.	Пятнистая
<i>Dicrostonyx torquatus</i>	1 н.ч.	Светлая
<i>Lagurus lagurus</i>	1 н.ч.	Пятнистая
<i>Microtus oeconomus</i>	1 н.ч.	Светлая
<i>Microtus</i> sp.	2 н.ч.	Темная
<i>Ochotona</i> sp.	1 н.ч.	Пятнистая
Microtinae	2 пяточные кости	Светлая
		Темная

пещерного льва, волка, дикобраза Виноградова, мамонта, бизона, лошади (Baryshnikov, 2001, 2003). В результате исследования материалов из этой пещеры (раскопки Е.П. Блинецова) были идентифицированы, кроме перечисленных выше видов, кости благородного оленя и лося (Косинцев, Подопригора, 2003), и авторы полагают, что данные отложения были образованы в микулинское время. Такое же заключение было сделано и в предварительной публикации данных по мелким млекопитающим (Фадеева, Смирнов, 2006, 2008).

В процессе обследования пещеры экспедицией под руководством Т.В. Фадеевой выяснилось, что не потревоженных браконьерскими раскопками отложений в гроте нет.

При браконьерских раскопках костный материал, представляющий коммерческий интерес, был извлечен, а прочие костные остатки оказались перемешаны и находятся в отвале, из которого и был отмыт материал по мелким млекопитающим. В 2004–2005 гг. в разных частях пещеры Т.В.Фадеевой было заложено 7 шурфов (общий объем извлеченной породы 283 л). Состав фауны мелких млекопитающих установлен по 9359 щёчным зубам и в разных участках практически не различался. В этой размерной группе экзотические формы не обнаружены. Все виды встречались на данной территории и позднее, в валдае, но по структуре доминирования данная фауна аналогов на Урале пока не имеет.

Самыми многочисленными были остатки *Clethrionomys rufocanus* (в среднем 20%) и далее по убывающей: *Myopus schisticolor* (14%), *Microtus agrestis* (11%), *M. oeconomus* (9%), *Clethrionomys ex. gr. rutilus-glareolus* (6%), *Lemmus sibiricus* (5%), *Arvicola terrestris* (4%). Единичные зубы принадлежали *Microtus gregalis*, *Sciurus vulgaris*, *Dicrostonyx* sp., *Apodemus* sp., *Sicista* sp. Только в одном шурфе обнаружен зуб *Ochotona* sp. Найдены также остатки насекомоядных (*Talpa* sp., *Sorex* sp.) и рукокрылых.

По долям остатков разных видов сборки из разных шурфов можно разделить на два типа. В первом типе (более молодом) количество костных остатков красно-серой полевки в 5–6 раз превышало количество остатков лесных полевок из группы красная-рыжая; весьма многочисленны остатки бурозубок. Во втором

типе (более древнем) резких различий в соотношении костных остатков лесных полевок не наблюдается, а доля остатков бурозубок меньше. Самой характерной чертой всего комплекса мелких млекопитающих из Махневской Ледяной пещеры является резкое доминирование остатков видов лесных местообитаний.

Костные остатки крупных млекопитающих имели темно-желтый цвет, мелких — от светло-желтого до темно-коричневого. В результате радиоуглеродного датирования костных остатков с участка 5 (отложения дальнего ответвления) были получены следующие противоречивые даты: по трубчатым костям мелких млекопитающих — 6121 ± 127 л.н. (ИЭМЭЖ–1390), по осколкам костей крупных млекопитающих — 30901 ± 675 лет (ИЭМЭЖ–1391). В лаборатории Гронингского университета AMS–радиоуглеродным методом были датированы нижняя челюсть водяной полевки — 36480 (+350, -310) лет (GrA–35460) и зуб дикобраза — 41800 (+600, -500) (GrA–35461). Комментируя эти даты, руководитель лаборатории Х. Ван дер Плихт пояснил, что из зуба дикобраза удалось получить крайне мало коллагена, и полученная дата оказалась настолько близка к запредельной, что оперировать ею с полной уверенностью невозможно.

Отсутствие информации о стратиграфии отложений и противоречивые данные радиоуглеродного датирования не позволяют однозначно судить о возрасте костных остатков из Махневской Ледяной пещеры, однако комплекс имеющейся информации дает основание полагать, что большая их часть накопилась в течение микулинского межледниковья или (и) в раннем валдае. Этому не противоречат видовой состав млекопитающих и соотношение разных групп видов, близкая к запредельной датировка зуба дикобраза, комплекс морфологических данных об особенностях зубов эконома, сибирских и лесных леммингов, описанных в литературе (Фадеева, Смирнов, 2008). Однако нельзя исключить и того, что какая-то часть костей, принадлежащих главным образом рукокрылым и насекомоядным, имеет голоценовый возраст.

Проанализирована одна нижняя челюсть водяной полевки, для нее получены результаты термогравиметрии и элементного масс-спектрометрического анализа.

1.7. Местонахождения дочетвертичного возраста

Местонахождения костных остатков млекопитающих из аллювиальных отложений не были объектом специального изучения в данной работе. Их пришлось привлечь для получения сравнительных данных по характеристикам костных остатков, поскольку авторы не располагали материалами из карстовых скоплений древнее конца среднего плейстоцена, но они были необходимы, чтобы уловить самые общие тенденции динамики исследуемых свойств на больших промежутках времени. В качестве сравнительного материала были использованы сборы А.В. Бородина из местонахождения Скородум (Смирнов и др., 1986). Для увеличения хронологической шкалы до палеогена (олигоцена) были исследованы остатки представителей вымершего в конце олигоцена семейства целиндродонтовых отряда грызунов из местонахождения Атамбазчинк.

Местонахождение Скородум находится на правом берегу р. Иртыш, примерно в 17 км ниже по течению от г. Усть-Ишим Омской области. Отложения, содержащие костные остатки млекопитающих, неоднократно были описаны в литературе (Волкова, 1966; Смирнов и др., 1986; Волкова и др., 2002). Их эоплейстоценовый возраст, соответствующий времени около 1 млн. лет назад, определен на основании комплекса био- и климатостратиграфических данных. Скородумская фауна мелких млекопитающих является зональным вариантом раздольинского комплекса и представляет собой наиболее древние в Западной Сибири находки фауны «смешанного» типа. Основу фауны мелких млекопитающих из изученных слоев составляли представители вымерших родов *Miomys* и *Allophajomys*. Там же встречены остатки родов *Prolagurus*, *Lemmus*, *Clethrionomys*, *Dicrostonyx*, *Sorex*. Нижние челюсти и зубы *Allophajomys*

pliosaenicus были использованы в нашей работе для ряда анализов.

Костные остатки находились в линзах косослоистых разнозернистых аллювиальных песков, что позволяет отнести это местонахождение к категории вторичных с существенной переработкой остатков в процессе переотложения. В тех же линзах обнаружены многочисленные окатанные фрагменты древесных фрагментов, кости рыб и амфибий. Они с четкой косой слоистостью, подчеркнутой темным детритом, переслаиваются с линзами светлого кварцевого песка с глинистыми окатышами. Среди остатков мелких млекопитающих почти не сохранились хрупкие элементы скелета и почти не было фрагментов черепов с находящимися в альвеолах коренными зубами, что свидетельствует о значительной механической сортировке и переработке костных остатков в русловом аллювии. Скорее всего, основные процессы фоссилизации остатков из этого местонахождения происходили в пресноводной среде, однако после выхода соответствующих слоев из-под уровня воды они длительное время находились в субаэральных условиях, подвергаясь комплексу воздействий температурных и других факторов среды, соответствующих природной обстановке района их нахождения. Судя наличию в слоях не только костных остатков позвоночных животных, но и растительных фрагментов, это воздействие было не очень сильным.

Местонахождение **Атамбазчинк**. Коллекция ископаемых остатков млекопитающих передана нам для изучения из Свердловского областного краеведческого музея, куда они поступили на хранение от палеонтолога В.А. Козлова, собравшего их в 2003 г на юге Тургайской области Казахстана. Костные остатки собраны в прибрежных фациях, представленных светлыми зелено-серыми слюдисто-кварцевыми тонкозернистыми песками с большим количеством глинистого материала,

Таблица 1.13. Образцы из местонахождения Скородум и методы их исследования

Таксон	ДТА	ИСП-МС	ЭПР	ИК-спектроскопия
Грызуны, вид не определен	2 резца (светлой и темной окраски) и 1 фрагмент кости	–	1 резец	1 резец
<i>Allophajomys pliosaenicus</i>	–	1 н.ч.	–	–

принадлежащих к так называемым индрико-териевым слоям челкар-нуринской свиты нижнего или среднего олигоцена. Принадлежат они ископаемым грызунам из вымершего семейства цилиндродонтовых (*Cylindrodontidae*), жившим в олигоцене около 30 млн. лет назад. Их размеры были близки к современным сусликам. Значительная часть коллекции принадлежит одному животному, от которого сохранился почти полный скелет с фрагментами черепа и нижними челюстями. Имеются основные кости посткраниального скелета, а также ребра и части позвонков. Цвет поверхности костных фрагментов сильно варьирует — от черного до светло-палевого. Поверхность костных остатков в разной степени затронута разрушением.

Коллекция из Атамбазчинка сильно отличается от всех остальных исследованных в данной работе материалов как по возрасту, так и по характеру захоронения. Она служит хорошим ориентиром для получения характеристики очень далеко зашедших стадий фоссилизации остатков млекопитающих, первые этапы которой проходили в водной среде. Ныне эти остатки были собраны на дневной поверхности рыхлых отложений в условиях резко континентального климата пустыни. Их сравнение с материалом возрастом на два и на три порядка меньше должно дать представление об общих трендах процесса фоссилизации костей млекопитающих, с учетом большой специфики условий нахождения остатков.

Из этого местонахождения в анализ были включены костные фрагменты грызунов из семейства *Cylindrodontidae*: для одного фрагмента резца получены результаты термогравиметрии и элементного анализа ИСП-МС, для другого — результаты ЭПР и ИК-спектроскопии, кроме того, термогравиметрия проведена для одного фрагмента кости.

* * *

Таким образом, для исследования физико-химических характеристик современных, субфоссильных и ископаемых костных остатков млекопитающих в ходе процессов фоссилизации были использованы образцы из 17 местонахождений. Большая их часть собрана в отложениях голоцена и позднего плейстоцена карстовых полостей на Урале. Этот материал

был дополнен сборами из эоплейстоценовых аллювиальных отложений Западной Сибири и олигоценowymi остатками грызунов из Казахстана. Последние два местонахождения резко отличаются не только по возрасту, но и по геохимическим условиям нахождения остатков, а также по пройденным этапам фоссилизации. Все остальные местонахождения делятся на три группы по локализации, а следовательно, и по условиям нахождения:

1. Свежие погачочные сборы на открытой поверхности — образцы с о.Врангеля и п-ова Ямал. Для них характерна отличная сохранность — благодаря короткому сроку нахождения под воздействием атмосферных факторов и упаковке костных остатков в плотном «чехле» из шерсти животных.

2. Поверхностные сборы из разложившихся погачок в гнездах филинов — верхние горизонты из серии местонахождений (Грот Филин, Навес Кыбла 1, Навес Кыбла 2, Грот Сухореченский, Навес Смотровой, Навес Старик). Для этого типа материала характерен относительно небольшой возраст, но крайне неблагоприятные для сохранности условия залегания. Костные остатки подвержены всем атмосферным воздействиям, ведущим к быстрой потере органических веществ. Они находятся вне среды, из которой могут поступать вещества, способствующие фоссилизации.

3. Остеологические материалы, захороненные в отложениях, можно разделить на несколько типов по характеру вмещающей породы. Именно эта характеристика является наиболее важной и интегрирует другие условия залегания костных остатков.

3а. Костные остатки, находившиеся в биологически активном почвенном слое, представлены в местонахождениях Кыбла 1, Кыбла 2, Навес Смотровой и в ныне погребенных почвах, которые некогда находились на поверхности (Навес Светлый).

3б. Костные остатки из слоев, образованных главным образом продуктами физического выветривания и химического разложения известняка на начальных стадиях карстообразования. В тех случаях, когда эти отложения находятся на предвходовых площадках гротов и пещер, в их формировании принимает участие и материал из нижних почвенных горизонтов. Эти породы представлены серыми супесями со значительным количеством известняковой

«муки», известнякового щебня и глыб (Навес Светлый, Грот Сухореченский). Пример элементного состава таких пород приведен в описании отложений Навеса Смотровой.

Зв. Костные остатки из отложений суглинков, образовавшихся в карстовых полостях в результате растворения известняка углекислотой, растворенной в воде. Эти суглинки, как правило, имеют охристо-бурый цвет и содержат какое-то количество известнякового щебня, часто покрытого корочкой вторичного кальцита. Пример элементного состава такого суглинка приведен в разделе о пещере Жилище Сокола. Образцы из этого типа вмещающей породы происходят из местонахождений пещер Дыроватый Камень на р.Чусовой, Идрисовская, Игнatieвская, Жилище Сокола, Махневская Ледяная, пятый слой Навеса Светлый. Большая часть местонахождений формировалась во внутренних ходах пещер, которые в то время были обводнены.

Геологический или абсолютный возраст с удовлетворительной для поставленных в работе задач точностью определен для десяти местонахождений. Исключительно редки местонахождения, приуроченные ко времени голоценового оптимума и межледниковым отложениям. Это, безусловно, неслучайно: именно теплые и влажные условия являются самыми неблагоприятными для фоссилизации костных остатков.

Все изученные местонахождения были подразделены на однослойные и многослойные. Пять местонахождений отнесены к категории однослойных. Их можно тоже подразделить на четыре группы — с коротким, средним, длительным и очень длительным сроком накопления остатков. К первой группе отнесены такие, где остатки накапливались в течение месяцев и нескольких лет (о.Врангеля, Кыбла 1). У вторых длительность накопления составляла несколько десятков и сотен лет (Грот Филин). Длительным сроком накопления остатков считали отрезки, исчисляемые первыми тысячами лет (Дыроватый Камень на р.Чусовой). Очень длительный срок накопления отложений был отмечен в пещере Жилище Сокола. Абсолютный возраст остатков в этом местонахождении различался на несколько тысяч лет, хотя выделить стратиграфические разности в разрезе отложений невозможно.

Оценка возраста слоев позволила различать многослойные местонахождения с близким и существенно разным возрастом слоев. К первым отнесены Кыбла 2, грот Сухореченский, Навес Смотровой, а ко вторым Навес Старик, Навес Светлый, Идрисовская и Ушминская пещеры.

В некоторых многослойных местонахождениях удалось зафиксировать перерывы в осадконакоплении, сопоставимые или превышающие время накопления слоев (Грот Сухореченский, Навес Светлый). Такие перерывы, безусловно, способствовали перемешиванию слоев, оказавшихся близко к поверхности.

Высокая степень синхронности остатков внутри слоя, а следовательно, и одинаковость условий фоссилизации, можно считать, установлены для всех однослойных местонахождений с коротким, средним и длительным сроком накопления остатков (о.Врангеля, Кыбла 1, Грот Филин, Дыроватый Камень на р. Чусовой) и для некоторых многослойных местонахождений с небольшой разницей в возрасте слоев (Кыбла 2, Навес Смотровой).

Существенную возрастную неоднородность внутри выборки остатков из одного слоя с высокой вероятностью можно предполагать для следующих многослойных местонахождений: Навес Светлый, Ушминская пещера, Навес Старик, Идрисовская пещера.

Имеющийся материал позволяет ставить и решать следующие задачи:

1. Оценить степень различий физико-химических характеристик синхронных образцов:

- между разными участками скелетных элементов и зубов одной особи;
- между разными особями одного вида;
- между разными видами;
- между разными особями одного вида, происходящими из разных местонахождений одного типа и одного района;
- между разными особями одного вида, происходящими из разных районов;
- между разными образцами внутри одного слоя на примерах анализа остатков из однослойных местонахождений с коротким сроком накопления костных остатков;
- между разными образцами внутри одного слоя на примерах однослойных местонахождений с длительным сроком накопления костных остатков;

– между разными образцами внутри одного слоя на примере многослойных местонахождений с небольшой разницей в возрасте слоев;

– между разными образцами внутри одного слоя на примере многослойных местонахождений с большой разницей в возрасте слоев.

2. Оценить степень различий физико-химических характеристик образцов известного, но различного геологического возраста, синхронность которых внутри сравниваемых слоев не вызывает сомнения.

В рамках этой задачи необходимо определить общие тенденции зависимости разных

характеристик от геологического возраста слоев, а также выявить случаи отклонения от общих тенденций и определить пути анализа причин таких отклонений, что позволяет выделить типы костных остатков по характеру и степени фоссилизации с учетом временного фактора и условий протекания диагенетических процессов.

3. Оценить степень разнородности физико-химических характеристик образцов, извлеченных из одного слоя, синхронность которых вызывает сомнения.

Обобщенные характеристики изученных местонахождений приведены в табл. 1.14.

Таблица 1.14. Характеристики изученных местонахождений

Местонахождение	Возраст	Длительность накопления слоя	Вероятность присутствия остатков с возрастом, выходящим за период накопления слоя
Однослойные местонахождения			
Ямал	2004 г.	Месяцы	Ничтожно малая
Остров Врангеля	1983 г.	Месяцы	-«-
Грот Филин	XX в.	Десятки лет	Малая
Кыбла 1	Рубеж XX – XXI в.	Несколько лет	-«-
Пещера Дыроватый Камень на р. Чусовой	Около 13 тыс. лет	Около 1 тыс. лет	-«-
Пещера Идрисовская	21–36 тыс. лет	Более 10 тыс. лет	Большая
Пещера Жилище Сокола	Около 40 тыс. лет	Несколько тысяч лет	Существенная
Атамбазчинк	Олигоцен, около 30 млн. лет	?	?
Многослойные местонахождения			
Навес Смотровой			
Слой 1	XX в.	Несколько десятков лет	Существенная
Слой 2. гор. 4–7	Голоцен	Первые тысячи лет	-«-
Грот Сухореченский			
Гор. 1, 2	250 лет	Первые сотни лет	Малая
Гор. 3–5	900 лет	Около 300 лет	Существенная
Гор. 8–7	2 тыс. лет	?	Малая
Гор. 9–12	3 тыс. лет	Первые сотни лет	-«-
Кыбла 2			
Слой 1	XX в.	Десятки лет	-«-
Слой 2	XX в.	Десятки лет	-«-
Слой 3	Поздний голоцен	Сотни лет (?)	-«-
Навес Светлый			
Слой 1	Поздний голоцен		Малая
Слой 2	?		Высокая
Слой 3	?		-«-
Слой 4	?		-«-
Слой 5	Поздний плейстоцен		Малая

Продолжение таблицы 1.14.

Местонахождение	Возраст	Длительность накопления слоя	Вероятность присутствия остатков с возрастом, выходящим за период накопления слоя
Навес Старик			
Слой 1	Поздний голоцен	Сотни или первые тысячи лет	-«-
Слой 2	Средний голоцен (?)	Несколько тысяч лет	Высокая
Слой 3	Ранний голоцен (?)	Несколько тысяч лет	-«-
Пещера Ушминская			
Слой 1	Поздний голоцен	Первые тысячи лет	-«-
Слой 2	Поздний – средний голоцен	Первые тысячи лет	-«-
Слой 3	Средний голоцен	Первые тысячи лет	-«-
Пещера Махневская Ледяная	Микулинское межледниковье – начало валдая	Тысячи лет	-«-
Скородум	Эоплейстоцен		

Глава 2

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОТЕРИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА КОСТНЫМИ ОСТАТКАМИ В ПРОЦЕССЕ ИХ ФОССИЛИЗАЦИИ ПО ДАННЫМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

2.1. Общие сведения об органическом веществе костных остатков

Кости позвоночных животных на 25–30% состоят из органического вещества, главным образом белка коллагена; неорганическая составляющая — углеродсодержащий фосфат кальция — плохо окристаллизованный карбонат-гидроксиапатит. После смерти и последующего захоронения животного в осадках начинается процесс гидролитической деградации органических компонентов и преобразования неорганических составляющих; последние, благодаря высокой пористости костей, находятся в состоянии химического обмена с вмещающей породой. Процессы деградации и обмена зависят от химического и гидрологического состояния среды, а также от температурных условий. На знаниях о закономерностях процессов деградации и обмена в ископаемых костных остатках основаны некоторые методики их датирования и реконструкции среды, в которой происходило формирование отложений. В частности, на процессе диагенетического концентрирования урана ископаемыми костями основан урановый тест, на процессах разложения и преобразования белков ископаемых остатков в ходе диагенеза — методика определения относительного возраста по степени рацемизации аминокислот. Однако следует заметить, что рамки применения последней весьма ограничены: она не применима к остаткам, подвергавшимся воздействию бактерий и резких перепадов температур (в частности, в приповерхностных отложениях), а также в случае загрязнения остатков современными аминокислотами.

Группа методов оценки возраста ископаемых костных остатков базируется на определении содержания и характера сохранившейся в них органической компоненты. Теоретические основы определения геологического возраста костей по остаточному содержанию коллагена были разработаны И. Дюрстом, который еще в 1920-е годы пытался установить геологический возраст костей животных из археологических памятников с помощью анализа потерь костями минеральной части и коллагена в разных условиях захоронения. По результатам вымачивания костей в соляной кислоте в течение разных промежутков времени он вывел показатели скорости потери минерального вещества под влиянием кислот, находящихся в почвенных растворах, и построил график зависимости потерь минерального вещества от возраста (от 0 до 14 000 лет). Кроме того, экспериментально были выведены коэффициенты, показывающие скорость потери органического вещества в зависимости от характера почвы и глубины залегания. Для этого он закапывал в ящиках трупы животных в почвах разного типа. Содержание коллагена И. Дюрст определял, обрабатывая обезжиренные кости в азотной кислоте, а минеральной части кости — путем прожигания. На основании выведенных коэффициентов и данных о содержании коллагена и минеральной компоненты в костях из археологических памятников он высчитывал их возраст. Однако в этих работах был допущен ряд методических неточностей и некоторые слишком грубые допущения, в результате чего применение метода не дало однозначных результатов, согласующихся с данными других методов определения возраста археозоологических

находок. Метод не получил распространения, хотя использованные в нем принципы заслуживают внимания и впоследствии были развиты в работах других авторов.

Довольно широкое распространение получил вариант подобного метода, предложенный И.Г. Пидопличко (1952). Он основан на установлении отношения количества коллагена и других органических компонентов, остаточное количество которых определяется после прокаливания. Их масса относится к фракции минеральных компонентов кости, как прижизненно входивших в ее состав, так и поступивших в кость в процессе фоссилизации. И.Г. Пидопличко использовал плотные кости (трубчатые, толстые участки костей черепа) различных видов крупных позвоночных. При этом он считал недопустимым использование костей молодых животных, а также протухших, и костей, подвергшихся субаэральному выветриванию, поскольку подобные образцы в его опытах давали крайне неустойчивые результаты при прокаливании. Образцы костей перед прокаливанием измельчали до порошкообразного состояния, для анализа использовали навески массой 15–30 г. Прокалывание производили в муфельной печи при температуре 750–800°С в течение часа. Пробы взвешивали до и после прокалывания. Основным показателем возраста при этом является показатель прокалывания (П.п.), который вычисляется по формуле:

$$\text{П.п.} = (\text{вес пробы после прокалывания, мг}) \times 100 / (\text{общие потери массы при прокалывании, мг})$$

Значения П.п. для костных остатков млекопитающих изменяются в интервале от 160 до 3000 ед., причем минимальные показатели соответствуют современности и позднему голоцену, а с возрастом они увеличиваются. Установлено, что общие массовые потери при прокаливании костей могут достигать 50% у современных образцов, снижаясь до 4,7% по мере увеличения их древности; потери 4,7–8,9% соответствуют костям дочетвертичного времени, а кости четвертичного возраста могут терять от 9 до 50%. Основным (но не единственным) фактором, определяющим потери неминеральной части при отжиге, является

фактор времени, однако темпы таких потерь не равномерны. Так, потери для костей голоценового возраста составляли 20–50%, плейстоценового — 13–20%, раннеплейстоценового — 9–12%, т.е. амплитуда колебаний для голоцена была равна 30%, среднего и позднего плейстоцена — 7%, раннего плейстоцена — всего 3%.

Применение данной методики затруднено из-за того, что на первых этапах фоссилизации кость очень быстро может терять органику за счет жира и других нестойких компонентов, и в результате уже через несколько месяцев захоронения такие кости могут давать при прокаливании те же потери, что и кости, пролежавшие десятки или даже сотни лет в условиях субаэральной изоляции. И.Г. Пидопличко решал эту проблему, подбирая для анализа лишь кости из заведомо одинаковых условий захоронения.

На основании общих теоретических и своих экспериментальных данных о потере костью неминеральной компоненты И.Г. Пидопличко построил принципиальную схему геохронологии и стратиграфии антропогена, хотя и считал, что предложенная схема не является универсальной, и для каждого географически специфического района должны быть разработаны свои системы показателей. Однако для степной и лесной зон юга России и Украины скорости потери коллагена костями мало различаются для местонахождений сходной тафономической природы. Показатели прокалывания, полученные для ископаемых костей из некоторых других регионов (Иркутская область, Якутия, Красноярский край, Павлодарская область, Забайкалье, Приморский край, Южный Урал, Крым), чаще всего тоже не противоречили этой принципиальной схеме. Данные, полученные для костей из области вечной мерзлоты, показали, что при захоронении в мерзлоте значения показателей прокалывания «консервируются», т.е. при попадании в мерзлоту вскоре после гибели животного кости сохраняют показатель прокалывания, близкий современным костям; если же показатели прокалывания соответствуют более древнему возрасту, это означает, что какую-то часть времени кости были захоронены в иных условиях, вне мерзлоты.

И.Г. Пидопличко показал, что при соблюдении условий отбора проб метод прокаливания позволяет безошибочно определять принадлежность костей к крупным отделам четвертичной системы, а также надежно отчленять четвертичную систему от неогеновой. В то же время выделение отдельных ярусов четвертичной системы, по его мнению, требует накопления большого фактического материала и разработки собственных шкал показателей для разных регионов и разных типов захоронений. Кроме того, он подчеркивал необходимость разработки подобной методики для анализа зубов млекопитающих и проводил предварительные исследования зубных тканей, однако это направление не получило развития.

В более поздних работах на костных остатках грызунов Р.Д. Масловец (1965), используя метод И.Г. Пидопличко, внесла в него ряд уточнений и дополнений. Так, она установила, что в условиях жаркого климата аридной зоны потеря коллагена происходит в 5 раз быстрее, чем в умеренном климате. Ее работы подтвердили, что метод дает достаточно надежные показатели определения геологического возраста костных остатков, в том числе и мелких млекопитающих, имеющих сходные особенности тафономии. С этого времени метод прокаливания довольно широко использовался исследователями при обработке палеотериологического материала из Прикаспийского региона (Малеева, 1967; Тропин, 1975; Настюков, 1978, Дмитриев, 2001). Для мелких млекопитающих эти авторы использовали навески измельченных костей весом 3–6 г. При определении геологического возраста костных остатков Н.З. Настюков использовал одновременно радиоуглеродный метод и метод прокаливания и получил сопоставимые результаты.

Во всех указанных выше работах подтверждается, что скорость разрушения органической компоненты в ходе диагенеза непостоянна и зависит от условий захоронения; наиболее быстро потеря органики происходит, пока кость находится на поверхности. Общая скорость разложения органики в жарких и аридных районах существенно выше, чем в условиях умеренного климата и т.д. Кроме того, она может зависеть от размеров кости и ее

структуры; в губчатых костях органика разрушается быстрее, чем в плотных.

Таким образом, данный метод оказывается наиболее эффективным при анализе и сопоставлении массового материала из местонахождений одного региона и сходной тафономической природы. Точность определения геологического возраста этим методом сильно зависит от количества и качества используемых образцов. В большинстве случаев надежно удается разделять между собой голоценовые, плейстоценовые и остатки дочетвертичного возраста.

Существенным недостатком описанного метода является то, что при прокаливании костей массовые потери включают не только органику. При температуре 800° С происходят и другие процессы: потеря костью адсорбированной воды; преобразования неорганической части (гидроксиапатита), связанные с потерей летучих компонентов; при некоторых типах фоссилизации термическому разложению подвергаются и экзогенные вещества, поступившие в кость в процессе фоссилизации, в частности кальцит разрушается при температуре около 700° С, теряя при этом около 40% массы в виде CO₂. Таким образом, общие массовые потери во многих случаях определяются не только древностью образца и скоростью разрушения органики, но и другими процессами, которые трудно учитывать при отборе проб и интерпретации результатов.

Еще один недостаток метода состоит в том, что в случае работы с костями мелких животных для формирования одного образца необходимо несколько или даже несколько десятков костей. В этом случае анализ дает усредненные результаты и не позволяет судить о возрасте отдельных находок и хронологической однородности костей внутри изучаемого скопления.

В 70-е годы G. Szöör (1982) начал применять дифференциальный термический анализ (дериватографию) для определения геологического возраста костных остатков, относящихся к плиоцену, плейстоцену и голоцену. Для этого он использовал материал из карстовых пещер Венгрии. Метод основан на одновременной регистрации тепловых свойств изучаемого образца (по сравнению с термоинертным веществом) и его массы (объема, состава

и количества выделяемых газов) при постепенном нагревании или охлаждении по заданной программе. Результатом ДТА являются кривые зависимости различных характеристик образца от температуры. При анализе костных тканей основными из них являются: кривая ДТА — зависимость разности температур между исследуемым веществом и термическим эталоном от температуры в печи); кривая термогравиметрии ТГ — изменения массы образца с изменением температуры) и кривая дифференциальной термогравиметрии ДТГ (производная ТГ) — зависимость скорости изменения массы образца от температуры.

G. Szöör использовал образцы весом 200–300 мг и нагревал их до 1000°C со скоростью 10°/мин. Перед нагреванием образцы костной ткани измельчали и высушивали.

На типичной дериватограмме костной ткани в диапазоне от 0° до 1000°C можно выделить три этапа термического разложения. Первый эндотермический процесс (А) связан с потерей адсорбированной воды и обычно заканчивается к 200°C. Второй экзотермический процесс (В), с пиком около 400°C, соответствует выгоранию органической части кости и обычно заканчивается к 600°C. Третий этап (С) обычно слабо выражен у свежих костей и более заметен у костей, находящихся на разных стадиях fossilization — это эндотермический процесс разложения неорганических карбонатов с выделением CO₂ при температуре выше 700°C. Кривая ТГ позволяет вычислить потери массы образца на каждом из этапов.

Для оценки возраста G. Szöör использовал два показателя: потери массы (%) на первых двух этапах (А и В) термического разложения кости и «коэффициент fossilization» F_k , который представляет собой отношение потери массы на первых двух этапах разложения (до 600°C) к потере массы на третьем этапе (700–1000°C). Значения коэффициента fossilization уменьшаются с возрастом. Так, для голоценовых остатков он обычно больше 4, для плейстоценовых — от 1 до 4, для плиоценовых — менее 1. Отдельно для голоцена, плейстоцена и плиоцена он рассчитал корреляции массовых потерь в диапазонах А и В с абсолютным возрастом остатков, определенным с помощью биохронологической шкалы Шалина (Chaline, Mein, 1979). В соответствии с полученными данными он предложил формулы

расчета возраста ископаемых костей в зависимости от значений показателей F_k и суммарных массовых потерь (в %) в диапазонах А и В. Для нескольких костей голоценового и плейстоценового возраста датировки, полученные дериватографическим методом, были подтверждены радиоуглеродным методом.

Дериватографический метод определения возраста ископаемых остатков не получил в свое время широкого распространения. Вероятно, из-за того, что G. Szöör сделал попытку жестко привязать результаты термического анализа костных остатков к абсолютному возрасту находок. Такой подход представляется малопродуктивным, поскольку (как это отмечал и сам G. Szöör) в разных условиях fossilization разрушение органической компоненты и накопление неорганической за счет вмещающих пород идет с разной скоростью и разными путями, поэтому для каждого конкретного случая выявить корреляции с абсолютной хронологической шкалой не представляется возможным. Проблема осложняется тем, что не только условия fossilization различаются, но и разные элементы скелета проходят fossilization по-разному, в зависимости от структуры слагающих их скелетных тканей. Таким образом, предложенный вариант дериватографического метода в большинстве случаев дает слишком большую ошибку определения возраста, чтобы его применение было оправданным.

В сводку Г. Вагнера (2006), посвященную методам датирования в геологии, археологии и истории, не вошел ни один из методов, основанных на определении остаточного количества органической компоненты или соотношения минеральной и неминеральной компонент костного вещества.

В настоящее время термический анализ используется в определении соотношения органической и неорганической компонент биоминеральных образований; с его помощью идентифицируются как минеральные фазы, так и органические вещества. Природные апатиты (магматические и метаморфические), а также их синтетические аналоги термоинертны: их нагревание до 1200°C не сопровождается какими-либо термическими эффектами. Напротив, биогенные апатиты, содержащие в значительном количестве воду, карбонат-ионы и органическое вещество, при нагревании

характеризуются целым рядом термоэффектов — потерями массы и выделением (поглощением) тепла. В настоящее время довольно большое число публикаций посвящено изучению термических характеристик современных костных и зубных тканей, в первую очередь, человека (см. например, Рогожников и др., 2001, Горбунова и др., 2003, Недосеко и др., 2004). В этих работах отмечается, что потери массы и экзо- и эндоэффекты фиксируются в четырех температурных диапазонах: 25–270° (А), 270–430° (В₁), 430–600° (В₂), 700–900°С (С). Эти области соответствуют преобразованию разных по своей природе составляющих тканей: А — потере костной или зубной тканью адсорбционной воды; В₁ — испарению структурной (связанной) молекулярной воды и удалению низкомолекулярных органических веществ, представленных неколлагеновыми белками с малой молекулярной массой (альбумин и др.); В₂ — преобразованию высокомолекулярных органических соединений (коллагена и др.); С — переходу нестехиометричного карбонатгидроксиапатита, образующего кристаллическую часть кости (зуба), в стехиометричный за счет удаления летучих компонентов, преимущественно углекислого газа (Гилянская и др., 2001). Состояние воды в гидроксиапатите описывается двумя формами: Н₂О — адсорбированная и Н₂О⁺ — вода, структурно связанная с апатитом. Следует подчеркнуть, что температурный диапазон процесса окислительной деструкции (выгорания) органической матрицы костной и зубной тканей частично перекрывается с диапазоном выхода молекулярной воды. Этот процесс происходит в два этапа (Гилянская и др., 2003): низкотемпературный (приблизительно 250–430°С), когда разлагаются СН-содержащие органические вещества (углеводы, липиды), и высокотемпературный (приблизительно 400–770°С), во время которого разлагаются более структурно упорядоченные СН-содержащие вещества (белки, в первую очередь коллаген, и аминокислоты).

Термический анализ широко используется в исследованиях патологических изменений костной и хрящевой ткани человека при различных заболеваниях суставов — остеоартрите, коксите и др. (Than, Kereskai, 2005; Sohár et al., 2007; Utech et al., 2005). Эти авторы отмечают изменение вида термоаналитических

кривых (увеличение числа пиков, смещение положений максимумов) у пораженных тканей в сравнении со здоровыми.

В криминалистике метод ДТА используется для определения времени и некоторых обстоятельств гибели и захоронения останков по термическим свойствам костей (Villanueva et al., 1976)

Термический анализ также зарекомендовал себя в исследованиях основной органической компоненты костной ткани — фибриллярного белка коллагена. Показано, что его термическое разложение происходит поэтапно: первый этап (25–200°С) связан с выделением воды, второй (200–400°С) соответствует деградации (распаду) структуры молекулы коллагена, третий (400–650°С) — сгоранию оставшихся низкомолекулярных органических компонентов (Batista et al., 2009).

Эндотермический процесс в диапазоне 25–125°С обычно соотносится не только с выделением воды, но и с процессом денатурации коллагена, переходом его тройной спирали в неупорядоченную форму под действием нагревания (это происходит также при кислотном, спиртовом воздействии и др.). При нагревании в коллагене разрушаются межмолекулярные перекрестные связи, и протеин переходит из высокоорганизованного кристаллического состояния в неупорядоченное гелеобразное — желатин (Batista et al., 2009). Многие исследователи отмечают влияние степени гидратации коллагена на его гидротермические и термоокислительные свойства (Budrugaec et al., 2004). При изучении термического поведения насыщенных парами воды коллагеновых матриц исследователи (Budrugaec et al., 2003; Tsereteli et al., 2008) пришли к выводу, что с увеличением степени гидратации (содержания воды) в образце увеличивается температура и теплота денатурации коллагена, а также количество слабо-связанной адсорбированной воды.

Второй экзотермический процесс в диапазоне 200–650°С обусловлен последующим разложением и термоокислением сухого органического материала; при этом освобождаются некоторые летучие продукты с низкой молекулярной массой (Budrugaec et al., 2003).

В работе (Lafon et al., 2003) выполнено детальное исследование термических свойств неорганической компоненты синтетического

карбонат-гидроксиапатита так называемого А и В-типов (здесь А-тип характеризуется замещениями OH^- -групп на CO_3^{2-} -ионы в каналах, а В-тип — замещениями CO_3^{2-} -ионов в позициях PO_4^{3-} тетраэдров). Было показано, что выделение (потери) карбонат-ионов А и В-типа происходят в высокотемпературной области (550–1050°C) в два этапа: первый начинается около 550°C для образцов с наименьшим содержанием карбонат-ионов и сдвигается в сторону больших температур с увеличением их содержания вплоть до 600°C. Второй этап потерь имеет максимум при 950°C, при этом происходит дегидроксиляция А-позиций с образованием оксигидроксиапатита и выделением воды. Утверждение, что карбонат-ионы А-типа более термически устойчивы, чем В-типа, справедливо только для чистых апатитов А-типа, которые термостабильны вплоть до 900°C, в то время как чистые апатиты В-типа стабильны только до 700°C (эти температуры могут несколько изменяться в зависимости от условий получения апатитов и их химического состава).

С помощью современных дериватографов можно с высокой точностью определять термические свойства образцов, вес которых составляет всего несколько миллиграммов. Такая высокая разрешающая способность позволяет использовать этот метод для анализа фрагментов скелета, в том числе отдельных зубов мелких животных.

2.2. Методика термического анализа ископаемых остатков

В настоящей работе термические исследования выполнены на дериватографе SII Diamond-TG-DTA (фирма Perkin Elmer) с программным обеспечением PYRIS 7.0 в температурном интервале 25–800°C (кости) и 25–900°C (зубы); чувствительность измерения веса составляла 0,2 мкг, погрешность при определении убыли веса — не более 0,1%; чувствительность измерения термоэффектов (положения пика на кривой ДТА) — 0,06 мкВ. По кривым ТГ и ДТГ определяли потери массы костной ткани при нагревании; кривая ДТА служила для характеристики наблюдаемых термических эффектов. Ряд экспериментов был выполнен на дифференциальном сканирующем калориметре Jupiter, сопряженном с

масс-спектрометром Aeolos (фирма Netzsch). Отобранные для анализа образцы костной ткани и щечных зубов разных видов грызунов из различных местонахождений костных остатков предварительно очищали от поверхностных загрязнений, но не измельчали, поскольку при этом неизбежно происходит изменение структуры и термических свойств исследуемых тканей.

Для выбора оптимальной скорости нагревания образцов костной ткани нами были детально исследованы термические процессы для челюстных фрагментов водяных полевок (*Arvicola terrestris*) из горизонта 3 местонахождения Навес Старик. Результаты, полученные для четырех сходных фрагментов при разных скоростях нагревания (5, 10, 20 и 30°C/мин), представлены на рис. 2.1.

При малых скоростях нагрева (5–10°C) органическое вещество «выгорает» быстрее и при более низких температурах; при этом двухэтапность горения органики плохо различима, поскольку большая часть органики выгорает уже при температуре до 400°C. Дериватограммы, полученные при скоростях 20–30°C/мин, по основным характеристикам аналогичны, однако уменьшение массы, связанное с потерей костью адсорбированной воды, при скорости нагрева 30°C/мин может продолжаться и при более высокой температуре, отчасти накладываясь на потери, связанные с выгоранием органики. Таким образом, оптимальной можно считать скорость нагрева 20°C/мин, поэтому все дериватограммы в работе были получены при данной скорости нагрева.

Вероятно, при ДТА можно добиться лучшего разделения процессов разной природы (потери костью воды и двух этапов разрушения органики), если использовать более сложные программы нагрева, например уменьшив скорость нагревания при температуре ниже 250°C и несколько увеличив ее в диапазоне, соответствующем термическому разрушению органики.

В целях анализа влияния массы образца на результаты ДТА нами исследованы разные по массе (9,4, 11,5 и 30,7 мг) навески истолченной в пудру верхней челюсти водяной полвки из местонахождения Грот Филин при одинаковых режимах нагрева. Показано, что, чем меньше масса образца, тем раньше заканчивается процесс потери воды в диапазоне А.

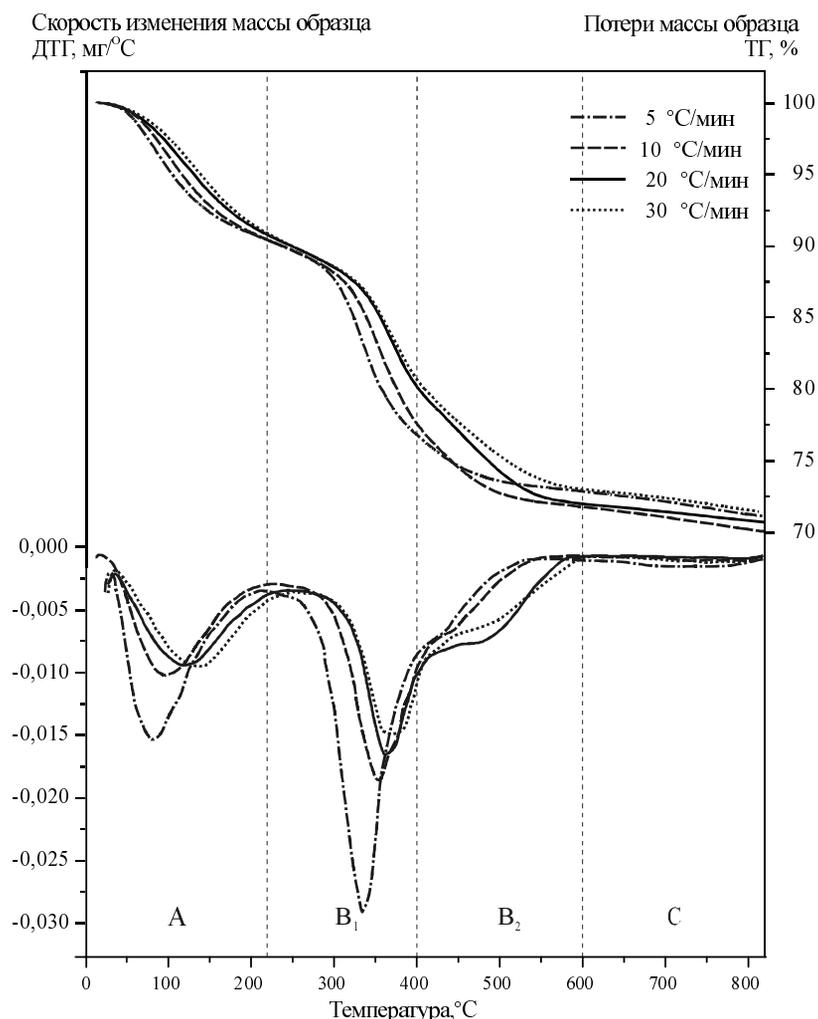


Рис. 2.1. Кривые ТГ (вверху) и ДТГ (внизу), полученные при разных скоростях нагревания для четырех сходных фрагментов челюстей водяных полевок (*Arvicola terrestris*) из горизонта 3 местонахождения Навес Старик

Однако это мало влияет на показатели массовых потерь в разных диапазонах. Максимальная разница между образцами по содержанию органики составила 0,6% (22,8% — для образца массой 9,4 мг и 23,4% — для образца массой 11,5 мг), разница значений суммарных массовых потерь — менее 0,3%.

На рис. 2.2 приведены типичные дериватограммы для костных и зубных остатков, полученные на приборе SH Diamond-TG-DTA. На этих дериватограммах в диапазоне от 20 до 900°C выделяется четыре этапа термического разложения (кривая ТГ позволяла вычислить потери массы образца на каждом из этапов). Первый эндотермический процесс, начинающийся при температуре в области 100°C, связан с потерей адсорбированной воды; как правило, он заканчивается к 200°C. Второй и третий экзотермические

процессы с характерными пиками в области 400°C соответствуют выгоранию органических компонентов кости и потере воды, структурно связанной с апатитом; они заканчиваются к 600°C. Четвертый этап термических преобразований, как правило, не выражен или слабо выражен у свежих костей и более заметен у костей, находящихся на разных стадиях фоссилизации. Предполагается, что этот эндотермический процесс в ископаемых костях обусловлен разложением вторичных карбонатных минералов с выделением CO_2 при температурах выше 600°C. Соответственно этим процессам отмечены массовые потери в четырех (далее А, В₁, В₂, С) основных температурных диапазонах: 25–230 (А), 230–400 (В₁), 400–600 (В₂), 600–900°C (С), которые соответствуют термопреобразованию («выгоранию») разных по своей природе составляющих.

2.3. Термические характеристики ископаемых остатков

Нами был исследован материал из позднечетвертичных местонахождений Уральского региона (всего около 190 проб): серия костных остатков (нижних челюстей и зубов) разных видов грызунов с разных глубин залегания и захоронений разного возраста (от современных до ископаемых с возрастом в десятки тысяч лет) из зоогенных отложений в карстовых полостях. Для сравнения использована нижняя челюсть вымершего грызуна *Allophajomys pliocaenicus* из аллювиального местонахождения Скородум на р. Иртыш эоплейстоценового возраста. Кроме того, термогравиметрия проведена для фрагментов кости и резца грызунов из вымершего семейства *Cylindrodontidae* из олигоценового местонахождения Атамбазчинк.

Для ископаемых костных остатков интерпретация термических эффектов не так однозначна, как для современных тканей. Хорошо известно, что в процессе фоссилизации костей (и зубов) в них увеличивается содержание примесей, фиксируется гидратация-дегидратация, вторичная минерализация (процесс карбонатизации осадков), дегградация органики и т.д.; все это затрудняет интерпретацию данных ДТА. В частности, для некоторых образцов ископаемых остатков мы фиксировали значительное уменьшение их массы в интервале С (см. рис. 2.2, б). Представляется, что оно соответствует разложению экзогенных неорганических карбонатов, в первую очередь кальцита (заметим, что в виде летучих компонентов теряется до 40% массы кальцита). В первом приближении потери массы в диапазоне С позволяют оценить содержание экзогенного кальцита в образце. При оценке процентного содержания воды и органики в таких образцах массу экзогенного кальцита вычитали из массы образца. По нашим данным, количество экзогенных карбонатов в ископаемых остатках не связано напрямую с их возрастом и колеблется в очень широких пределах даже у образцов, полученных из одного слоя отложений и не различающихся по содержанию органической компоненты. Однако следует отметить, что среди поверхностных, современных и заведомо близких к современности образцов существенных потерь массы

при температуре выше 600°С не наблюдалось, т.е. для них не характерно присутствие экзогенных карбонатов.

Из типичных дериватограмм на рис. 2.2 видно, что близкие к современности (а, д) и ископаемые (б, в, г, е, ж, з) костные остатки и зубы значительно различаются как по соотношению потерь $A:V_1:V_2:C$ в основных диапазонах, связанных с дегидратацией, разложением органических веществ и др., так и по положению и величине экзотермических пиков на кривых ДТА. Полученные экспериментальные данные указывают на необходимость детального анализа термогравиметрических данных на этапе отработки количественной методики, позволяющей проводить оценки возраста костных остатков по показателям потери ими органического вещества.

Из рис. 2.2 также видно, что органическое вещество костной ткани выгорает в интервале 200–600°С не равномерно (не монотонно), а в два этапа, которые особенно наглядно проявляются на кривых ДТГ. На первом этапе при температурах до 400°С (интервал V_1) «горение» идет наиболее интенсивно и потеря массы происходит с высокой скоростью. На втором этапе, при более высокой температуре (интервал V_2), этот процесс несколько замедляется и с меньшей интенсивностью продолжается до температуры 550–600°С. Потери массы при температурах ниже и выше 400°С заметно различаются у разных образцов костных и зубных остатков. На этом основании все массовые потери, связанные с органическим веществом в ископаемых остатках, были условно подразделены на потери «низкотемпературной» и «высокотемпературной» фракций (V_1 и V_2) при температурах ниже и выше 400°С соответственно. Для изученных ископаемых остатков, кроме потерь массы V_1 и V_2 , были рассчитаны и проанализированы вариации по пробам доли высокотемпературной органики — величины отношения V_2/V . Заметим, что при оценках содержания органики из массы образца вычитали долю адсорбированной воды, испарившейся в А-диапазоне (подобный подход использован в связи с тем, что адсорбированная вода достаточно плохо контролируется экспериментально и может носить вторичный, постэкстгумационный характер).

Установлено, что содержание органической компоненты (как и адсорбированной

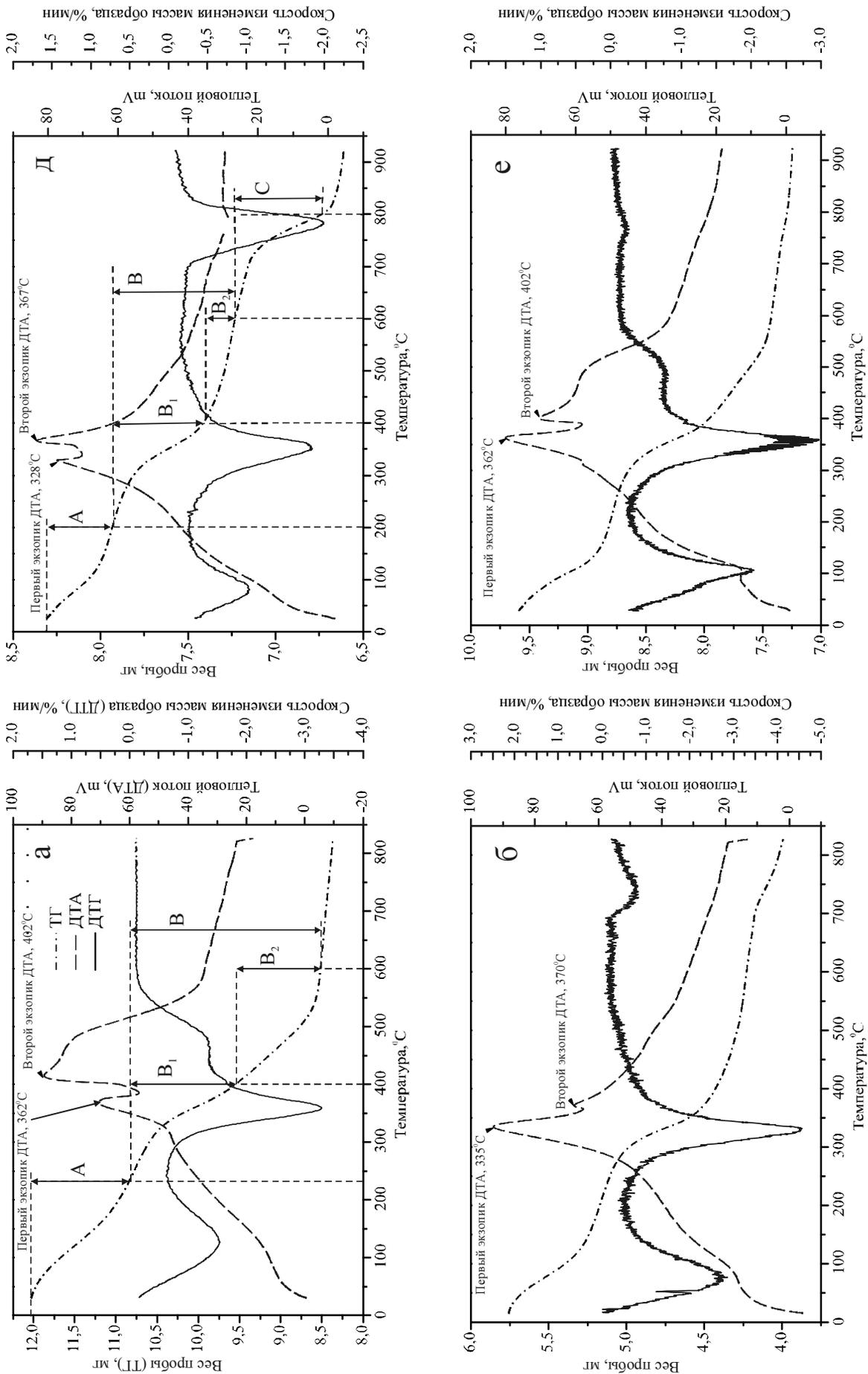
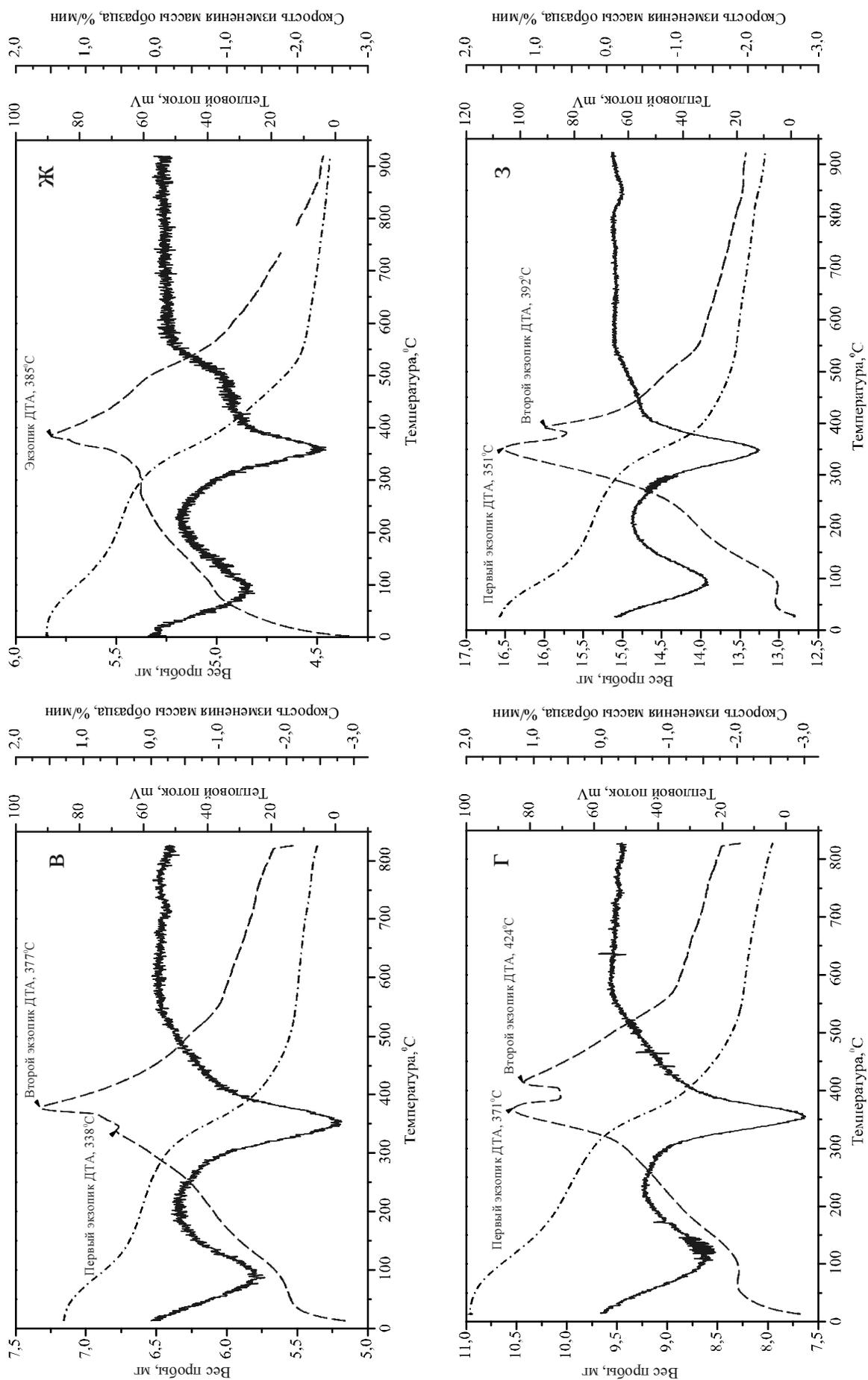


Рис. 2.2. Типичные дериватогаммы фрагментов нижних челюстей (а-г) и щёчных зубов (д-з) разных видов полевок: *Arvicola terrestris*: а – местонахождение Кыбла 2, гор.1, г – Навес Старик, гор. 18; *Dicrostonyx torquatus*: б – Навес Светлый, гор. 14; в,з – Дыроватый Камень на р. Чусовой, е – Остров Врангеля; д – *Microtus gregalis*, Ушминская пещера, слой 3; ж д – *Microtus arvalis*, Грот Сухореченский, гор. 3



Продолжение рис. 2.2. Типичные дериватогаммы фрагментов нижних челюстей (а–з) разных видов полевок: *Argyrola terrestris*: а – место нахождения Кыбла 2, гор. 1, г – Навес Старик, гор. 18; *Dicrostonyx torquatus*: б – Навес Светлый, гор. 14; в, з – Дыроватый Камень на р. Чусовой, е – Остров Врангеля; д – *Microtus gregalis*, Ушминская пещера, слой 3; ж д – *Microtus arvalis*, Грот Сухореченский, гор. 3

воды) значительно различается в костных фрагментах из разных частей скелета. Так, в пяточной кости водяной полевки (из поверхностных отложений Навеса Старик) содержание органики составляло около 28%, в то время как в нижних челюстях того же вида из тех же отложений — 20–22%. Поэтому для сопоставления выбирали однотипные образцы; при анализе костных остатков использовали фрагменты нижних челюстей, полученные из области диастемы, поскольку нижние челюсти хорошо

сохраняются в зоогенных отложениях и достаточно часто удается определить их видовую принадлежность. Диастемальная часть нижней челюсти в отличие от отростков редко бывает поврежденной и состоит из плотной костной ткани, при этом она довольно легко очищается от внешних загрязнений, что также немаловажно при пробоподготовке. Результаты термического анализа изученных образцов диастемальных фрагментов нижнечелюстных костей приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Термические характеристики изученных образцов диастемальных фрагментов нижнечелюстных костей разных видов грызунов

№	Местонахождение	Вид	Вес пробы, мг	Потери веса в разных температурных диапазонах, мг				Суммарное содержание органики, %	Отношение В ₂ /В
				25–230°C (A)	230–400°C (B ₁)	400–600°C (B ₂)	600–800°C (C)		
1	Навес Старик, гор. 1	AT	10,4	1,03	1,00	0,91	0,14	20,4	0,48
2	-«-	AT	11,1	1,08	1,24	0,91	0,19	21,6	0,42
3	-«-	CC	11,6	1,13	1,34	0,94	0,23	21,7	0,41
4	-«-	OZ	30,1	3,05	3,05	2,48	0,39	20,5	0,45
5	Навес Старик, гор. 3	AT	18,1	1,61	1,82	1,48	0,25	20,0	0,45
6	-«-	AT	13,3	1,29	1,35	1,10	0,16	20,3	0,45
7	Навес Старик, гор. 5	AT	17,6	1,68	1,69	1,36	0,25	19,1	0,45
8	-«-	AT	17,9	1,73	1,71	1,47	0,23	19,6	0,46
9	-«-	AT	13,3	1,27	1,22	1,04	0,18	18,7	0,46
10	-«-	CL	4,9	0,45	0,54	0,35	0,09	20,3	0,40
11	-«-	CL	4,0	0,37	0,41	0,38	0,08	21,7	0,48
12	-«-	CL	5,4	0,47	0,59	0,47	0,09	21,6	0,44
13	-«-	CL	2,9	0,25	0,33	0,25	0,05	21,4	0,43
14	Навес Старик, гор. 11	AT	11,1	1,07	1,21	1,02	0,15	22,2	0,46
15	Навес Старик, гор. 18	AT	15,4	1,44	1,66	0,81	0,30	17,7	0,33
16	-«-	AT	10,9	0,97	1,16	0,59	0,22	17,5	0,34
17	Навес Старик, гор. 20	DT	11,6	0,94	1,26	0,39	0,32	16,1	0,24
18	Навес Старик, гор. 21	AT	12,3	0,82	1,46	0,43	0,29	16,9	0,23
19	-«-	MG	6,2	0,38	0,71	0,21	0,37	17,9	0,23
20	-«-	MO	3,4	0,23	0,47	0,14	0,11	20,3	0,22
21	Кыбла 1, гор. 0 (сбор с поверхности)	AT	11,0	1,16	1,21	0,81	0,16	20,7	0,40
22	-«-	AT	13,1	1,43	1,52	1,01	0,18	21,6	0,40
23	-«-	AT	13,1	1,43	1,47	1,07	0,16	23,3	0,42
24	Кыбла 1, гор. 1 (гнездовая подстилка)	AT	11,6	1,18	1,19	0,88	0,14	19,9	0,43
25	-«-	AT	8,4	0,89	0,95	0,73	0,09	22,3	0,44
26	-«-	AT	12,0	1,16	1,31	1,04	0,19	21,7	0,44
27	-«-	AT	14,4	1,52	1,67	0,94	0,18	20,3	0,36

Продолжение таблицы 2.1.

№	Местонахождение	Вид	Вес пробы, мг	Потери веса в разных температурных диапазонах, мг				Суммарное содержание органики, %	Отноше- ние В ₂ /В
				25–230°C (A)	230–400°C (B ₁)	400–600°C (B ₂)	600–800°C (C)		
28	Кыбла 2, гор. 0	AT	13,3	1,40	1,39	1,10	0,19	20,9	0,44
29	-«-	AT	7,5	0,80	0,86	0,61	0,11	22,1	0,42
30	Кыбла 2, гор. 1	AT	12,0	1,15	1,29	1,03	0,13	23,1	0,44
31	Кыбла 2, гор. 5	AT	11,0	1,08	1,56	0,78	0,19	23,5	0,33
32	-«-	AT	13,3	1,35	1,91	1,06	0,20	24,9	0,36
33	-«-	AT	15,2	1,54	1,93	1,40	0,22	24,4	0,42
34	-«-	AT	12,5	1,20	1,73	0,98	0,20	23,9	0,36
35	Навес Смотровой, гор. 1	MSP	4,9	0,44	0,60	0,23	0,07	18,7	0,28
36	-«-	MSP	8,6	0,70	0,88	0,55	0,11	18,2	0,38
37	-«-	MSP	7,6	0,69	0,88	0,43	0,12	19,1	0,33
38	Навес Смотровой, гор. 7	AT	10,8	1,02	1,26	0,64	0,21	19,3	0,34
39	Грот Фидин	AT	14,6	1,29	1,66	1,26	0,22	22,0	0,43
40	-«-	AT	16,6	1,44	1,70	1,23	0,24	19,4	0,42
41	-«-	AT	17,0	1,46	1,76	1,40	0,26	20,3	0,44
42	-«-	AT	11,6	0,99	1,21	0,98	0,13	20,5	0,45
43	-«-	OZ	7,8	0,84	1,13	0,69	0,15	26,1	0,38
44	-«-	OZ	20,0	2,05	2,55	1,86	0,34	24,6	0,42
45	Дыроватый Камень на р. Чусовой	CM	5,8	0,50	0,74	0,22	0,10	18,3	0,23
46	-«-	CM	6,5	0,52	0,71	0,27	0,09	16,3	0,27
47	-«-	DT	7,2	0,57	0,78	0,31	0,11	16,6	0,29
48	-«-	DT	8,8	0,73	1,08	0,34	0,11	17,6	0,24
49	-«-	DT	11,0	0,83	1,35	0,58	0,13	18,9	0,30
50	-«-	LL	3,5	0,27	0,44	0,14	0,05	18,1	0,24
51	-«-	LL	5,6	0,45	0,75	0,26	0,09	19,3	0,26
52	-«-	MG	8,7	0,75	1,12	0,31	0,12	18,0	0,22
53	-«-	MG	7,8	0,60	0,93	0,28	0,10	16,9	0,23
54	-«-	MG	6,9	0,55	0,75	0,25	0,12	15,9	0,25
55	-«-	OC	8,3	0,68	1,08	0,30	0,13	18,2	0,22
56	-«-	OC	9,1	0,74	1,18	0,38	0,13	18,7	0,25
57	-«-	OC	17,2	1,31	2,21	0,63	0,19	17,9	0,22
58	Идрисовская пещера	OC	12,5	0,90	1,05	0,67	0,24	14,8	0,39
59	-«-	OC	8,3	0,62	0,74	0,47	0,17	15,7	0,39
60	-«-	CM	7,3	0,57	0,72	0,33	0,13	15,7	0,31
61	-«-	DT	8,8	0,65	0,95	0,24	0,09	14,7	0,20
62	-«-	LL	3,8	0,32	0,41	0,13	0,19	15,7	0,24
63	-«-	MO	10,7	0,78	0,85	0,30	0,16	11,6	0,26
64	-«-	MSP	8,2	0,68	0,83	0,33	0,15	15,3	0,29
65	-«-	MSP	7,9	0,62	0,72	0,41	0,16	15,4	0,36
66	Навес Светлый, слой 2, гор. 5	AT	14,2	1,20	1,78	0,43	0,26	17,0	0,19
67	-«-	AT	14,7	1,43	1,98	0,64	0,45	20,7	0,24
68	-«-	CL	8,7	0,64	0,89	0,30	0,16	14,7	0,25
69	-«-	CL	5,0	0,42	0,67	0,17	0,17	19,4	0,20

Продолжение таблицы 2.1.

№	Местонахождение	Вид	Вес пробы, мг	Потери веса в разных температурных диапазонах, мг				Суммарное содержание органики, %	Отношение В ₂ /В
				25–230°C (A)	230–400°C (B ₁)	400–600°C (B ₂)	600–800°C (C)		
70	-«-	CL	4,1	0,34	0,53	0,14	0,15	18,9	0,21
71	-«-	CL	3,2	0,30	0,46	0,12	0,13	21,8	0,21
72	-«-	CM	6,5	0,53	0,75	0,18	0,26	16,8	0,20
73	-«-	DT	7,1	0,63	0,86	0,22	0,23	17,6	0,20
74	-«-	EL	9,7	0,85	1,15	0,27	0,34	16,9	0,19
75	-«-	LL	4,4	0,34	0,53	0,13	0,11	16,8	0,20
76	-«-	MO	5,7	0,59	0,81	0,19	0,25	21,2	0,19
77	-«-	MO	4,5	0,51	0,74	0,21	0,17	25,1	0,22
78	Навес Светлый, слой 5, гор. 14	DT	5,8	0,58	0,74	0,20	0,21	19,4	0,21
79	-«-	LL	4,9	0,43	0,58	0,16	0,17	17,5	0,21
80	-«-	MG	6,2	0,57	0,76	0,20	0,22	18,1	0,21
81	Навес Светлый, слой 5, гор. 16	DT	12,4	1,05	1,24	0,55	0,24	15,8	0,31
82	-«-	LL	9,2	0,82	1,08	0,31	0,28	17,1	0,22
83	Жилище Сокола	DT*	10,2	0,91	0,63	0,25	0,20	9,5	0,20
84	Махневская Ледяная пещера	AT	13,9	0,62	1,63	0,49	0,24	16,0	0,23
85	Скородум	AP	15,4	0,98	0,67	0,27	0,25	6,4	0,28

Примечание. OZ – *Ondatra zibethicus*, AT – *Arvicola terrestris*, LL – *Lagurus lagurus*, EL – *Eolagurus luteus*, DT – *Dicrostonyx torquatus* (* – остатки копытных леммингов из местонахождения Жилище Сокола относятся к виду *D. guillemi*), MG – *Microtus gregalis*, MO – *Microtus oeconomus*, MSP – *Microtus sp.*, CL – *Clethrionomys sp.*, CM – *Cricetulus migratorius*, CC – *Cricetus cricetus*, OC – *Ochotona sp.*, AP – *Allophajomys pliocaenicus*.

Дополнительную информацию об особенностях термического разложения костных остатков дает проведение термического анализа синхронно с масс-спектрометрическим или ИК-спектроскопическим анализом выделившихся газов. В работе (Onishi et al., 2007) приводится интерпретация газов, выделившихся при термическом анализе костной ткани свиньи с использованием масс-спектрометра (табл. 2.2). Выход газов (обычно это пары воды, углекислый газ, диоксид серы, оксид и диоксид азота, молекулярный азот и кислород, а также низкомолекулярные органические соединения с массой, не превышающей 100 атомных единиц массы, а.е.м.) происходит синхронно с эндо- и экзотермическими пиками на кривой ДТА (ДСК), что позволяет сопоставить продукты реакции с происходящими термическими процессами и предложить их описание (формулы реакций).

Помимо костных фрагментов, для термического анализа были использованы щечные

зубы разных видов полевок из нескольких местонахождений (табл. 2.3), т.к. они хорошо сохраняются в отложениях и в большинстве случаев могут быть определены с точностью до вида. Во многих случаях находки редких видов полевок в отложениях представлены лишь единичными зубами, в связи с чем получение оценок относительного возраста для изолированных единичных зубов полевок представляет особый интерес.

Для одного зуба копытного лемминга из свежих погадок, собранных на о-ве Врангеля, нами проведен термический анализ на дифференциальном сканирующем калориметре Jupiter, сопряженном с масс-спектрометром Aeolos. Полученные результаты (рис. 2.3) позволили проанализировать состав продуктов, выделяющихся при разложении зуба. Установлено, что по содержанию (интенсивности ионного тока) выделяющиеся газы образуют следующий ряд: H₂O > CO₂ > NO > SO₂. Выделение газообразной воды, оксидов

Таблица 2.2. Масс-спектральный анализ газов, выделяющихся при ДТА костной ткани (Onishi et al., 2007)

Атомная масса продукта, а.е.м.	Формула	Наименование
18	H ₂ O	Вода
28	N ₂	Азот
30	NO CH ₂ O C ₂ H ₆	Оксид азота (II) Формальдегид Этан
32	O ₂	Кислород
44	CO ₂	Диоксид углерода
54	C ₄ H ₆ HCCCHO C ₃ H ₅ N	Бутадиен, циклобутен, бутин Пропинал Пропан-нитрил
64	SO ₂	Диоксид серы

углерода и азота происходит синхронно с горением органической матрицы (230–600°C); масс-спектры CO₂ и NO в целом повторяют профили кривой ДСК (двухэтапное горение органики), в то время как пика выхода воды, соответствующего разложению органики на этапе B₂, не наблюдается (при температуре выше 350°C выделение газообразной H₂O убывает монотонно, без выраженного максимума). Это косвенно подтверждает факт наличия менее упорядоченной, низкомолекулярной фракции органики B₁, слабые водородные связи в которой разрываются при более низких температурах и водород выделяется с образованием воды. На масс-спектре H₂O также выделяется пик при температурах в области 150°C.

На масс-спектре CO₂ кроме пиков, соответствующих разрушению органической матрицы, фиксируется слабый максимум при температуре порядка 700°C, по-видимому, обусловленный выделением CO₂ из структуры нестехиометричного низкокristаллического карбонат-гидроксиапатита по реакции $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4\text{CO}_3)_6(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \uparrow$.

Обращает на себя внимание термическое выделение SO₂: низкотемпературный пик в области 280°C явно не коррелирует с горением органики.

Полученные данные явно свидетельствуют о перспективности дальнейшего применения термогравиметрии, сопряженной с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся газов, для изучения физико-химических особенностей ископаемых костных остатков из местонахождений разного типа.

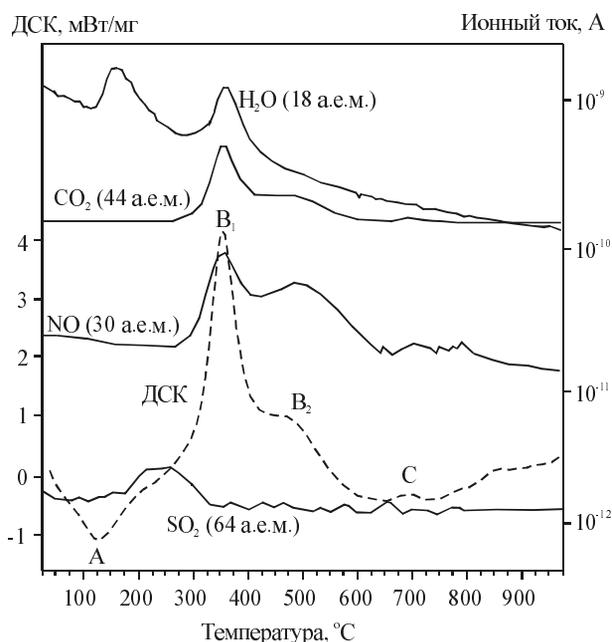


Рис. 2.3. ДТА(ДСК)-кривая зуба M₁ копытного лемминга (*Dicrostonyx vinogradovi*) из современных погадок с о-ва Врангеля с наложением спектров синхронного масс-спектрометрического анализа выделившихся газов

Из данных, приведенных в табл. 2.1 и 2.3, хорошо видно, что основной вклад в потерю массы при отжиге костных остатков вносит органическая компонента. Потери массы в диапазоне С носят нерегулярный характер (рис. 2.4). Сравнительно высокие значения этого показателя (для челюстей — более 2% и для зубов — 2,5%) отмечены для некоторых остатков из местонахождений Навес Светлый, Навес Старик, Идрисовская пещера, Ушминская

Таблица 2.3. Термические характеристики ископаемых и современных щёчных зубов разных видов полевок

№	Местонахождение	Вид	Вес пробы, мг	Потери веса в разных температурных диапазонах, мг				Суммарное содержание органики, %	Отноше- ние В ₂ /В
				25–230°C (А)	230–400°C (В ₁)	400–600°C (В ₂)	600–900°C (С)		
1	Дыроватый Камень на р. Чусовой	LL	7,0	0,48	0,56	0,20	0,15	11,7	0,26
2	««	LL	8,9	0,44	0,62	0,25	0,18	10,2	0,29
3	««	LL	8,5	0,47	0,65	0,25	0,18	11,2	0,28
4	««	LL	7,2	0,40	0,53	0,19	0,17	10,6	0,26
5	««	LL	7,7	0,42	0,58	0,22	0,17	11,0	0,28
6	««	LS	17,1	1,06	1,34	0,44	0,35	11,1	0,25
7	««	LS	17,3	1,06	1,33	0,42	0,37	10,8	0,24
8	««	DT	16,6	1,16	1,43	0,47	0,31	12,4	0,25
9	««	DT	15,5	0,99	1,33	0,44	0,29	12,2	0,25
10	««	DT	10,1	0,62	0,80	0,27	0,22	11,4	0,25
11	««	DT	13,1	0,80	1,06	0,40	0,25	11,9	0,28
12	««	DT	8,1	0,51	0,65	0,21	0,17	11,3	0,25
13	Остров Врангеля, свежие погадки полярных сов	DT*	9,6	0,81	0,82	0,53	0,17	15,5	0,39
14	««	DT*	10,2	0,86	0,91	0,56	0,17	15,8	0,38
15	««	DT*	11,5	0,92	1,03	0,63	0,19	15,8	0,38
16	««	DT*	9,0	0,76	0,77	0,49	0,18	15,3	0,39
17	««	DT*	7,1	0,56	0,64	0,39	0,13	15,9	0,38
18	««	LS	17,3	1,14	1,33	0,90	0,30	13,8	0,40
19	««	LS	21,5	1,75	1,76	1,17	0,37	14,8	0,40
20	««	LS	24,9	2,04	2,00	1,40	0,41	14,9	0,41
21	««	LS	19,9	1,77	1,78	1,12	0,34	16,0	0,39
22	««	LS	23,5	1,97	1,80	1,32	0,33	14,5	0,42
23	Ушминская пещера, слой 1	DT	10,1	0,67	0,76	0,24	0,30	10,9	0,24
24	««	DT	8,9	0,55	0,67	0,21	0,26	10,9	0,23
25	««	DT	11,3	0,68	0,77	0,23	0,30	9,6	0,23
26	««	Msch	6,2	0,52	0,70	0,22	0,19	16,6	0,24
27	««	MO	9,5	0,64	0,84	0,29	0,20	12,8	0,26
28	««	MA	7,6	0,53	0,66	0,22	0,24	12,8	0,25
29	««	MA	10,7	0,75	1,03	0,32	0,30	13,9	0,24
30	««	ML	8,9	0,48	0,57	0,19	0,49	9,9	0,25
31	««	RUF	9,7	0,72	1,06	0,33	0,31	16,1	0,24
32	««	CL	13,2	0,89	1,23	0,41	0,32	13,4	0,25
33	««	CL	13,9	0,87	1,27	0,38	0,31	12,6	0,23
34	««	CL	12,6	0,78	1,09	0,36	0,32	12,4	0,25
35	««	CL	11,5	0,69	1,05	0,34	0,29	13,1	0,24
36	Ушминская пещера, слой 3	MG	8,3	0,37	0,52	0,18	0,61	10,3	0,26
37	««	MG	5,2	0,31	0,41	0,13	0,19	11,5	0,24
38	««	MA	7,1	0,47	0,58	0,21	0,22	12,3	0,26
39	««	MO	6,6	0,46	0,60	0,19	0,24	13,6	0,25
40	««	MO	10,4	0,53	0,73	0,24	0,23	9,8	0,25
41	««	MO	12,7	0,66	0,88	0,26	1,11	11,5	0,23
42	««	RUF	12,6	0,79	1,08	0,35	0,37	12,4	0,24
43	««	RUF	13,1	0,83	1,24	0,39	0,36	13,6	0,24
44	««	RUF	13,3	0,76	1,16	0,36	0,32	12,3	0,24

Продолжение таблицы 2.3.

№	Местонахождение	Вид	Вес пробы, мг	Потери веса в разных температурных диапазонах, мг				Суммарное содержание органики, %	Отношение В ₂ /В
				25–230°C (А)	230–400°C (В ₁)	400–600°C (В ₂)	600–900°C (С)		
45	–«–	ML	10,1	0,67	0,94	0,30	0,36	13,8	0,24
46	–«–	ML	7,8	0,58	0,84	0,23	0,24	15,2	0,22
47	–«–	CL	6,7	0,30	0,47	0,17	0,17	10,1	0,26
48	–«–	CL	5,5	0,30	0,46	0,18	0,14	12,5	0,28
49	–«–	CL	5,8	0,27	0,42	0,16	0,14	10,8	0,28
50	–«–	CL	6,7	0,30	0,46	0,19	0,17	10,4	0,30
51	–«–	DT	11,7	0,67	0,82	0,25	0,33	10,0	0,24
52	–«–	DT	6,9	0,47	0,59	0,19	0,22	12,5	0,24
53	–«–	DT	6,0	0,38	0,47	0,15	0,19	11,4	0,24
54	–«–	DT	8,9	0,48	0,62	0,19	0,31	9,9	0,23
55	Грот Сухореченский, гор. 3	MA	5,8	0,35	0,54	0,42	0,10	17,4	0,44
56	–«–	MA	5,7	0,34	0,62	0,35	0,12	18,1	0,36
57	–«–	MA	5,9	0,33	0,60	0,37	0,12	17,5	0,38
58	–«–	MA	7,4	0,44	0,72	0,41	0,14	16,3	0,36
59	–«–	MA	6,3	0,36	0,67	0,40	0,12	18,2	0,37
60	–«–	MG	6,6	0,31	0,67	0,24	0,15	14,6	0,27
61	Грот Сухореченский, гор. 10	MG	10,1	0,41	0,93	0,39	0,18	13,7	0,30
62	–«–	MA	6,6	0,33	0,71	0,30	0,23	16,8	0,30
63	–«–	Mag	13,9	0,71	1,42	0,52	0,35	14,9	0,27
64	Грот Сухореченский, гор. 11	MA	7,8	0,43	0,87	0,34	0,21	16,8	0,28
65	–«–	MG	4,2	0,19	0,45	0,17	0,17	16,45	0,27
66	–«–	MG	4,3	0,21	0,33	0,23	0,11	14,0	0,41
67	Жилище Сокола	DT**	9,1	0,72	0,40	0,19	0,16	7,1	0,33
68	–«–	DT**	10,6	0,74	0,85	0,27	0,26	11,4	0,24
69	–«–	DT**	9,1	0,63	0,51	0,21	0,21	8,5	0,29

Примечание. LL – *Lagurus lagurus*, DT – *Dicrostonyx torquatus* (* – остатки копытных леммингов с о. Врангеля относятся к виду *D. vinogradovi*; ** – остатки копытных леммингов из местонахождения Жилище Сокола относятся к виду *D. guillemi*), MG – *Microtus gregalis*, MO – *Microtus oeconomus*, MA – *Microtus ex gr. arvalis-agrestis*, Mag – *Microtus agrestis*, RUF – *Clethrionomys rufocanus*, CL – *Clethrionomys ex gr. rutilus-glareolus*, LS – *Lemmus sibiricus*, ML – *Lemmini gen.*, Msch – *Myopus schisticolor*.

пещера, Грот Сухореченский. Выраженная связь между значениями потерь массы в диапазоне С и возрастом остатков, видимо, отсутствует. Нерегулярный характер носят и потери адсорбционной (и, по-видимому, структурной воды) в разных ископаемых остатках. Это вполне объяснимо, так как процессы гидратации-дегидратации проб в процессе фоссилизации достаточно индивидуальны, а после эксгумации проб их трудно проконтролировать, особенно в экспедиционных условиях.

Содержание органической компоненты менее подвержено подобному влиянию, поэтому в дальнейшем основное внимание уделено анализу именно этой составляющей. Первичный анализ численных данных, приведенных в табл. 2.1 и 2.3, целесообразно проводить, используя предложенную нами диаграмму, связывающую суммарное содержание органики и долю ее высокотемпературной компоненты, – отношение В₂/В (рис. 2.5). Из диаграммы видно, что общее содержание в исследованных

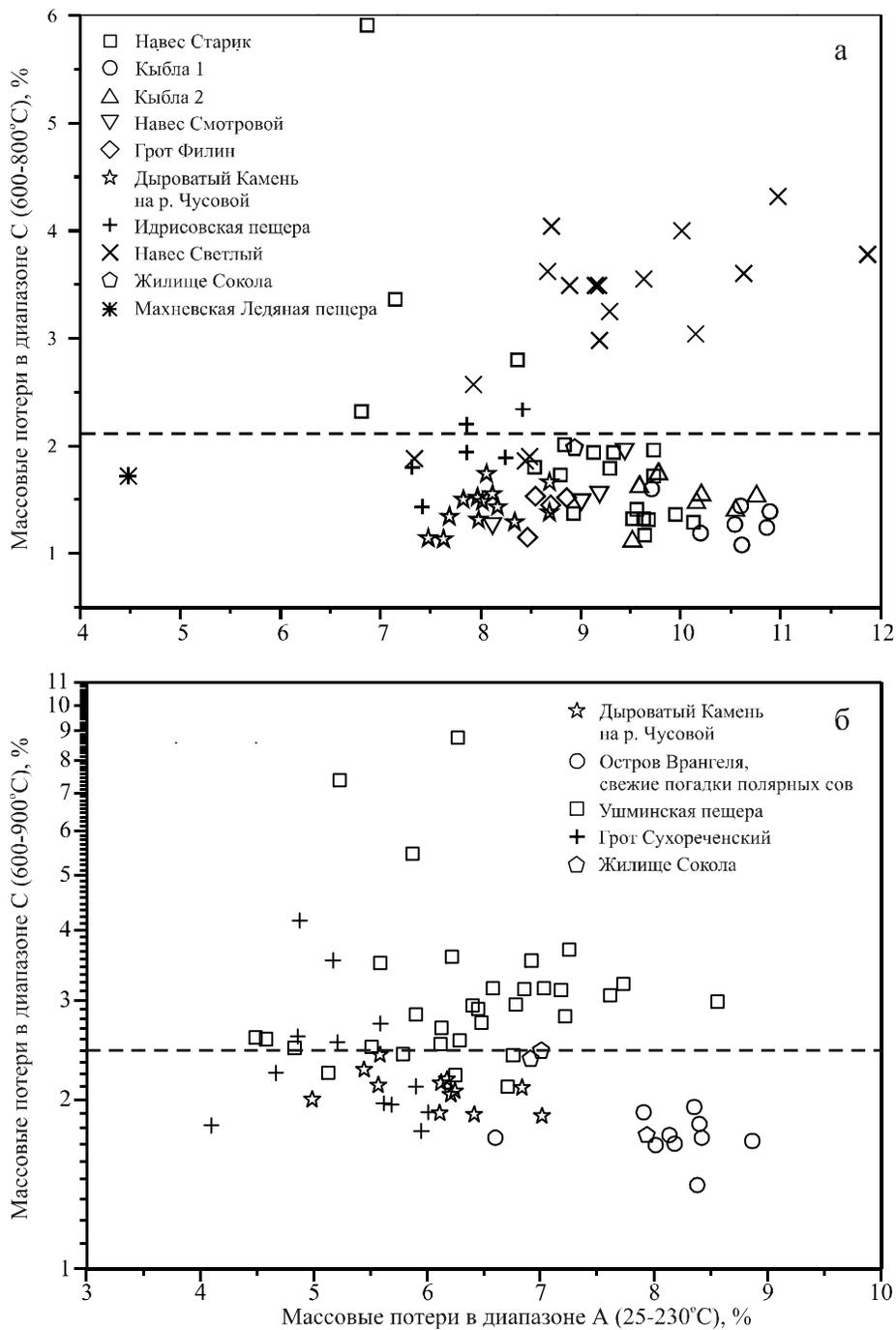


Рис. 2.4. Потери массы костных фрагментов (а) и щёных зубов разных видов полевок (б) в температурных диапазонах А и С

костных остатках варьирует от 9 до 26%, в зубах — от 6,5 до 18%; при этом доля высокотемпературной органической фракции может быть как высокой (0,4–0,5), так и средней (0,3–0,4) или низкой (0,2–0,3). Для части проб, в том числе полученных из близких по возрасту к современности местонахождений Грот Филин и Кыбла 1, а также скопления из местонахождения Дыроватый Камень на р. Чусовой (возраст которого по радиоуглероду око-

ло 13 тыс. лет), прослеживается некоторый единый тренд скоррелированного с возрастом уменьшения общего содержания органики и доли ее высокотемпературной фракции. Однако темпы и характер разрушения органики в процессе диагенеза сильно различаются в зависимости от тафономических условий, кроме того, они специфичны для разных скоплений костных остатков. В разделе 2.4 рассмотрены вариации свойств органической

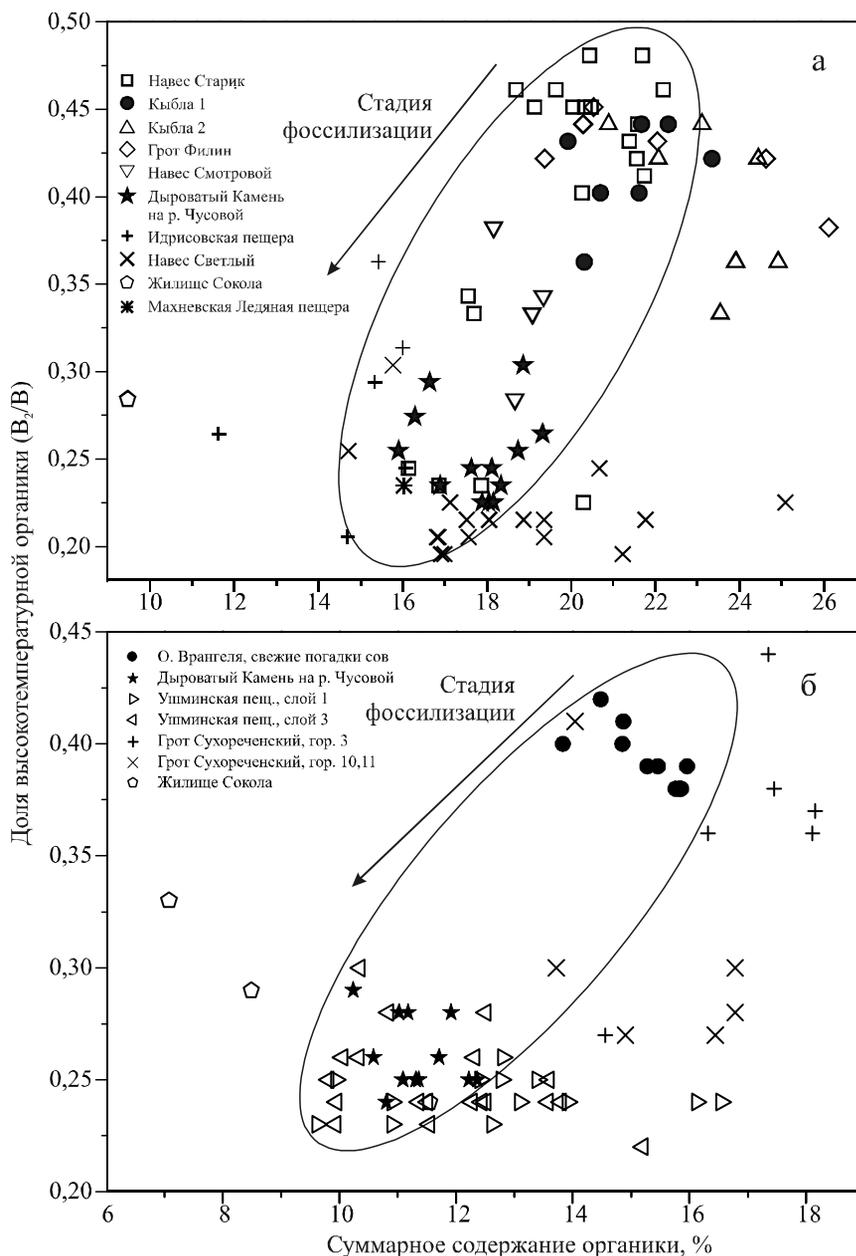


Рис. 2.5. Суммарное содержание органики и доли ее высокотемпературной компоненты V_2/V в костных фрагментах (а) грызунов и щёчных зубов разных видов полевок (б)

составляющей в ископаемых остатках из различных местонахождений.

2.4. Особенности органической составляющей в ископаемых остатках из различных местонахождений

Кыбла 1 и Кыбла 2. Местонахождения содержат остатки грызунов погадочного происхождения возрастом от нескольких до нескольких десятков (возможно, сотен) лет.

Верхние и нижние горизонты местонахождения Кыбла 2 несколько различаются по окраске содержащихся в них костей и соотношению остатков разных видов грызунов. Исследованы челюсти водяных полевок (*Arvicola terrestris*) из разных горизонтов отложений (см. табл. 2.1). В пробах из местонахождения Кыбла 1 и поверхностных сборов (слой 1) местонахождения Кыбла 2 содержание органики близко и составляет 19,9–23,3% (рис. 2.6), коэффициент вариации для объединенной выборки челюстей из этих слоев равен 5,3%. Для челюстей из слоя 3 местонахождения

Кыбла 2 отмечено некоторое увеличение содержания органики — 23,6–24,9%, коэффициент вариации 2,5%. Попарное сравнение выборок из разных горизонтов по t -критерию Стьюдента подтверждает достоверность этих различий: $p=0,0003$.

Для остатков из поверхностных горизонтов характерны высокие значения отношения $V_2/V=0,36-0,44$ (в среднем 0,42); для трех из четырех изученных челюстей из горизонта 5 местонахождения Кыбла 2 значения несколько ниже (0,32–0,38), чем для челюстей из поверхностных горизонтов (см. рис. 2.6).

Таким образом, однотипные фрагменты челюстей одного вида грызунов из поверхностных горизонтов двух близко расположенных местонахождений орнитогенного происхождения демонстрируют высокую степень сходства по содержанию и характеру сохранившейся органической компоненты.

На примере местонахождения Кыбла 2 показано, что при захоронении костных остатков в почвенном горизонте может происходить некоторое накопление органики костной тканью за счет низкотемпературной фракции. При этом ее суммарное содержание в таких костях оказывается выше, чем в аналогичных костных фрагментах из свежих погадок.

Грот Филин. Костные остатки грызунов в этом местонахождении накапливались в течение нескольких десятилетий, их максимальный возраст вряд ли больше 100 лет. Исследованы четыре челюсти водяных полевок и одна челюсть ондатры (*Ondatra zibethicus*). Для оценки однородности-неоднородности свойств внутри одного костного фрагмента нами были проанализированы шесть различных участков челюсти ондатры: два — из диастемальной части, два — из альвеолярной части и по одному фрагменту венечного и сочленовного отростков. Установлено, что содержание органики в разных фрагментах челюсти ондатры заметно различалось: в диастемальной части — 24,6–26,1%, в альвеолярной — 19,4–20%, а в отростках — 20,8–21,7%. Таким образом, коэффициент вариации содержания органики в разных частях одной челюсти составил 12,2%. Различается и доля высокотемпературной органики: в альвеолярной части отношение V_2/V равно 0,39–0,38, в диастемальной — 0,42–0,38 и в отростках — 0,42–0,41. Подобные различия внутри одной челюсти вполне понятны — они отражают как неоднородность исходной (прижизненной) структуры костной ткани в разных частях челюсти, так и различие процессов деградации органической

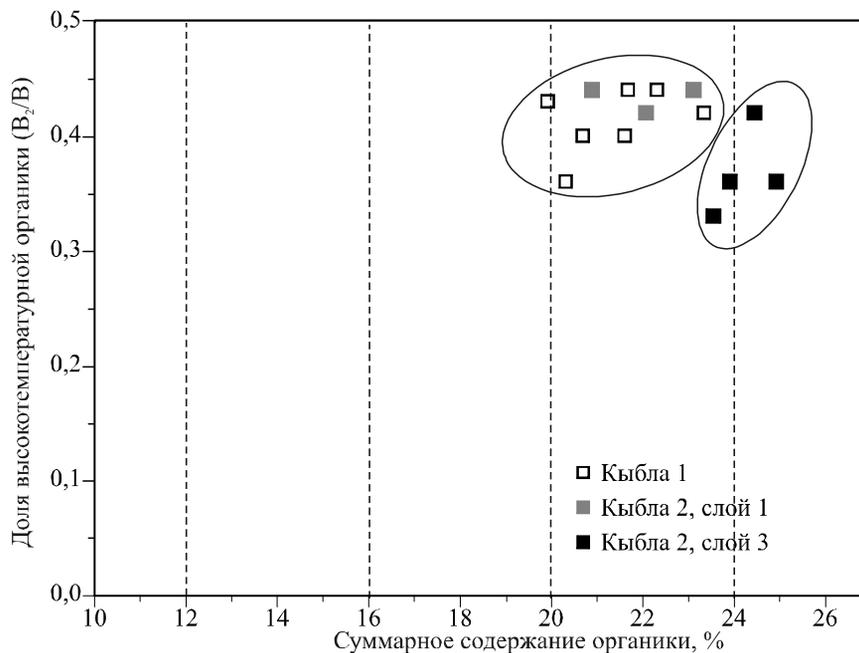


Рис.2.6. Суммарное содержание органики и доля ее высокотемпературной формы V_2/V в костных фрагментах нижних челюстей водяных полевок из местонахождений Кыбла 1 и Кыбла 2

составляющей кости на начальной стадии фоссилизации, включая и этап пребывания остатков на поверхности.

В челюстях водяных полевок (их диастемальных частях) содержание органики составило 19,4–22% (коэффициент вариации — 5,4%), при значительной доле ее высокотемпературной части — $V_2/V = 0,35–0,45$ (рис. 2.7).

Сравнение по t -критерию Стьюдента показало достоверность различий ($p=0,007$) по содержанию органики в диастемальных фрагментах челюстей водяных полевок и ондатры из Грота Филин. В то же время при сравнении данных о содержании органики в челюстях водяных полевок из Грота Филин и сходных по возрасту и тафономической природе верхних горизонтов местонахождений Кыбла 1 и Кыбла 2 достоверных различий не выявлено. Возможно, подобные различия по содержанию органики в челюстях ондатры и водяных полевок объясняются различиями в структуре костной ткани, связанными с размерами животного. Ондатра принадлежит к иному размерному классу, чем все остальные грызуны, костные остатки которых использованы в данной работе. Для изученных нами местонахождений, синхронность остатков в которых не вызывает сомнений, значимых различий по

термическим характеристикам однотипных фрагментов между челюстями разных видов внутри одного размерного класса (мышевидные грызуны) не выявлено.

Навес Смотровой — многослойное местонахождение голоценового возраста. Исследованы образцы из горизонта 1 (три челюсти серых полевок *Microtus* sp. и одна челюсть водяной полевки) и горизонта 7 (две челюсти водяных полевок). Изученные челюсти мало различаются по своим термическим свойствам: содержание органики составляет 18,2–19,3% (коэффициент вариации всего 2,2%), доля ее высокотемпературной фракции — от 0,25 до 0,4 (см. рис. 2.7). Достоверные различия в содержании органики отсутствуют как между горизонтами, так и между видами.

Навес Старик относится к группе многослойных местонахождений, в разных слоях которого содержатся остатки как голоценового, так и позднплейстоценового возраста. Исследованы образцы челюстей разных видов полевок из горизонтов 1, 3, 5, 11, 18, 20 и 21 (см. табл. 2.1). Содержание органики в челюстях разных видов из гор. 1 варьирует незначительно (от 20,4 до 21,7%); в челюстях водяных полевок (*Arvicola terrestris*) из гор. 3 органики было 20,0–20,3%; в челюстях водяных полевок

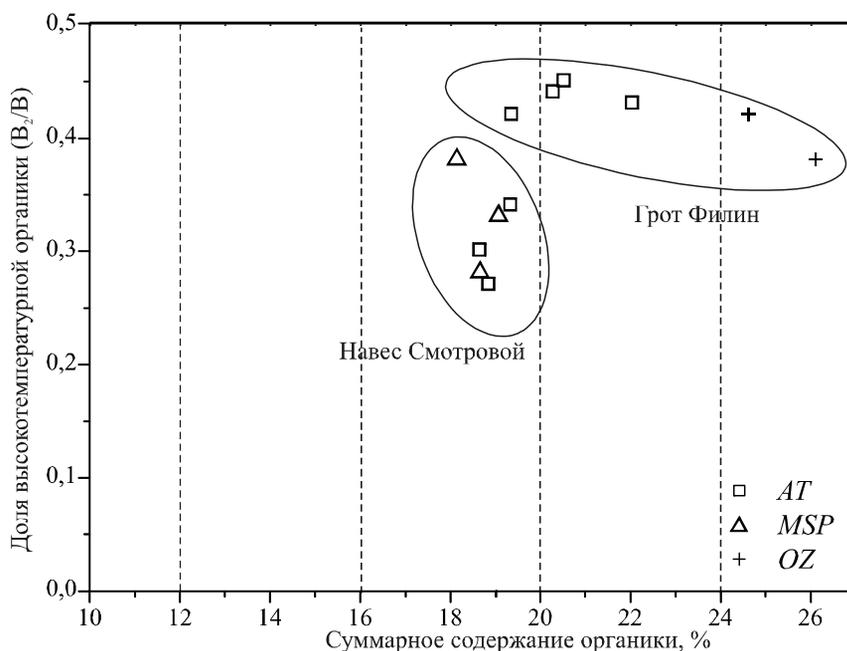


Рис. 2.7. Суммарное содержание органики и доля ее высокотемпературной формы V_2/V в костных фрагментах диастем нижних челюстей грызунов из местонахождений Грот Филин и Навес Смотровой. OZ — *Ondatra zibethicus*, AT — *Arvicola terrestris*, MSP — *Microtus* sp.

из гор. 5 — 18,7–19,6%; в челюстях лесных полевок (*Clethrionomys* sp.) из того же горизонта ее доля была 20,3–21,7%; в челюсти водяной полевки из гор. 11 содержание органики максимально — около 21,8%, а из гор. 18 оно заметно меньше — 17,5–17,7%; минимальное содержание органики (16,1%) отмечено в челюсти копытного лемминга (*Dicrostonyx torquatus*) из гор. 20 (рис. 2.8.). Содержание органики в челюстях 3 видов полевок из гор. 21 заметно различалось: в челюстях водяной полевки и узкочерепной полевки (*Microtus gregalis*) оно составляло 16,9 и 17,9% соответственно, т.е. было близко таковому для челюстей из гор. 18, а в челюсти полевки-экономки (*Microtus oeconomus*) оказалось выше — 20,3%. Необходимо отметить, что лишь для челюстей из гор. 20 и 21 отмечены значительные потери массы в диапазоне С. Доля высокотемпературной органики максимальна в челюстях из верхних горизонтов отложений и минимальна в гор. 20,21.

По результатам однофакторного дисперсионного анализа (рис. 2.9) установлены статистически значимые различия между средними значениями суммарного содержания органики ($F_{(6,17)}=7,0; p=0,0007$) и долей ее

высокотемпературной фракции ($F_{(6,13)}=47,3; p<<0,0001$) в челюстях из разных горизонтов отложений.

Большая часть изученных челюстей принадлежала водяным полевымкам. Показано, что форма кривых ДТА, положение и соотношение их экзопиков различались для челюстей этого вида из разных горизонтов. На кривых ДТА водяных полевок фиксируется два экзопика, первый из которых ниже по амплитуде для челюстей из гор. 1, 3, 5 и 11 (рис. 2.10, кривые 1–5); напротив, для челюстей из гор. 18 (кривые 6–7) и особенно гор. 21 (кривая 8) он несколько выше второго. Первый экзопик соответствовал температуре около 370°C для всех изученных челюстей водяных полевок, кроме челюсти из гор. 21, у которой он отмечен при температуре около 350°C. Положение второго пика было более изменчивым (390–455°C).

Дыроватый Камень на р. Чусовой является примером местонахождения, содержащего практически синхронные друг другу костные остатки позднеплейстоценового возраста (около 13 тыс. лет). Исследованы 12 челюстей разных видов грызунов и пищухи (*Ochotona* sp.) (см. табл. 2.1.); значимых различий по

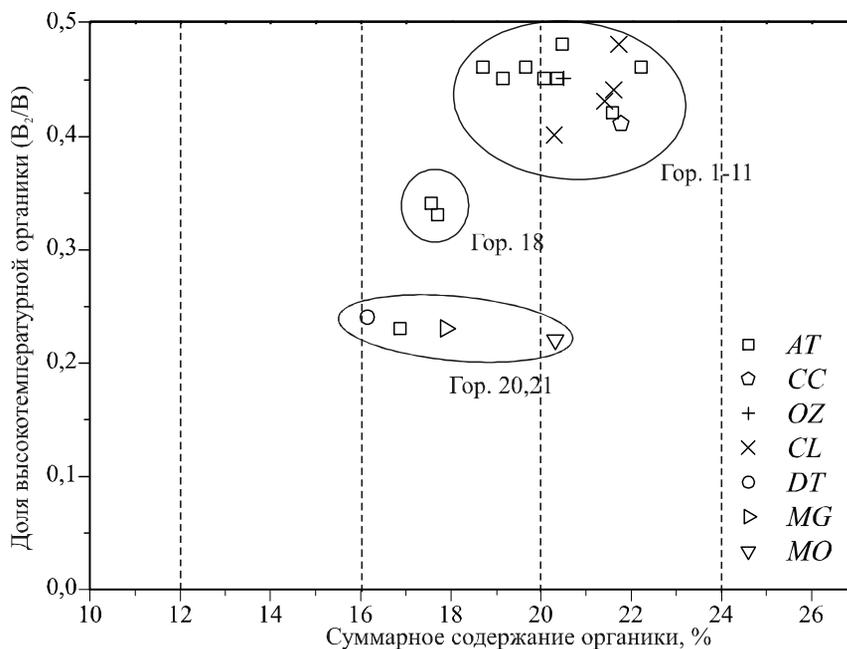


Рис. 2.8. Суммарное содержание органики и доля ее высокотемпературной формы V_2/V в костных фрагментах нижних челюстей грызунов из местонахождения Навес Старик .

OZ — *Ondatra zibethicus*, AT — *Arvicola terrestris*, DT — *Dicrostonyx torquatus*, MG — *Microtus gregalis*, MO — *Microtus oeconomus*, CL — *Clethrionomys* sp., CC — *Cricetus cricetus*

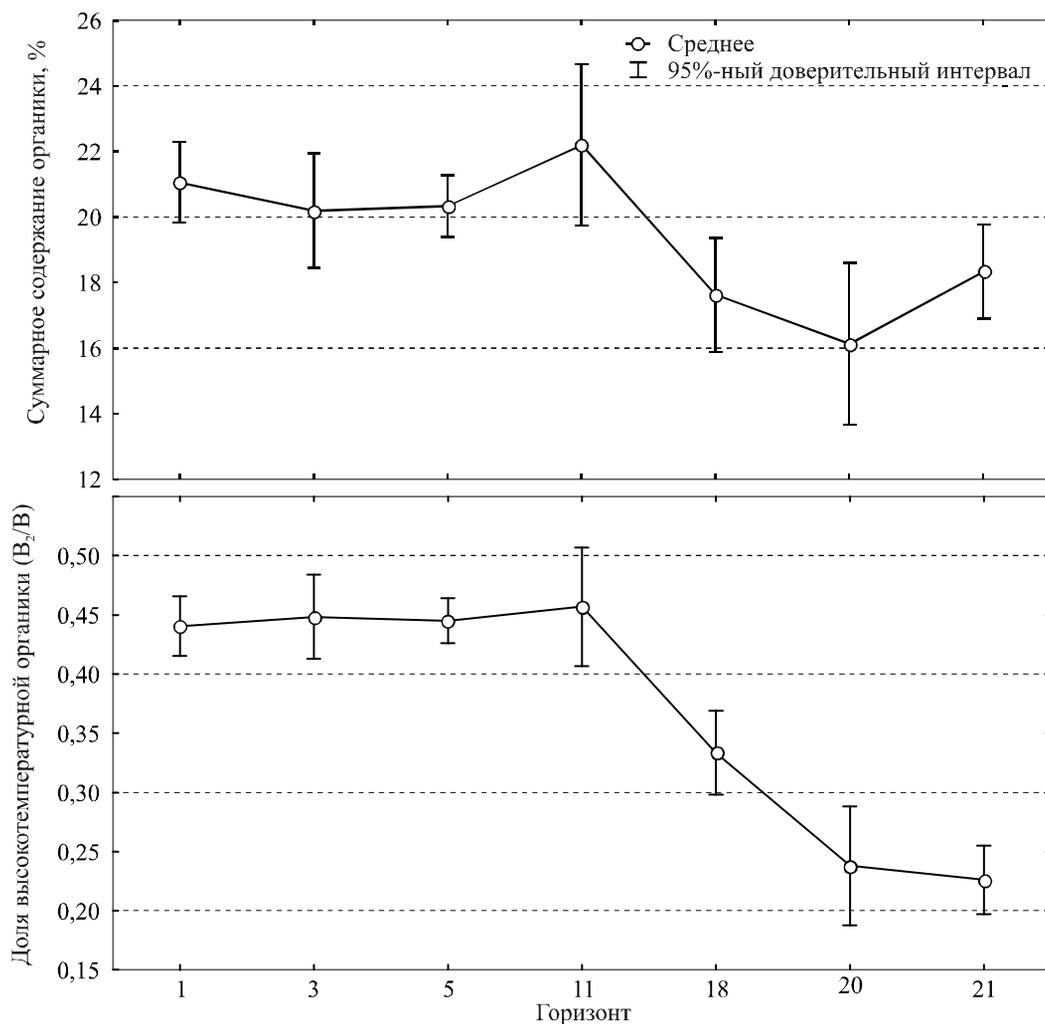


Рис. 2.9. Изменение суммарного содержания органики и доли ее высокотемпературной компоненты с ростом горизонта отложений местонахождения Навес Старик.

содержанию воды и органической фракции между челюстями разных видов не выявлено; содержание органики в них составило от 15,9 до 19,3% (коэффициент вариации 5,7%). Для всех проб характерно относительно низкое содержание фракции высокотемпературной органики — $V_2/V=0,22-0,3$ (рис. 2.11).

Для одной челюсти копытного лемминга были проанализированы разные фрагменты: диастемальная и альвеолярная части, венечный и сочленовный отростки. Содержание органики в них составило 18,26%, 19,23%, 19,66% и 18,87% соответственно, показатель V_2/V для диастемальной части — 0,30, для альвеолярной — 0,29, для венечного отростка — 0,36, для сочленовного — 0,25. Таким образом, различия термических характеристик внутри одной челюсти сопоставимы с различиями

между однотипными фрагментами челюстей разных видов из одного местонахождения. Тем не менее, поскольку для венечного отростка и альвеолярной части челюсти получены несколько завышенные показатели содержания органики по сравнению с диастемальными фрагментами челюстей, использование разнотипных элементов скелета для определения относительного возраста костных остатков из одного местонахождения нежелательно.

Идрисовская пещера. В этой пещере костные остатки накапливались в результате деятельности четвероногих хищников в позднем плейстоцене, при этом различия в возрасте костных остатков из одного горизонта достигают 10 тыс. лет. Исследованы нижние челюсти разных видов грызунов, а для челюсти пищухи, имеющей пятнистую окраску, были

проанализированы два различных костных фрагмента (см. табл. 2.1). Установлено, что показатели содержания органики в большей части изученных образцов близки и составляют от 14,7 до 16,1% (коэффициент вариации всего 3,5%) (рис. 2.12.); только для челюсти экономки доля органической компоненты оказалась аномально низкой (11,6%). Значения показателя V_2/V варьировали в довольно широких пределах (от 0,2 до 0,39).

Махневская Ледяная пещера. Это местонахождение содержит костные остатки, предположительно относящиеся к микулинскому межледниковью или (и) раннему Валдаю, при этом не исключено присутствие остатков, имеющих голоценовый возраст. Исследована одна нижняя челюсть водяной полевки. Содержание органики в ней оказалось минимальным среди всех изученных челюстей этого вида — 16%, низкой оказалась и доля высокотемпературной компоненты — 0,23 (см. рис. 2.12).

Жилище Сокола. Отложения из этой пещеры датируются серединой или первой половиной позднего плейстоцена. Степень синхронности костных остатков из этого местонахождения нуждается в изучении, поскольку их возраст находится на пределе или за пределами возможностей радиоуглеродного метода.

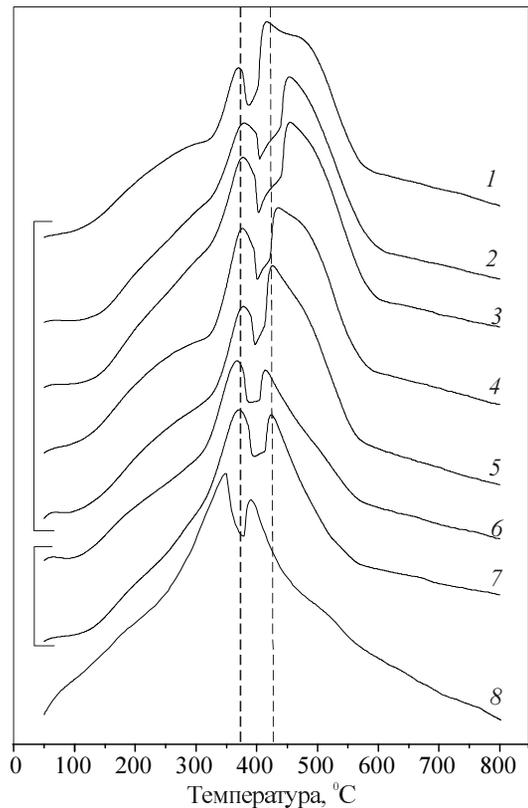


Рис. 2.10. Типичные кривые ДТА для костных фрагментов челюстей *Arvicola terrestris* из разных горизонтов местонахождения Навес Старик. Пунктиром обозначены средние температуры первого (370°C) и второго (420°C) экзотиков ДТА

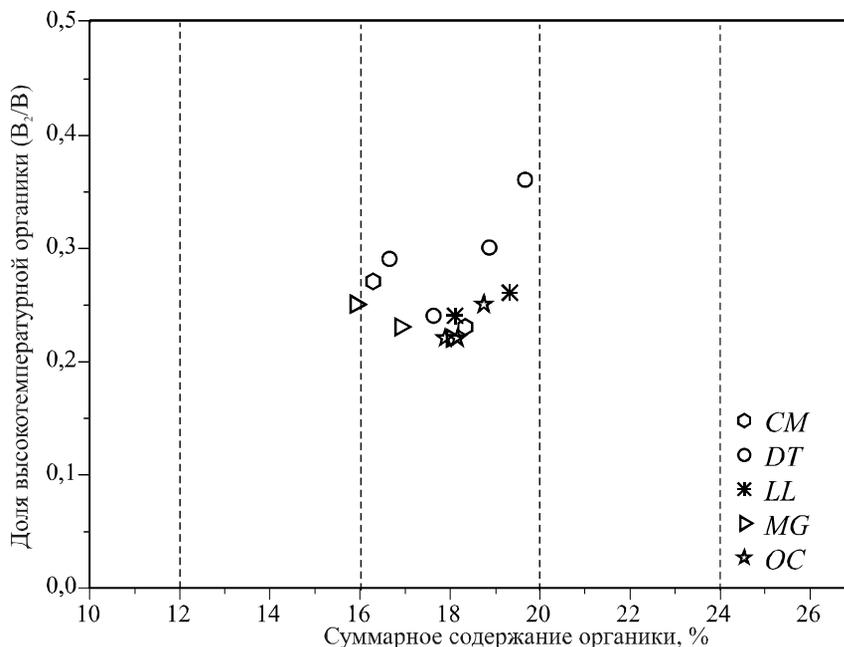


Рис. 2.11. Суммарное содержание органики и доля ее высокотемпературной фракции V_2/V в костных фрагментах нижних челюстей грызунов из местонахождения Дыроватый Камень на реке Чусовой. CM — *Cricetulus migratorius*, DT — *Dicrostonyx torquatus*, LL — *Lagurus lagurus*, MG — *Microtus gregalis*, OC — *Ochotona sp.*

Исследована одна нижняя челюсть копытного лемминга (*Dicrostonyx gulielmi*). Для нее показано минимальное суммарное содержание органики среди всех изученных костных фрагментов четвертичного возраста — всего 9,5%, доля высокотемпературной органики — 0,28 (см. рис. 2.12).

Для сравнения с более древними костными остатками был проанализирован фрагмент челюсти ископаемого эоплейстоценового грызуна *Allophajomys pliocaenicus* из аллювиального местонахождения **Скородум** на р. Иртыш; в нем суммарное содержание органики составило всего 6,4%.

Навес Светлый. Исследованы нижние челюсти разных видов грызунов из горизонтов 5 (слой 2), 14 и 16 (слой 5) (см. табл. 2.1). Судя по стратиграфическому положению, слой 2, скорее всего, сформировался не ранее середины голоцена, однако массовое присутствие в нем видов, типичных для позднего плейстоцена, заставило предполагать, что значительная часть костного материала в нем переотложена и попала сюда из нижележащих отложений. Слой 5 датируется позднеледни-

ковьем, для него характерен типичный для этого периода состав фауны.

На кривых ДТА (рис. 2.13, а) всех челюстей из Навеса Светлый фиксируются два экзопика, первый из которых (при температуре около 345°C) значительно выше второго по амплитуде; для большинства исследованных челюстей характерны заметные потери массы в диапазоне С и выражены соответствующие пики на ДТГ (рис. 2.13, б). Эти потери, по видимому, связаны с термическим разложением вторичного кальцита. По этим потерям мы оценили содержание минерала в пробе (в тех случаях, когда его доля была значительна, расчет органической компоненты проведен с соответствующей поправкой).

Установлено, что для челюстей разных видов грызунов из этого местонахождения наблюдается самый высокий среди всех изученных местонахождений разброс значений содержания как адсорбированной воды (7,3–11,9%), так и органики (14,7–25,1%). Максимальный разброс значений характерен для слоя 2 (гор. 5), коэффициент вариации значений содержания органики здесь составил

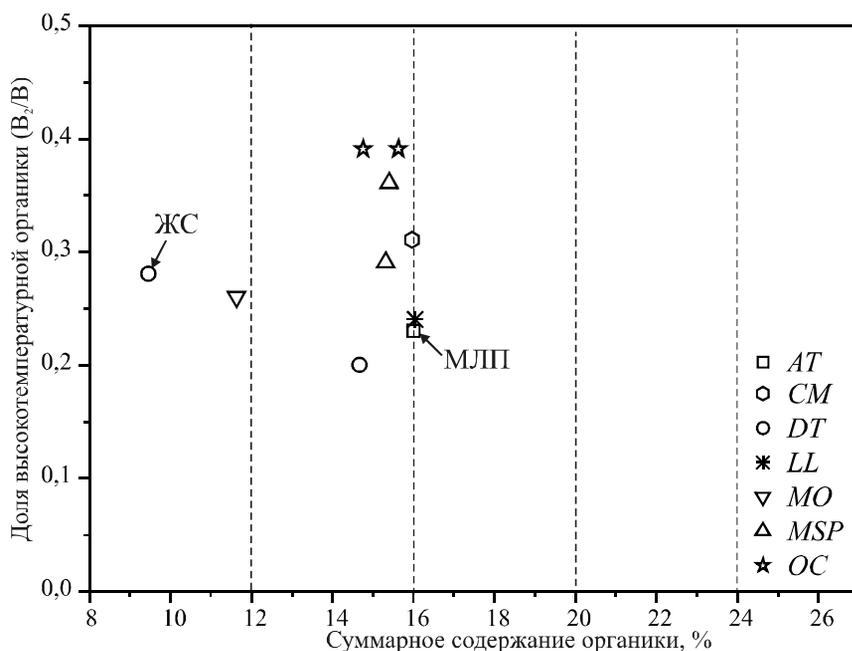


Рис. 2.12. Суммарное содержание органики и доля ее высокотемпературной формы V_2/V в костных фрагментах нижних челюстей грызунов из местонахождений Идрисовская пещера, Жилище Сокола (ЖС) и Махневская Ледяная пещера (МЛП).

AT — *Arvicola terrestris*, CM — *Cricetulus migratorius*, DT — *Dicrostonyx torquatus* (Остатки копытных леммингов из местонахождения Жилище Сокола относятся к виду *D. gulielmi*), LL — *Lagurus lagurus*, MO — *Microtus oeconomus*, MSP — *M. sp.*, OC — *Ochotona sp.*

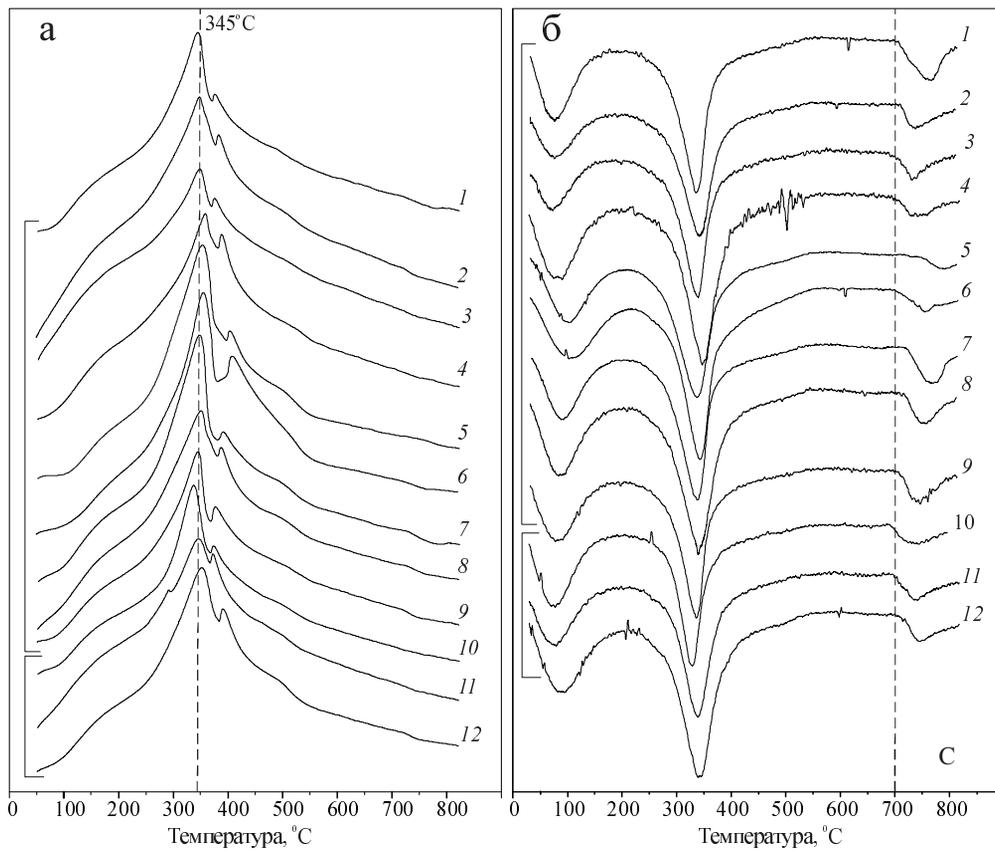


Рис. 2.13. Типичные кривые ДТА (а) и ДТГ (б) костных фрагментов челюстей разных видов полевок из слоя 2 (кривые 1–9) и слоя 5 (кривые 10–12) местонахождения Навес Светлый. 1 – *Cricetulus migratorius*; 2, 3 – *Clethrionomys sp.*; 3, 8 – *Microtus oeconomus*; 4, 5 – *Arvicola terrestris*; 6 – *Eolagurus luteus*; 7, 9, 12 – *Dicrostonyx torquatus*; 10, 11 – *Lagurus lagurus*.

15,2%; для челюстей именно из этого слоя отмечены как максимальные, так и минимальные величины содержания органики. Между челюстями одного вида наибольшие (от 14,7 до 21,8%) различия по содержанию органики получены для лесных полевок (рис. 2.14). Важно отметить, что между изученными челюстями видов плейстоценового комплекса: копытного лемминга (*Dicrostonyx torquatus*), степной (*Lagurus lagurus*) и желтой (*Eolagurus luteus*) пеструшек, узкочерепной полевки (*Microtus gregalis*), серого хомячка (*Cricetulus migratorius*), из слоев 2 (гор.5) и 5 (гор. 14–16), максимальные различия по содержанию органики составили всего 3,6% (15,8–19,4%). Доля высокотемпературной части органики (параметр V_2/V) мало различается у разных челюстей и составляет 0,15–0,32 (рис. 2.14). Следует отметить, что для этого местонахождения максимальное значение параметра V_2/V обнаружено по челюсти копытного лемминга, в которой суммарная доля органики минимальна.

Сравнение уровней содержания органики в челюстях из гор. 5 и из гор. 14–16 по t -критерию Стьюдента не показало достоверных различий. Если же разделить все изученные образцы на 2 группы по признаку принадлежности видов к таежному (АТ, СЛ, МО) и тундростепному (СМ, ЛЛ, ЕЛ, ДТ, МГ) комплексам, то обнаруживаются достоверные различия ($p=0,004$) по содержанию органики между этими группами (рис. 2.15).

Таким образом, для слоя 2 местонахождения Навес Светлый высокая степень различий по содержанию органики между изученными челюстями грызунов разных видов подтверждает предположение о хронологической неоднородности костных остатков.

Кроме челюстей, нами были исследованы термические характеристики изолированных зубов разных видов полевок из ряда местонахождений (Дыроватый Камень на р.Чусовая, Ушминская пещера, Грот Сухореченский, Жилище Сокола), а также зубов М³ сибирского

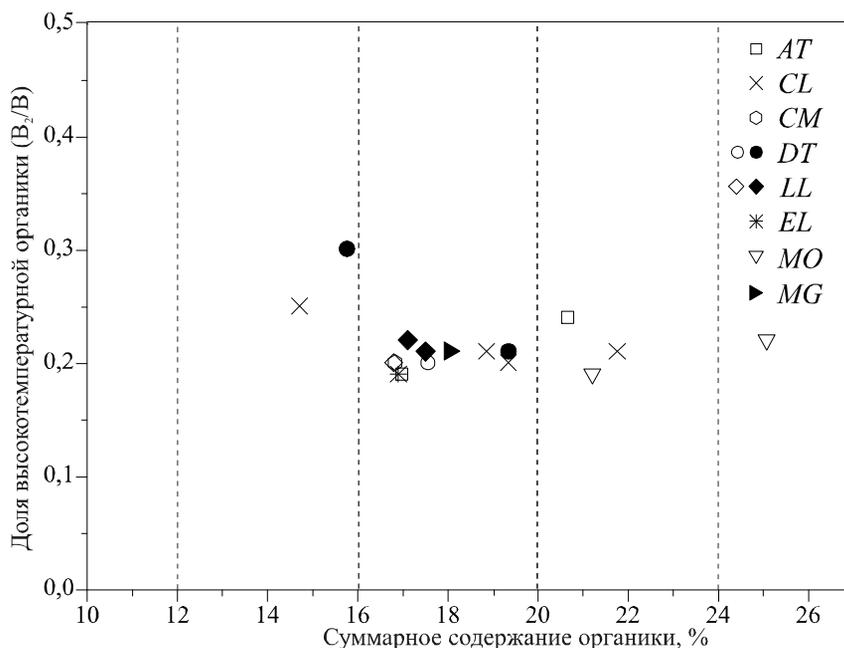


Рис. 2.14. Суммарное содержание органики и доля ее высокотемпературной формы B_2/V в костных фрагментах нижних челюстей грызунов из слоев 2 (гор. 5) и 5 (гор. 14–16) местонахождения Навес Светлый. Светлые знаки — образцы из слоя 2, черные знаки — образцы из слоя 5; AT — *Arvicola terrestris*, LL — *Lagurus lagurus*, EL — *Eolagurus luteus*, DT — *Dicrostonyx torquatus*, MG — *Microtus gregalis*, MO — *Microtus oeconomus*, CL — *Clethrionomys sp.*, CM — *Cricetulus migratorius*

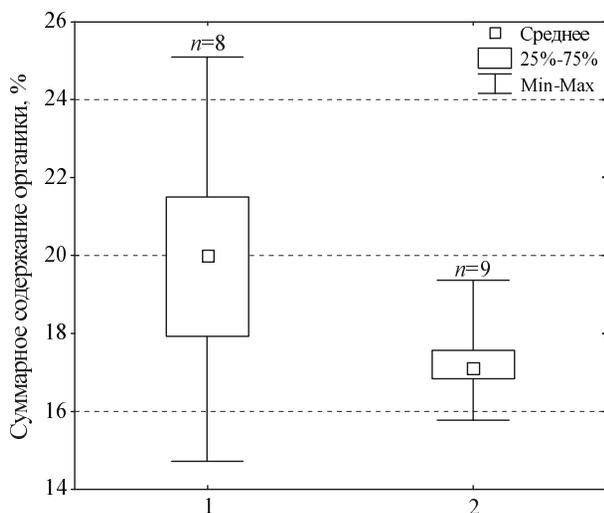


Рис. 2.15. Вариации суммарного содержания органики в челюстях видов таежного (1) и тундростепного (2) комплексов из местонахождения Навес Светлый

и копытного леммингов из современных погадок полярных сов с о-ва Врангеля. Все дериватограммы для зубов (M^3) сибирских леммингов из современных погадок сов практически идентичны и несколько отличаются от таковых, полученных для зубов, принадлежащих копытным леммингам: на всех кривых для

современных зубов характерно наличие двух экзопиков, первый из которых значительно выше второго по амплитуде. Для зубов копытных леммингов первый пик фиксируется при температуре $360 \pm 2^\circ\text{C}$, а сибирского лемминга — при $366 \pm 2^\circ\text{C}$. Положение второго пика менее постоянно, и различие разных зубов одного вида может достигать до 15°C ; положение этого пика у копытных леммингов соответствует температуре порядка 398°C , а у сибирского — около 420°C (рис. 2.16).

По содержанию органики зубы этих видов не различаются. В разных зубах эта величина колеблется от 13,8 до 16%; значения показателя B_2/V достоверно выше для зубов сибирского лемминга (0,39–0,42) по сравнению с копытным (0,38–0,39) (рис. 2.17).

Дыроватый Камень на р. Чусовой. Из местонахождения для анализа были отобраны пять зубов M^3 копытного лемминга, два зуба M^3 сибирского лемминга и пять зубов M_1 степной пеструшки. Содержание органики в зубах составляет 10,2–12,4% (рис. 2.16). В среднем в зубах копытных леммингов содержание органики (11,3–12,4%) было несколько выше, чем в зубах степной пеструшки (10,2–11,7%), зубы сибирского лемминга

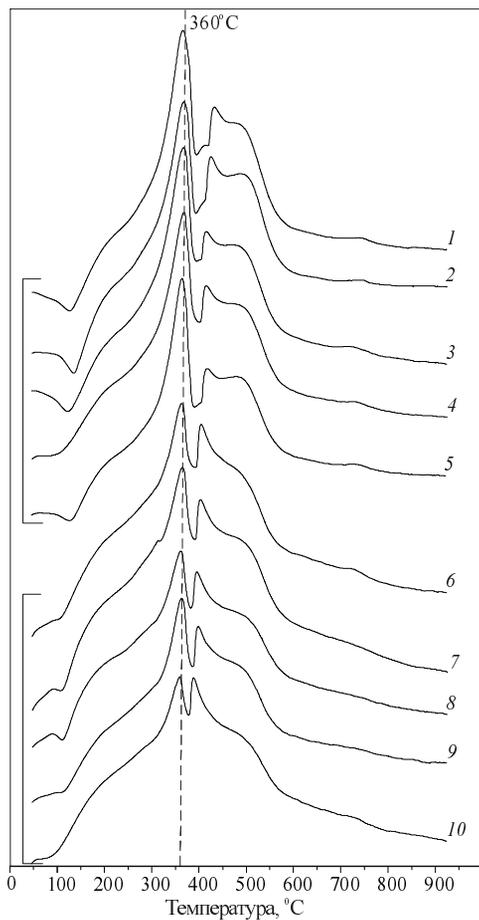


Рис. 2.16. Кривые ДТА зубов M^3 двух видов леммингов: *Lemmus sibiricus* (1–5) и *Dicrostonyx vinogradovi* (6–10), из свежих погадок полярных сов, собранных на о-ве Врангеля

по этому показателю занимают промежуточное положение (10,8–11,1%). Значения V_2/V мало различались для всех исследованных зубов и составили величину 0,23–0,3. Отчетливых различий по форме кривых ДТА между зубами разных видов не отмечено.

Видимо, в процессе фоссилизации межвидовые различия термических характеристик зубов в значительной мере нивелируются.

Ушминская пещера. Отложения из этой пещеры наряду с видами, характерными для среднего и позднего голоцена, включают виды позднелайстоценового комплекса, доля которых в нижних слоях выше. Открытым остается вопрос о синхронности остатков видов лесного комплекса и видов-«реликтов» сообществ открытых пространств позднего плейстоцена. Пещера в течение длительного времени посещалась и использовалась людьми, о чем свидетельствуют археологические находки

разных эпох, и это могло привести к перемешиванию разновозрастных отложений. Изучены остатки разных видов полевок из слоев 1 и 3. Следует отметить, что для многих образцов из этого местонахождения были отмечены значительные потери массы в диапазоне С. По этим потерям мы попытались оценить содержание в пробах вторичного кальцита; в тех случаях, когда его доля была значительна, расчет органической компоненты проводили с соответствующей поправкой.

Показано, что по содержанию органической компоненты зубы значительно отличаются друг от друга как в слое 1, так и в слое 3 (рис. 2.18). По этому показателю можно условно выделить три группы образцов. Больше всего органики (15–16,7%) содержалось в зубах лесной полевки и лесного лемминга из слоя 1, а также в одном из лемминговых зубов из слоя 3 (видовая принадлежность зуба не определена, он мог принадлежать как сибирскому, так и лесному леммингу). Подобная величина этого показателя практически соответствует таковой в зубах из свежих погадок, однако доля высокотемпературной органики в зубах из Ушминской пещеры была значительно ниже (0,2–0,25). Во вторую группу (содержание органики 12–14%) вошла большая часть зубов лесных полевок, полевок-экономок, серых полевок из группы темных и обыкновенных, а также один зуб копытного лемминга и один зуб сибирского либо лесного лемминга. Большинство зубов представителей тундростепного позднелайстоценового комплекса (копытного лемминга, узкочерепной полевки) вошли в третью группу (содержание органики менее 11,5%).

Сравнение содержания органики в зубах из слоев 1 и 3 по t -критерию Стьюдента не показало достоверных различий. В случае разделения всех изученных образцов на 2 группы по признаку принадлежности видов к таежному (CL, MA, MO) и тундростепному (DT, MG) комплексам различия по содержанию органики между этими группами становятся достоверными ($p=0,005$). Таким образом, эти слои, вероятно, содержат смесь сильно разновозрастных остатков, среди которых, наряду с субфоссильными остатками представителей современного таежного комплекса, присутствуют древние остатки зверьков плейстоценовых тундростепных сообществ.

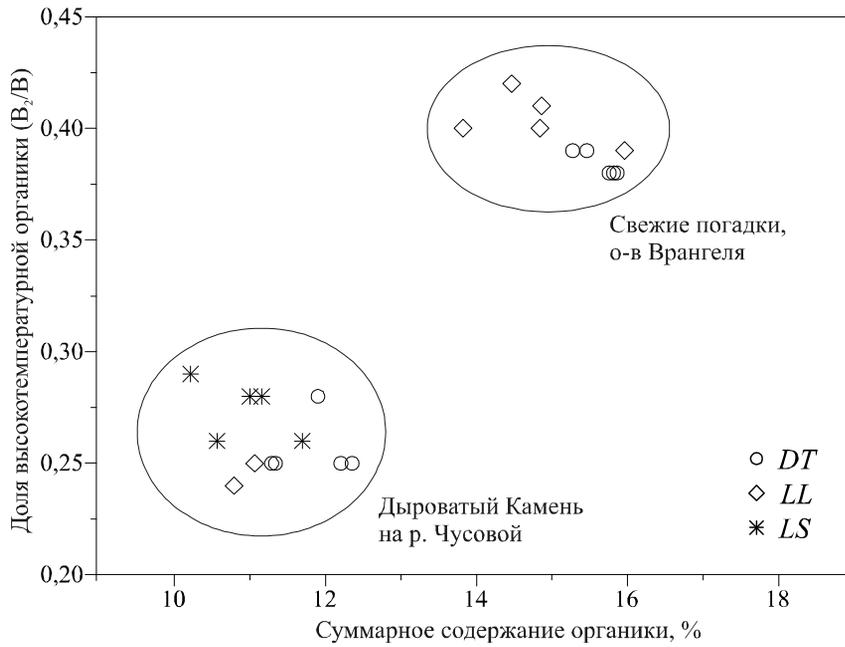


Рис. 2.17. Суммарное содержание органики и доля ее высокотемпературной формы V_2/V в щёчных зубах полевок из местонахождения Дыроватый Камень на р. Чусовой и свежих погадок полярных сов (о-в Врангеля). DT – *Dicrostonyx torquatus* из Дыроватого Камня на р. Чусовой, *D. vinogradovi* с о-ва Врангеля; LS – *Lemmus sibiricus*; LL – *Lagurus lagurus*

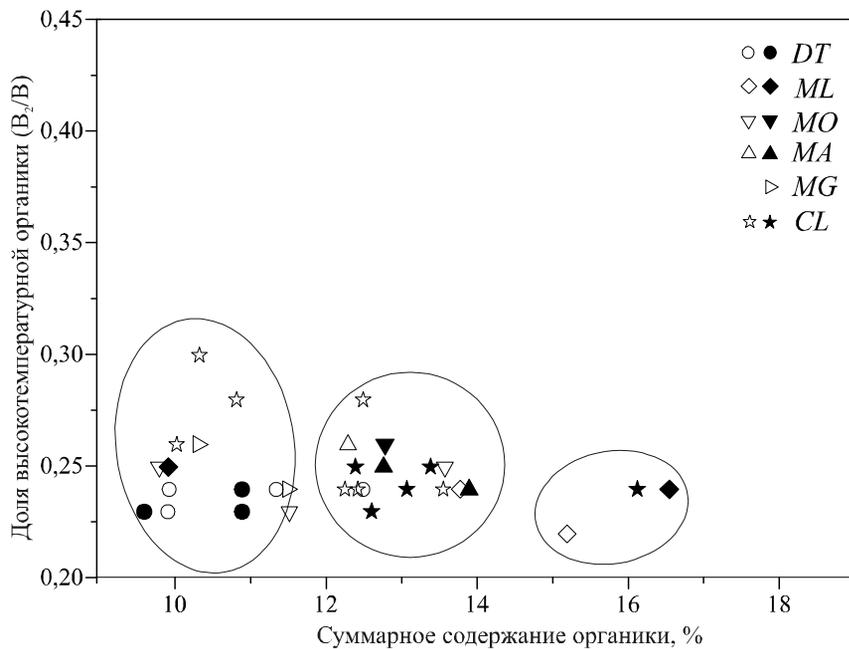


Рис. 2.18. Суммарное содержание органики и доля ее высокотемпературной формы V_2/V в щёчных зубах полевок из слоев 1 и 3 Ушминской пещеры. Черные знаки – образцы из слоя 1, белые – образцы из слоя 3; DT – *Dicrostonyx torquatus*, ML – *Lemmini gen*, MO – *Microtus oeconomus*, MA – *Microtus ex gr. arvalis-agrestis*, MG – *Microtus gregalis*, CL – *Clethrionomys sp.*

Жилище Сокола. Исследованы 3 зуба M^3 копытных леммингов с глубины 30–45 см участка Б/1–1. Для двух из них показаны ми-

нимальные содержания органики (7,1 и 8,5%) среди зубов из всех изученных местонахождений, в третьем зубе оно оказалось значитель-

но выше — 11,6% (рис. 2.19). Несмотря на малое количество исследованных образцов из этого местонахождения, можно говорить о его хронологической неоднородности.

Грот Сухореченский. Отложения в этом местонахождении накапливались последовательно, но неравномерно, начиная с I тыс. до н.э. Для грота описаны находки остатков узкочерепных полевок и степных пищух, которые в настоящее время не обитают на территории Красноуфимской лесостепи. Три щёчных зуба узкочерепных полевок из гор. 3 (возраст по радиоуглероду 612 ± 135 лет) считаются одними из наиболее поздних находок вида на территории Среднего Урала. Они позволили предположить, что в Красноуфимской лесостепи этот вид обитал по крайней мере до XV в., т.е. он исчез с этой территории уже в историческое время. В данную работу были включены первые нижние моляры (M_1) разных видов серых полевок: из гор. 3 — пять зубов *Microtus ex.gr. arvalis-agrestis* и один зуб *Microtus gregalis*; из гор. 10 — два зуба *Microtus ex.gr. arvalis-agrestis* и один зуб *M. gregalis*; из гор. 11 — один зуб *Microtus ex.gr. arvalis-agrestis* и два зуба *M. gregalis*. Эти зубы более 15 лет

были выставлены на стеклах, покрытых пластилином, и за это время пропитались содержащимися в нем органическими веществами. Поэтому для них показано завышенное содержание органики (по сравнению с исследованными зубами из других местонахождений). Тем не менее, при сопоставлении изученной серии зубов друг с другом выяснилось, что зуб узкочерепной полевки из гор. 3 (отмечен на рис. 2.19 стрелкой) явно соответствует иной стадии фоссилизации, чем остальные изученные образцы из этого горизонта (принадлежащие обыкновенным полевам). Характеристики этого зуба близки к таковым для зубов обыкновенных и узкочерепных полевок из горизонтов 10 и 11, датированных концом среднего голоцена.

* * *

Полученные экспериментальные данные показали, что костные остатки из разных пещерных местонахождений близкого возраста характеризуются сходными показателями содержания органики. Это позволило выделить несколько групп костных остатков по

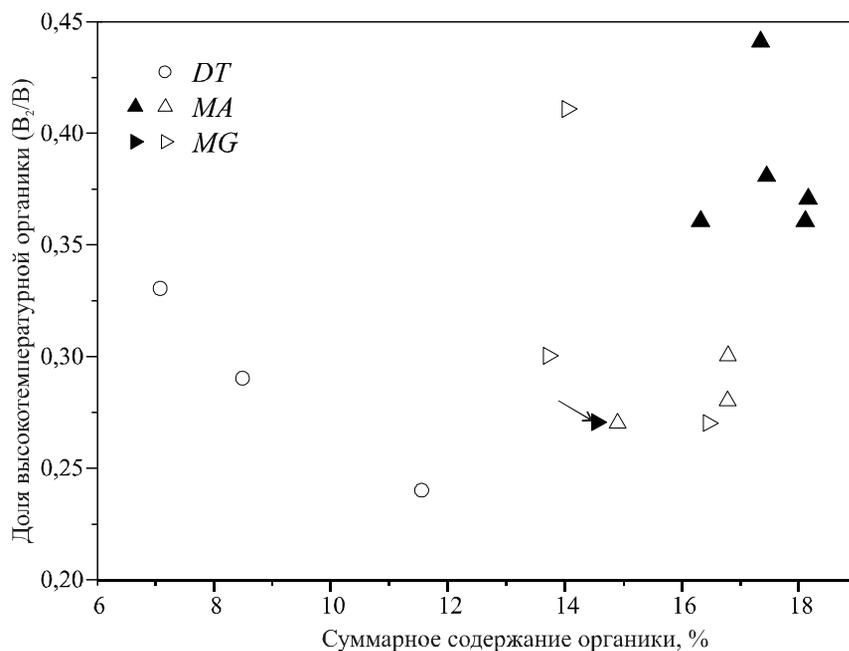


Рис. 2.19. Суммарное содержание органики и доля ее высокотемпературной формы V_2/V в щёчных зубах серых полевок из разных слоев Грота Сухореченского и копытных леммингов из пещеры Жилище Сокола. Черные знаки — образцы из гор. 3 Грота Сухореченского, белые — образцы из гор. 10, 11 Грота Сухореченского и из пещеры Жилище Сокола; DT — *Dicrostonyx gulielmi*, MA — *Microtus ex gr. arvalis-agrestis*, MG — *Microtus gregalis*

признаку сходства термических характеристик (рис. 2.20). Причем при выделении групп нами использованы только данные по местонахождениям, для которых исключена или мала вероятность смешения резко разновозрастных остатков в одном слое отложений.

1. Кости из поверхностных отложений карстовых полостей, датированных поздним голоценом, содержат 19–23% (в среднем 21%) органических веществ, доля высокотемпературной фракции (показатель V_2/V) для них составляет 0,36–0,49 (в среднем 0,43)

Между остатками из свежих орнитогенных скоплений, возраст которых составляет всего несколько лет, и отложений, которые накапливались в течение нескольких десятков лет, различий по термическим характеристикам не установлено.

Высокие значения показателя V_2/V характерны только для относительно свежих образцов (не более нескольких десятков–сотен лет). Это означает, что на начальных стадиях фоссиллизации разрушение органики идет быстро и неравномерно: чтобы содержание органики уменьшилось на 2–4%, может понадобиться от года до нескольких сотен лет. Для этого этапа характерна потеря органики в основном за счет высокотемпературной фракции.

На материале из погадок полярных сов с о-ва Врангеля показано, что щёчные зубы полевок в свежих орнитогенных скоплениях содержат от 13,8 до 16% органики ($V_2/V = 0,38–0,42$). Различий между показателями суммарного содержания органики в щечных зубах разных видов не отмечено. При этом кривые ДТА современных щёчных зубов полевок могут обладать определенными специфическими свойствами, отличающимися одинаковые по положению в челюсти зубы разных видов полевок. Вопрос об устойчивости этих характеристик, их интерпретации и возможном применении требует дополнительного изучения.

2. Для остатков, захороненных в почве (Кыбла 2, слой 3), показано некоторое увеличение суммарного содержания органики по сравнению со свежими орнитогенными скоплениями (содержание органики в них составило 23,6–24,9%). При этом доля высокотемпературной органики в этих образцах была несколько меньше, чем в остатках из свежих скоплений (0,32–0,38), т.е. увеличение суммарного содержания органики произошло в

основном за счет низкотемпературной фракции. Вероятно, при захоронении в активном почвенном слое кость может поглощать некоторое количество низкомолекулярных органических веществ из почвы. Для этих двух групп образцов не отмечено значительных потерь массы при температурах выше 600°С.

3. В состав этой группы входят образцы, содержание органики в которых составляет 16–20% (в среднем 18%), доля высокотемпературной фракции — от 0,2 до 0,4 (в среднем 0,27). В группе 3 могут быть выделены две подгруппы. В подгруппу 3а вошли образцы из отложений, относящиеся к разным периодам голоцена и извлеченные из серых супесей (рис. 2.20, 3а): Навес Смотровой, Навес Старик, гор.18. Подгруппа 3б объединяет образцы из отложений пещерных суглинков позднеледникового возраста (рис. 2.20, 3б): Дыроватый Камень на р. Чусовой, возраст 13 тыс. лет, Навес Светлый, гор. 14–16. Образцы из этих подгрупп имеют заметно разный возраст и, что более существенно, находились в разной геохимической среде, т.е. они не связаны друг с другом неким переходным временным процессом (именно поэтому точки на рис. 2.20, характеризующие образцы этих подгрупп, не соединены друг с другом линиями). Тем самым хотелось подчеркнуть, что фоссиллизация в серых супесях и пещерных суглинках протекает в разных условиях. Каждая группа соединена либо с точками, которыми обозначены голоценовые образцы из супесей, либо с точками для плейстоценовых сборов из пещерных суглинков.

Объединение местонахождений из подгрупп 3а и 3б в одну группу 3 определяется только тем, что области варьирования термических характеристик остатков значительно перекрываются. При этом для разных местонахождений этой группы характерен разный разброс значений. Так, для остатков из голоценового местонахождения Навес Смотровой в среднем характерны более высокие значения содержания органики, чем для местонахождения Дыроватый Камень на р. Чусовой и нижних слоев (гор. 18) местонахождения Навес Старик, что, вероятно, связано не только с разными условиями фоссиллизации, но и разным возрастом.

Следует отметить, что среди изученных образцов из голоценовых захоронений в серых супесях (Навес Старик, Навес Смотровой)

суммарное содержание органики не опускается ниже 17%, а для большей части остатков составляют 18% и выше. В то же время среди остатков из суглинков, датированных позднеледниковьем, немало образцов, в которых содержание органики составляет лишь 16–17%.

Зубы полевок из отложений местонахождения Дыроватый Камень на р. Чусовой в отличие от образцов нижних челюстей содержали органики от 10,2 до 12,4% (отношение $V_2/V=0,23-0,3$); отчетливых различий по форме кривых ДТА между зубами разных видов не обнаружено.

Таким образом, чтобы содержание органики уменьшилось еще на 2–4%, необходимо несколько тысяч лет.

Значительное перекрытие областей варьирования для остатков из голоценовых местонахождений и местонахождений, относящихся к позднеледниковью, может объясняться, в частности, различиями в геохимических условиях захоронения, от которых зависит скорость разрушения органики.

Факт значительного перекрытия термических характеристик костных остатков из местонахождений, относящихся к позднеледниковью и близким периодам голоцена, в очередной раз показывает, что описанная нами методика неприменима для датирования остатков, а должна использоваться лишь для определения относительного возраста остатков внутри местонахождения. Кроме того, результаты термического анализа должны быть получены не на единичных остатках, а на сериях однотипных образцов.

4. Для костных остатков, относящихся ко второй половине позднего плейстоцена, (Идрисовская пещера, возраст 20–40 тыс. лет.), содержание органики в нижнечелюстных костях составило 11,6–16,1% (значение отношения $V_2/V=0,2-0,4$).

5. Костные фрагменты, относящиеся к первой половине позднего плейстоцена и захороненные в пещерных суглинках, содержат менее 10% (вероятно, 7–10%) органики, в зубах полевок того же возраста – 7–11%. Эти данные получены по нескольким образцам из местонахождения Жилище Сокола.

6. Еще меньше органики (всего 6,4%) сохранилось в челюсти эполейстоценового грызуна *Allophajomys pliocaenicus* из аллювиального местонахождения Скородум.

Последние две группы выделены условно, поскольку для анализа было использовано всего несколько образцов, причем из местонахождений, для которых велика вероятность смешения разновозрастных остатков.

Отнесение остатков из какого-либо местонахождения к той или иной из выделенных групп может быть первым этапом определения его хронологической привязки.

Для анализа хронологической однородности костных остатков внутри местонахождения термогравиметрическим методом желательнее использовать серии (не менее 5) однотипных костных фрагментов (челюстей или зубов). Следует избегать использования элементов скелета, образованных губчатой костной тканью. Если в местонахождении остатки отличаются по цвету, характеру поверхности и другим внешним признакам, то выборка образцов для анализа должна по возможности представлять весь спектр разнообразия этих признаков.

При соблюдении этих условий разброс термических характеристик образцов в выборке в большинстве случаев является отражением хронологической однородности (неоднородности) костных остатков в изучаемом слое отложений. Во всех изученных синхронных местонахождениях (различия по возрасту внутри местонахождения менее 1000 лет) (Кыбла1, Грот Филин, о-в Врангеля, Дыроватый Камень на р. Чусовой, Навес Смотровой) разброс значений содержания органической компоненты не превышал 3% для зубов и 5–6% – для костных фрагментов, т.е. все изученные костные остатки принадлежали к одной из перечисленных выше групп. В тех случаях, когда для однотипных остатков из одного местонахождения фиксируется больший разброс значений содержания органики, можно говорить о большей (или меньшей) хронологической смешанности остатков в данном местонахождении.

Для отложений, датированных поздним плейстоценом, представление о синхронности пока нельзя считать сформированным, поскольку группы описаны по небольшому числу остатков всего из двух местонахождений, время накопления остатков в которых по данным радиоуглеродного датирования могло составлять более нескольких тысяч лет.

В местонахождениях, для которых предполагается длительный период накопления остатков (Кыбла 2, Навес Старик, Грот Сухореченский, вероятно, Идрисовская пещера, Жилище Сокола), разброс значений содержания органики несколько превышает указанные выше пределы.

Для двух местонахождений (Навес Светлый, Ушминская пещера) разброс значений содержания органики между однотипными костными фрагментами внутри местонахождения превышает 8–9% для костей и 6–7% — для зубов, что позволяет говорить о высокой гетерохронности остатков. Большой разброс значений подтверждает предположение о присутствии в этих местонахождениях смеси остатков, относящихся как к разным эпохам голоцена, так и к позднему плейстоцену.

Таким образом, разложение органики в костных остатках наиболее интенсивно проис-

ходит на начальном этапе фоссилизации: в первые 10 тыс. лет ее содержание сокращается почти на треть; затем процесс замедляется, и для того, чтобы ее содержание сократилось еще на треть, необходимо 40–50 тыс. лет. Содержание органической компоненты в костных остатках можно рассматривать как некий количественный критерий и для выявления разновозрастных примесей, и для хронологического ранжирования внутри больших выборок костных остатков млекопитающих позднелейстоценового и голоценового возрастов, происходящих из одного местонахождения. На основании оценок содержания органической компоненты в костных остатках грызунов из нескольких местонахождений Северного и Среднего Урала были получены объективные свидетельства асинхронного происхождения остатков видов-реликтов позднего плейстоцена в отложениях, датированных поздним голоценом.

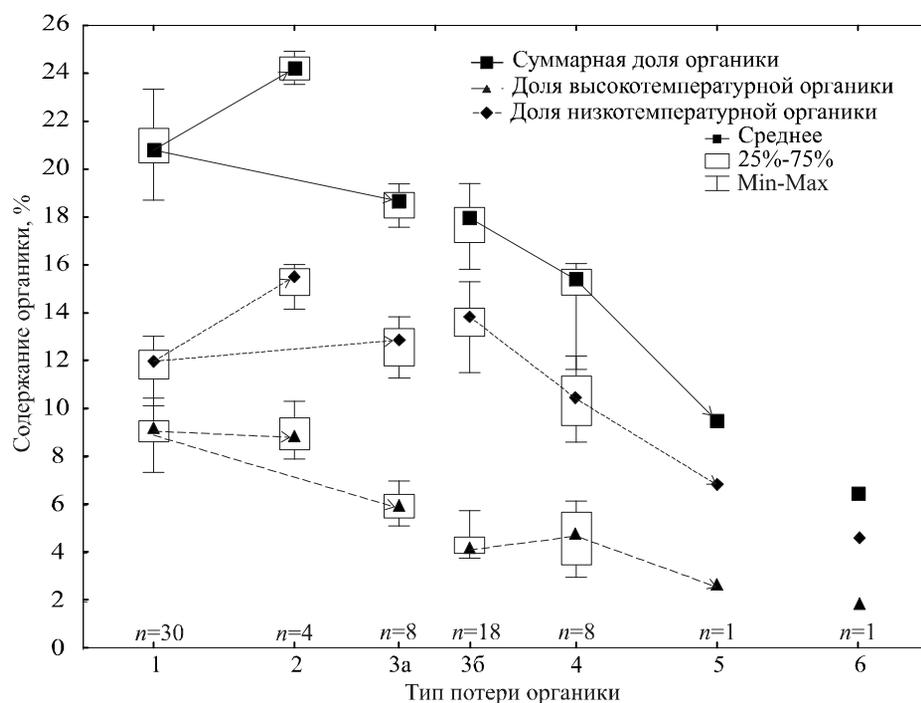


Рис. 2.20. Усредненные тенденции изменения содержания органики в нижнечелюстных костях грызунов плейстоценового и голоценового возраста, находящихся на разных стадиях фоссилизации.

1 — поверхностные отложения, поздний голоцен (Грот Филин, Кыбла 1, верхние горизонты Навеса Старик и Кыбла 2); 2 — захоронение в почве, поздний голоцен (Кыбла 2, гор. 5); 3a — захоронение в серых супесях, голоцен (Навес Старик, гор. 18; Навес Смотровой); 3б — захоронение в суглинках, позднеледниковье (Дыроватый Камень на р. Чусовой, Навес Светлый, гор. 14–16); 4 — вторая половина позднего плейстоцена, 21–36 тыс. лет (Идрисовская пещера); 5 — середина позднего плейстоцена, около 40 тыс. лет (Жилище Сокола); 6 — эоплейстоцен (Скородум)

Глава 3

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ КОСТНЫХ ОСТАТКОВ ПО ДАНЫМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Исследование элементного состава ископаемых костных остатков занимает важное место в проблематике, связанной не столько с датировкой образцов, сколько с изучением условий и механизмов протекания процессов фоссилизации. Флюоридный и урановый тесты иногда используются в практике датирования костных образцов, но при их применении возникает много трудностей и ограничений (Вагнер, 2006). Технологическое развитие аппаратного обеспечения делает это направление работ все более доступным для широкого использования, однако без углубленного понимания процессов обмена веществ между костью и вмещающей породой серьезный прогресс в области применения знаний об элементном составе ископаемых для их абсолютных и относительных датировок невозможен. В отличие от поведения органических веществ, которые при фоссилизации, как правило, только теряются костными тканями, разные элементы могут сначала накапливаться, а затем теряться. Обратимость процессов обмена минеральной составляющей костного вещества со средой делает этот процесс более сложным для изучения по сравнению с однонаправленной редукцией органической фракции.

3.1. Общие сведения об элементном составе костных и зубных тканей

Средний химический состав костных и зубных тканей (на примере человека) приведен в табл. 3.1. Необходимо отметить, что приведенные усредненные составы костей и зубов не отражают ни анатомических вариаций в тканях, ни изменений, связанных с возрастом, диетой, особенностями зоны проживания особи, загрязнения окружающей среды и др.

Известно, что состав костной ткани подвержен изменениям в большей степени, чем состав эмали и дентина, что вызвано ее высокой метаболической активностью. Поэтому количественные и качественные вариации состава биоапатита разных тканей скелета у разных животных и при разных условиях развития не позволяют считать подобные обобщения однозначными; необходима детализация, которая постоянно происходит в большой серии специальных исследований.

В неорганической составляющей костных и зубных тканей основную роль играют два элемента — P и Ca; причем во многих публикациях сообщается о непостоянстве отношения Ca/P, которое колеблется от 1,5 до 1,7. Толерантность структуры апатита к изовалентным и гетеровалентным замещениям в катионной и анионной подрешетках способствует вхождению в состав биоапатита большого разнообразия инородных примесных элементов (Elliott, 1994).

Достаточно детально изучены вариации примесных элементов, содержащихся в биоапатите в больших количествах; в первую очередь это катионы Na и Mg, для которых типичны концентрации 0,2–0,9 и 0,2–0,6% соответственно (см., например, Elliott, 1994). Известно, что катионы Mg могут локализоваться на поверхности кристаллов апатита и встраиваться в решетку, замещая катионы Ca, а также участвовать в образовании других минеральных фаз (Bigi et al., 1992; Данильченко и др., 2005, 2006). Это затрудняет исследования химического состава костных и зубных тканей (биоапатит является их основной, но не единственной минеральной составляющей). При выяснении структурной и функциональной роли катионов Na, Mg, K и других в костной ткани

Таблица 3.1. Средний химический состав костных и зубных тканей, мас.% (Gross, Berndt, 2002)

Состав	Кость	Эмаль	Дентин
Кальций	24,5	36,0	26,9
Фосфор	11,5	17,7	13,2
Карбонат-ионы	5,80	3,20	0,6
Натрий	0,70	0,50	0,8
Магний	0,55	0,44	0,06
Хлорид-ионы	0,10	0,30	0,02
Калий	0,03	0,08	0,1 (макс.)
Фтор	0,02	0,01	
Неорганическое вещество	65,0	97,0	73,0
Примесные элементы (максимальное содержание)			
Стронций	0,02	0,14	0,02
Барий	0,1	0,02	0,005
Свинец	0,08	0,10	0,004
Железо	0,1	0,08	0,01
Цинк	0,04	0,12	0,07
Медь	0,1	0,008	0,005
Алюминий		0,04	0,015
Кремний	0,05	0,14	0,01
Марганец		0,006	присутствует
Селен		0,002	-«-
Олово		0,009	-«-
Литий		0,001	-«-
Никель		0,001	-«-
Серебро		0,004	0,07
Сера		0,005	
Кадмий		0,007	

большое значение имеет определение их ионного окружения и преимущественной локализации, причем как на микронном, так и на нанометровом уровнях. В первом случае речь идет о возможности определения распределения макроэлементов в элементах ламеллярно-остеонных структур межклеточного матрикса костной ткани, во втором — определение локализации этих элементов относительно наноразмерных кристаллических частиц биоапатита (в объеме — в узлах кристаллической решетки либо на поверхности — в сорбированном или химически слабосвязанном состоянии). Подробные обзоры аналитических данных по этой проблеме приведены в ряде публикаций (Biom mineralization, 2003; Medical mineralogy ..., 2006), тем не менее и сегодня актуальны исследования зональности распределения ионов Ca, P, F, Na, Mg, K и других в костных и зубных тканях с использованием микронзондовой техники, в том числе и в связи

с проблемой оценки относительного возраста ископаемых костных тканей.

Костные и зубные ткани всегда содержат большое число микроэлементов (см. табл. 1.1). Ряд микроэлементов (Sr, Zn и др.), так называемых эссенциальных, необходим организму для его нормального функционирования; для некоторых из них в табл.1.2 отмечена форма их нахождения в организме и биологическая роль. Напротив, целый ряд элементов (Al, Sr и др.) не играет определенной роли в жизнедеятельности организма, а отдельные из них (Pb, Cd, Hg и др.) токсичны даже в малых количествах. Например, известно (Biom mineralization, 2003; Medical mineralogy ..., 2006), что токсичные Pb, Cd и Sr «травмируют» минерализацию костной и зубной ткани, встраиваясь в матрицу гидроксиапатита и замещая Ca; при этом период их выведения из тканей (даже частичного) составляет годы, например для Pb в костной ткани эта величина порядка 27 лет (Reeder et al., 2006).

Из-за разницы в ионных радиусах кальция и замещающих его Pb, Cd и Sr костная ткань разрыхляется, что приводит к развитию различных патологий.

Закономерности содержания микроэлементов в ископаемых костных остатках интенсивно изучаются (Price, 1989; Price et al., 1992). Получены многообещающие результаты в применении этих закономерностей для понимания степени и источников переотложения костей, реконструкции геохимических условий фоссилизации, палеодиет и других вопросов. Наиболее важны литературные данные о закономерностях накопления микроэлементов в костных тканях при фоссилизации. Таких данных немало, но в основном они относятся либо к материалам по захоронениям человека, либо к процессам фоссилизации остатков в водной среде. К сожалению, оба направления добавляют не слишком много для понимания закономерностей фоссилизации костных остатков млекопитающих в рыхлых отложениях карстовых полостей, которые находятся в центре нашего внимания.

Специфика данного исследования состоит не только в локализации костных остатков в карстовых полостях, т. е. в карбонатной среде, но и в том, что оно выполняется на костных остатках мелких млекопитающих. Толщина большей части образцов кости составляют всего несколько миллиметров, что, безусловно, создает определенные трудности по сравнению с костями более крупных размеров.

3.2. Методика масс-спектрометрического анализа ископаемых остатков

Большинство современных исследований микроэлементного состава пород и минералов базируется на масс-спектрометрических данных; масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) занимает лидирующую позицию в элементном и изотопном анализе из-за высокой чувствительности, многокомпонентности, универсальности и скорости анализа. Современная ИСП-МС позволяет проводить измерения низких и ультранизких содержаний сразу нескольких десятков элементов с динамическим диапазо-

ном до девяти порядков величины, вплоть до содержаний 10^{-9} – $10^{-13}\%$.

Возможности применения метода ИСП-МС для элементного анализа костных и зубных тканей были описаны в многочисленных обзорах (см., например, Lee et al., 1999; Appleton et al., 2000). Важной составляющей аналитической масс-спектрометрической процедуры является пробоподготовка; она должна быть как можно проще и с минимальным разбавлением проб, поскольку определяемые элементы присутствуют в очень низких концентрациях (менее мкг/г). Спектральные наложения при выполнении анализа на масс-спектрометре корректируются применением анализа альтернативного изотопа определяемого элемента или холостого раствора, а матричные влияния сводятся к минимуму за счет тщательной пробоподготовки и/или использования внутренних стандартов, метода добавок или изотопного разбавления. Для некоторых элементов предпочтителен метод изотопного разбавления, но он не применим к моноизотопным элементам, а выбранная пара изотопов должна быть свободна от значительных изобарных наложений. Исследователями (Lee et al., 1999a) предложен метод стандартных добавок для многоэлементного анализа зубов полевок с использованием для контроля правильности стандартного образца золы кости животного. Преимущество метода добавок состоит в том, что добавка подвергается тем же влияниям, что и анализируемые элементы в неизвестной пробе, т. е. матрица остается постоянной для всех проб. В целом метод добавок является более точным методом, чем использование градуировочных графиков с внешним элементом сравнения.

Для определения примесей в биоминеральных костных тканях методом ИСП-МС твердая составляющая переводится в раствор; решение этой задачи сводится к выбору оптимального способа растворения, с подбором подходящего растворителя и условий разложения. Существенное значение имеет наличие органической компоненты в костных и зубных тканях, так как многие органические вещества с трудом растворяются в стандартных реактивах, используемых при анализе горных пород и минералов, а наличие нерастворенного осадка приводит к

погрешностям при масс-спектрометрических измерениях. Поэтому, при разработке методики химического разложения проб следует добиваться полного вскрытия минеральной фазы и растворения органических компонентов.

Мы проводили исследования микроэлементного состава костных остатков на квадрупольном масс-спектрометре ELAN 9000. Навески костных тканей помещали в тефлоновые стаканы для СВЧ-разложения в печи ПЛП-01 Гефест (фирма Урал-Гефест, Россия), заливали смесью 0,4 мл H_2O_2 + 2,0 мл HNO_3 + 2 мл HF, выдерживали при комнатной температуре в течение 30 мин и прогревали 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 выдерживании при указанном давлении в течение 10 мин; в данных условиях достигалось 100%-ное растворение пробы. Все реактивы, используемые для пробоподготовки и проведения анализа, имели квалификацию ОСЧ, а плавиковая и азотная кислоты дополнительно очищали методом «недокипящей» дистилляции (sub-boiling distillation). На всех стадиях приготовления контрольных («холостых») проб, стандартных растворов для градуирования и анализируемых проб использовалась ультрачистая вода с удельным сопротивлением 18,2 МОм·см. Все работы выполнялись в комплексе чистых помещений классов 7 и 8 ИСО с системой вентиляции, кондиционирования воздуха, газоснабжения и электроснабжения для эксплуатации оборудования. Подготовленные

к анализу растворы проб были разбавлены 1%-ным раствором азотной кислоты и переведены в полипропиленовые контейнеры объемом 50 мл; туда же вносили внутренний стандарт – раствор индия концентрацией 10 ppb. Ввод растворов в масс-спектрометр ELAN 9000 осуществляется с помощью пневматического поперечно-поточного распылителя; для измерений использовался аргон чистоты 99,998%. Перед началом работы прибор проходил процедуру оптимизации для достижения максимальной чувствительности ионов M^+ и минимизации сигналов от M^{2+} , MO^+ и фона в области $m/z = 220$.

Типичные операционные условия масс-спектрометра ELAN9000 при мультиэлементном анализе проб костных остатков приведены в табл. 3.2. Все измерения проводили в режиме количественного анализа с построением градуировочных кривых; для построения которых использовались сертифицированные в соответствии ISO 9001 мультиэлементные стандартные растворы Perkin Elmer Instruments.

3.3. Микроэлементы в костных остатках по данным ИСП-МС

В настоящей работе исследован материал из пещер Уральского региона, а для сравнения использована нижняя челюсть вымерших *Allophajomys pliocaenicus* из аллювиального местонахождения Скородум и фрагменты резцов грызунов из вымершего семейства

Таблица 3.2. Типичные операционные условия масс-спектрометра ELAN 9000

Операционный параметр	Значение параметра
Высокочастотная мощность, кВт	1300
Материал конусов сэмплера и скиммера	Ni, Pt
Условия измерения сигнала:	
Вид сигнала	«прыжки по пикам» (peak hopping)
Разрешение	0,7 а.е.м
Число сканирований на одно измерение (Sweeps/reading)	20
Число повторных считываний сигнала для проведения одного измерения (Replicates)	2
Внутренний стандарт	In
Система «Auto lens»	Включена
Режим работы детектора	Двойной (автоматическое переключение с импульсного на аналоговый режим измерения)

Cylindrodontidae из олигоценового местонахождения Атамбазчинк. Анализировали элементный состав как исходных проб, так и проб после лабораторного отжига при 800–900°C, а также нескольких образцов грунта из изученных местонахождений (табл. 3.3–3.11, 3.13).

Далее рассматриваются данные о содержании микроэлементов в отдельных пробах

костных остатков и зубов, обсуждаются распределения РЗЭ в образцах, а также количественные геохимические индикаторы $\Sigma(\text{REE})_n$, отношения $(\text{LREE}/\text{HREE})_n$, $(\text{La}/\text{Sm})_n$, $(\text{La}/\text{Yb})_n$, Y/Ho , $(\text{Dy}/\text{Yb})_n$, $(\text{Na}+\text{Mg})/\text{Ti}$, значения европиевых (Eu/Eu^*) и цериевых (Ce/Ce^*) аномалий, характеризующие вид распределения РЗЭ.

Таблица 3.3. Элементный состав фрагментов нижнечелюстных костей различных грызунов из погадок сов, мкг/г

Состав	Местонахождение		
	Остров Врангеля	Кыбла 1	Грот Филин
Вид	<i>DT</i>	<i>AT</i>	<i>OZ</i>
Масса навески, мг	144,6	199,7	41,1
Li	1,15	0,26	3,76
Be	0,002	0,01	0,004
B	1,24	1,12	1,31
Na	3468,19	2875,64	4203,94
Mg	5293,17	3846,92	7593,66
Al	10,57	70,64	н/о
Sc	0,03	0,24	0,23
Ti	1,24	1,82	2,84
V	0,01	0,07	0,49
Cr	0,03	н/о	1,20
Mn	13,62	68,77	5,71
Co	0,26	0,50	0,32
Ni	5,47	10,40	8,71
Cu	0,79	1,21	0,61
Zn	181,98	242,20	106,42
Ga	0,66	0,67	0,95
Ge	0,002	0,01	0,002
As	0,07	0,03	0,46
Se	0,27	0,27	0,19
Rb	0,23	0,17	0,64
Sr	748,63	307,34	190,05
Y	0,02	0,08	0,08
Zr	0,09	0,07	0,23
Nb	0,001	н/о	0,01
Mo	0,02	0,01	0,02
Ag	0,001	н/о	0,01
Cd	0,04	0,02	0,01
Sn	0,06	н/о	0,01
Sb	0,01	0,003	0,01
Te	0,01	0,07	0,03
Cs	0,002	0,002	0,01
Ba	62,42	258,02	68,26
La	0,01	0,24	0,06
Ce	0,01	0,41	0,14
Pr	0,002	0,05	0,02
Nd	0,01	0,17	0,07
Sm	0,003	0,03	0,02
Eu	0,001	0,01	0,01

Продолжение таблицы 3.3.

Состав	Местонахождение		
	Остров Врангеля	Кыбла 1	Грот Филлин
Tb	0,004	0,003	0,003
Dy	0,003	0,01	0,01
Ho	н/о	0,003	0,003
Er	0,002	0,01	0,01
Tm	н/о	0,001	0,001
Yb	0,001	0,01	0,01
Lu	0,002	0,001	0,001
Hf	н/о	0,01	0,24
Ta	н/о	н/о	н/о
W	н/о	0,001	0,05
Tl	0,002	0,01	0,003
Pb	4,73	1,37	0,63
Bi	0,001	0,004	0,08
Th	0,003	0,08	0,01
U	0,002	0,01	0,01

Примечание. DT – *Dicrostonyx vinogradovi*, AT – *Arvicola terrestris*, OZ – *Ondatra zibethicus*.
Здесь и в других таблицах: н/о – не обнаружено.

Таблица 3.4. Элементный состав фрагментов нижнечелюстных костей *Arvicola terrestris* (AT) из позднеголоценового местонахождения Кыбла 2, мкг/г

Состав	Слой 1, гор. 0, (0 – 0,5 см)	Слой 1, гор. 1, (0,5 – 1,5 см)	Слой 3, гор. 5, (6 – 9 см)	
Масса навески, мг	35,3	59,8	40,7	235,9
Li	0,14	0,27	0,29	0,42
Be	0,02	н/о	0,02	0,05
B	0,83	0,75	0,88	1,59
Na	3705,77	2404,61	1361,12	1716,79
Mg	3821,58	3612,59	2697,87	5372,59
Al	21,74	6,06	161,61	288,12
Sc	н/о	н/о	0,21	0,40
Ti	1,82	1,71	5,53	7,55
V	0,05	0,03	1,90	2,43
Cr	0,08	0,09	0,55	0,94
Mn	23,97	32,22	183,22	465,42
Co	0,43	0,44	0,56	0,78
Ni	7,77	7,17	7,64	11,40
Cu	1,15	2,86	1,87	2,52
Zn	174,55	165,90	215,15	224,52
Ga	0,52	0,53	0,55	0,76
Ge	н/о	н/о	0,01	0,01
As	0,03	0,03	0,20	0,23
Se	0,02	0,10	0,21	0,78
Rb	1,48	0,35	0,31	0,62
Sr	250,80	228,96	116,64	193,09
Y	0,11	0,01	0,67	1,12
Zr	0,07	0,04	0,25	0,22
Nb	0,001	н/о	0,02	0,01
Mo	0,01	0,02	0,02	0,04
Ag	0,03	0,22	0,02	0,004

Продолжение таблицы 3.4.

Состав	Слой 1, гор. 0, (0 – 0,5 см)		Слой 1, гор. 1, (0,5 – 1,5 см)		Слой 3, гор. 5, (6 – 9 см)	
Cd	0,04		0,26		1,07	1,25
Sn	0,01		0,04		0,15	5,03
Sb	0,02		0,05		0,14	0,07
Te	0,003		н/о		0,01	0,03
Cs	0,01		0,002		0,01	0,05
Ba	166,16		207,98		150,02	150,19
La	0,04		0,01		0,73	1,29
Ce	0,09		0,02		0,83	1,55
Pr	0,01		0,01		0,14	0,23
Nd	0,05		0,01		0,54	0,89
Sm	0,01		0,01		0,13	0,16
Eu	0,004		0,002		0,03	0,04
Gd	0,02		0,002		0,10	0,15
Tb	0,003		0,001		0,01	0,03
Dy	0,02		0,002		0,08	0,15
Ho	0,003		н/о		0,02	0,03
Er	0,01		0,001		0,05	0,08
Tm	0,001		н/о		0,01	0,01
Yb	0,01		н/о		0,04	0,07
Lu	0,001		0,001		0,01	0,01
Hf	0,001		н/о		0,01	0,01
Ta	н/о		н/о		0,003	н/о
W	0,001		0,004		0,01	0,01
Tl	0,003		0,01		0,01	0,02
Pb	4,58		1,22		6,34	9,94
Bi	0,004		0,02		0,01	0,01
Th	0,01		н/о		0,05	0,08
U	0,004		0,002		0,28	0,47

Таблица 3.5. Элементный состав фрагментов нижнечелюстных костей *Arvicola terrestris* (AT) из местонахождение Навес Старик, мкг/г

Состав	Слой 1				Слой 2	
	Гор. 1 (0 – 1 см)	Гор. 3 (2 – 3 см)	Гор. 5 (4 – 7 см)	Гор. 11, (10 – 11 см)		Гор. 18 (20 – 23 см)
Масса навески, мг	45,6	47,7	55,5	70,0	46,0	82,3
Li	1,02	0,45	0,45	0,78	0,69	1,02
Be	0,02	0,003	0,02	0,01	0,03	0,11
B	2,37	2,08	1,60	1,85	2,21	4,09
Na	1945,38	1852,08	1872,92	1811,23	1679,39	2265,28
Mg	2146,74	1558,97	1694,03	2020,71	1076,80	2438,34
Al	65,88	22,75	44,52	37,45	50,36	240,99
Sc	0,14	0,09	0,11	0,09	н/о	0,38
Ti	3,85	2,37	2,97	2,88	2,82	5,59
V	0,67	0,32	0,49	0,60	0,63	4,00
Cr	0,20	0,11	0,28	0,13	0,14	0,85
Mn	59,37	32,07	47,38	38,33	62,84	55,88
Co	0,48	0,44	0,45	0,43	0,51	0,83

Продолжение таблицы 3.5.

Состав	Слой 1					Слой 2
	Гор. 1 (0 – 1 см)	Гор. 3 (2 – 3 см)	Гор. 5 (4 – 7 см)	Гор. 11, (10 – 11 см)		Гор. 18 (20 – 23 см)
Ni	8,16	8,11	8,08	7,82	8,72	13,77
Cu	1,16	1,13	1,72	1,32	1,24	2,89
Zn	146,19	139,78	200,85	129,09	222,75	246,62
Ga	0,53	0,52	0,54	0,55	0,51	0,63
Ge	0,01	0,004	0,004	0,002	0,01	0,02
As	0,35	0,15	0,21	0,21	0,60	0,87
Se	0,16	0,11	0,23	0,09	0,09	2,07
Rb	0,50	0,18	0,31	0,15	0,15	0,54
Sr	231,60	188,13	229,09	250,42	203,34	427,88
Y	0,20	0,08	0,21	0,13	0,38	0,74
Zr	0,15	0,08	0,10	0,17	0,14	0,44
Nb	0,004	0,02	0,01	0,02	0,93	0,01
Mo	0,24	0,31	0,28	0,16	0,39	0,11
Ag	0,02	0,05	0,12	0,08	0,03	0,01
Cd	0,06	0,03	0,15	0,08	0,11	0,25
Sn	0,03	0,002	0,02	0,01	н/о	8,05
Sb	0,04	0,02	0,02	0,06	0,03	0,03
Te	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,09
Cs	0,01	0,002	0,01	0,01	0,003	0,02
Ba	154,10	157,66	180,00	139,19	159,18	211,84
La	0,13	0,06	0,16	0,24	0,31	0,54
Ce	0,30	0,14	0,37	0,51	0,75	1,34
Pr	0,04	0,02	0,05	0,06	0,09	0,14
Nd	0,16	0,07	0,19	0,20	0,37	0,61
Sm	0,03	0,02	0,04	0,03	0,08	0,16
Eu	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	0,04
Gd	0,04	0,02	0,05	0,03	0,09	0,15
Tb	0,01	0,003	0,01	0,01	0,01	0,02
Dy	0,03	0,01	0,04	0,02	0,07	0,13
Ho	0,01	0,002	0,01	0,004	0,01	0,02
Er	0,02	0,01	0,02	0,01	0,04	0,06
Tm	0,002	н/о	0,002	0,001	0,004	0,01
Yb	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,05
Lu	0,003	0,001	0,003	0,002	0,004	0,01
Hf	0,003	0,001	0,001	0,004	0,003	0,01
Ta	0,001	н/о	н/о	н/о	0,002	н/о
W	0,01	0,001	0,01	0,002	0,01	0,01
Tl	0,01	0,004	0,004	0,003	0,002	0,002
Pb	1,35	0,99	0,86	1,12	1,05	1,22
Bi	0,01	0,01	0,02	0,01	0,002	0,02
Th	0,03	0,01	0,02	0,09	0,04	0,08
U	0,06	0,03	0,08	0,10	0,09	0,53

Таблица 3.6. Элементный состав фрагментов нижнечелюстных костей различных грызунов из местонахождения Навес Светлый, мкг/г

Состав	Слой 2				Слой 5			
	Гор. 5				Гор. 15	Гор. 16	Гор. 18	
Вид	DT	AT	CL	CL	DT	DT	DT	LL
Масса навески, мг	156,1	143,1	11	22,2	11,8	62,2	19,5	7,4
Li	2,08	1,45	2,43	0,82	1,99	5,18	7,92	1,68
Be	0,31	0,21	0,33	0,39	1,90	1,31	1,48	2,54
B	6,54	5,59	12,09	2,77	н/о	н/о	н/о	н/о
Na	1801,83	1622,13	1595,15	1621,29	1731,57	1594,44	3717,97	2238,18
Mg	1571,59	943,48	1159,65	848,69	720,25	2700,71	4745,46	1056,24
Al	1499,23	503,77	762,53	300,18	536,55	4593,37	8738,78	1206,54
Si	481,14	152,88	597,15	200,99	1302,17	1924,32	6635,09	2970,42
Sc	1,11	0,41	0,55	0,41	5,18	4,41	9,23	8,25
Ti	35,83	12,20	20,74	9,30	18,86	77,08	140,29	30,86
V	11,36	7,05	7,47	7,39	15,53	24,53	32,45	20,07
Cr	3,64	1,55	1,72	1,16	2,55	12,12	23,14	2,43
Mn	217,60	37,18	152,87	80,91	1032,20	935,58	376,92	3106,38
Co	2,01	0,93	1,37	0,99	3,70	4,86	6,16	22,92
Ni	24,81	18,32	17,27	17,99	30,59	28,64	26,18	67,26
Cu	8,03	5,29	4,90	5,59	34,58	38,02	49,43	21,19
Zn	238,26	139,90	161,51	187,53	146,00	112,63	164,40	103,27
Ga	1,08	0,71	0,77	0,68	0,85	1,82	2,84	1,35
Ge	0,04	0,01	0,03	0,02	0,13	0,13	0,31	0,21
As	1,22	0,98	1,07	0,72	1,45	2,79	3,60	2,98
Se	2,08	1,04	1,04	2,27	н/о	1,85	3,02	н/о
Rb	3,42	1,29	1,50	0,45	0,35	4,50	7,61	0,88
Sr	695,88	263,98	195,36	159,06	575,05	503,07	763,62	445,92
Y	1,86	0,87	1,92	1,40	143,70	86,97	199,92	196,76
Zr	1,37	0,74	0,72	0,58	19,84	14,68	11,91	41,72
Nb	0,08	0,04	0,03	0,04	0,03	0,18	0,30	0,05
Mo	0,30	0,20	0,58	0,02	0,17	0,29	0,52	0,25
Ag	0,01	0,001	н/о	н/о	0,05	0,08	0,69	0,14
Cd	0,78	0,51	0,57	0,82	0,80	0,73	0,55	1,17
Sn	7,40	н/о	0,06	0,04	0,02	5,43	25,06	0,04
Sb	0,07	0,03	0,05	0,04	0,37	0,35	0,44	0,51
Te	0,08	0,01	0,11	0,06	н/о	0,01	0,03	0,06
Cs	0,17	0,05	0,07	0,02	0,05	0,43	0,66	0,08
Ba	114,41	117,35	99,46	80,56	153,30	139,32	146,75	291,58
La	1,54	0,58	1,28	0,68	82,07	84,52	170,07	148,74
Ce	3,14	1,17	2,43	1,38	45,69	33,98	33,65	112,87
Pr	0,36	0,13	0,29	0,15	16,79	14,13	31,06	27,29
Nd	1,54	0,54	1,33	0,73	74,21	59,66	129,42	115,98
Sm	0,34	0,12	0,27	0,16	14,28	10,26	22,99	21,33
Eu	0,08	0,03	0,06	0,04	3,62	2,71	5,84	5,29
Gd	0,31	0,12	0,28	0,16	17,29	11,92	27,02	26,35

Продолжение таблицы 3.6.

Состав	Слой 2				Слой 5			
	Гор. 5				Гор. 15	Гор. 16	Гор. 18	
Tb	0,05	0,02	0,04	0,02	2,41	1,50	3,40	3,40
Dy	0,27	0,12	0,26	0,17	16,20	9,40	21,91	22,29
Ho	0,06	0,02	0,05	0,03	3,69	2,06	4,77	5,02
Er	0,16	0,07	0,16	0,10	10,14	5,54	12,49	14,18
Tm	0,02	0,01	0,02	0,01	1,39	0,74	1,61	1,88
Yb	0,14	0,06	0,15	0,10	8,59	4,40	9,67	11,44
Lu	0,02	0,01	0,02	0,02	1,34	0,68	1,44	1,82
Hf	0,04	0,02	0,02	0,02	0,18	0,20	0,25	0,34
Ta	0,001	0,0002	н/о	н/о	н/о	0,01	0,01	н/о
W	0,02	0,005	н/о	н/о	0,18	0,24	0,13	0,26
Tl	0,02	0,01	0,004	0,003	0,10	0,06	0,05	0,37
Pb	29,88	1,65	1,11	0,66	6,35	9,13	16,41	14,89
Bi	0,03	0,01	н/о	0,001	0,01	0,05	0,06	н/о
Th	0,31	0,11	0,14	0,13	1,09	1,33	2,15	1,53
U	11,18	12,79	9,99	10,02	15,49	16,30	12,35	7,52

Примечание. AT – *Arvicola terrestris*, DT – *Dicrostonyx torquatus*, CL – *Clethrionomys sp.*, LL – *Lagurus lagurus*.

Таблица 3.7. Элементный состав фрагментов нижнечелюстных костей *Dicrostonyx torquatus* (DT) из местонахождений Дыроватый Камень и Идрисовская пещера, мкг/г

Состав	Местонахождение				
	Дыроватый Камень			Идрисовская пещера	
Образец	Н.ч. 5		Н.ч. 6	Н.ч. 1	Н.ч. 2
Фрагмент	Диастема	Альвеолярная часть	Диастема	Диастема	Диастема
Масса навески, мг	3	8,1	9,9	6,7	17,8
Li	1,91	3,66	3,35	3,08	3,57
Be	0,15	0,19	0,10	0,22	0,24
B	7,33	8,93	1,53	5,62	7,28
Na	1128,97	1480,68	1347,74	1685,79	1445,75
Mg	787,13	1349,23	1487,22	1341,20	1339,42
Al	666,68	1834,45	7027,34	5709,38	7132,27
Sc	н/о	1,24	н/о	н/о	н/о
Ti	15,98	38,48	42,06	30,65	30,78
V	11,15	17,20	10,18	8,01	8,74
Cr	2,64	7,51	2,31	н/о	2,00
Mn	518,40	664,63	222,82	526,45	616,40
Co	2,38	3,35	1,42	11,87	8,26
Ni	23,01	28,13	14,61	31,73	28,55
Cu	39,56	46,56	11,29	27,38	24,12
Zn	864,67	978,48	353,04	325,43	272,67
Ga	0,76	1,40	1,12	1,19	1,08
Ge	0,01	0,05	н/о	н/о	н/о
As	0,68	1,52	1,05	2,82	2,66
Se	1,68	1,76	н/о	н/о	н/о

Продолжение таблицы 3.7.

Состав	Местонахождение				
	Дыроватый Камень		Идрисовская пещера		
Образец	Н.ч. 5		Н.ч. 6	Н.ч. 1	Н.ч. 2
Rb	0,90	4,11	2,55	2,52	2,93
Sr	453,16	613,84	521,80	685,67	551,63
Y	1,58	1,73	1,13	1,75	1,52
Zr	1,34	2,78	1,45	7,05	6,26
Nb	0,01	0,10	0,08	0,09	0,22
Mo	0,95	1,56	0,28	0,48	0,56
Ag	н/о	н/о	н/о	0,02	0,04
Cd	3,73	3,66	1,59	1,40	1,11
Sn	0,02	0,12	н/о	н/о	н/о
Sb	0,32	0,41	0,31	0,47	0,60
Te	0,31	0,12	н/о	н/о	н/о
Cs	0,04	0,23	0,18	0,18	0,22
Ba	114,82	161,78	150,12	171,24	142,72
La	1,64	2,25	1,27	2,24	1,96
Ce	3,03	4,39	2,96	4,70	4,52
Pr	0,37	0,53	0,32	0,43	0,42
Nd	1,69	2,12	1,38	1,77	1,73
Sm	0,38	0,44	0,27	0,31	0,33
Eu	0,08	0,10	0,07	0,07	0,07
Gd	0,31	0,38	0,28	0,30	0,31
Tb	0,03	0,05	0,03	0,04	0,04
Dy	0,26	0,35	0,21	0,28	0,28
Ho	0,04	0,06	0,05	0,06	0,05
Er	0,11	0,16	0,09	0,15	0,15
Tm	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02
Yb	0,10	0,13	0,07	0,13	0,12
Lu	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02
Hf	0,02	0,06	н/о	0,03	0,11
Ta	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
W	н/о	0,10	0,04	0,07	0,05
Tl	н/о	0,03	0,01	0,05	0,09
Pb	7,81	10,39	8,65	7,78	6,87
Bi	н/о	н/о	0,07	н/о	0,02
Th	0,12	0,38	0,32	0,27	0,38
U	13,44	18,84	10,12	9,36	7,27

Таблица 3.8. Элементный состав фрагментов нижнечелюстных костей *Dicrostonyx torquatus* (DT) из местонахождения Жилище Сокола, мкг/г

Состав	Глубина, см	
	30 – 45	60 – 75
Масса навески, мг	45,0	43,7
Li	2,31	6,10
Be	0,25	0,31
B	105,43	7,41
Na	1941,83	2968,94

Состав	Глубина, см	
	30 – 45	60 – 75
Mg	456,30	1694,59
Al	208,35	6082,61
Sc	4,02	8,20
Ti	688,03	968,55
V	32,69	53,89
Cr	7,06	22,51
Mn	2637,90	1293,64
Co	4463,85	12754,36
Ni	21,56	14,17
Cu	20,54	17,10
Zn	26,64	24,48
Ga	287,37	246,54
Ge	0,94	2,45
As	0,07	0,26
Se	3,58	7,66
Rb	2,14	9,55
Sr	144,03	341,11
Y	17,50	25,40
Zr	4,08	17,98
Nb	1,23	1,99
Mo	0,54	0,82
Ag	0,03	0,05
Cd	0,96	0,27
Sn	0,13	0,31
Sb	2,20	1,19
Te	0,06	0,03
Cs	0,14	0,56
Ba	341,68	124,95
La	3,89	6,99
Ce	14,71	23,99
Pr	1,76	3,33
Nd	9,13	17,91
Sm	2,55	4,48
Eu	0,72	1,17
Gd	3,00	4,43
Tb	0,46	0,63
Dy	3,05	4,05
Ho	0,62	0,76
Er	1,76	2,14
Tm	0,25	0,32
Yb	1,68	2,20
Lu	0,25	0,32
Hf	0,09	0,47
Ta	2,09	0,08
W	0,47	0,33
Tl	0,04	0,07
Pb	48,73	46,10
Bi	0,03	0,11
Th	2,22	3,27

Таблица 3.9. Элементный состав фрагментов нижнечелюстных костей различных грызунов из ряда местонахождений, мкг/г

Состав	Местонахождение		
	Махневская ледяная пещера	Скородум	Атамбазчинк
Вид	<i>AT</i>	<i>AP</i>	<i>CYL</i>
Масса навески, мг	62,9	58,0	35,0
Li	2,09	3,42	5,77
Be	0,08	15,15	3,10
B	6,56	3,82	39,67
Na	1330,75	1952,55	8370,54
Mg	619,19	1036,93	1124,54
Al	714,25	2145,87	1324,53
Sc	0,21	86,19	10,55
Ti	14,23	207,52	12,67
V	7,02	31,82	19,36
Cr	2,71	10,73	39,33
Mn	1877,50	9187,53	394,23
Co	2,64	13,98	2,81
Ni	24,31	19,71	9,20
Cu	18,42	10,16	1421,27
Zn	759,40	74,68	23,65
Ga	0,98	11,67	1,22
Ge	0,01	1,55	0,12
As	0,37	12,34	37,06
Se	1,05	15,68	3,53
Rb	1,37	2,66	0,49
Sr	233,94	1101,32	3075,26
Y	0,82	1196,61	178,45
Zr	1,67	130,11	14,94
Nb	0,09	0,32	0,06
Mo	1,35	0,20	1,80
Ag	0,02	0,05	0,28
Cd	3,10	1,59	0,21
Sn	0,07	0,43	н/о
Sb	0,07	0,51	55,26
Te	0,01	0,03	0,03
Cs	0,03	0,22	0,04
Ba	247,76	1089,26	85,69
La	0,97	614,70	48,72
Ce	1,85	1585,45	139,78
Pr	0,20	111,33	12,80
Nd	0,82	497,83	62,60
Sm	0,16	103,65	16,99
Eu	0,04	24,21	4,75
Gd	0,16	139,19	23,86
Tb	0,02	19,23	3,72
Dy	0,12	126,86	25,75
Ho	0,02	29,79	5,53
Er	0,06	87,54	15,17
Tm	0,01	11,56	2,01
Yb	0,05	73,03	12,01

Продолжение таблицы 3.9.

Состав	Местонахождение		
	Махневская ледяная пещера	Скородум	Атамбазчинк
Hf	0,04	1,80	0,18
Ta	0,001	0,23	0,04
W	0,08	1,92	0,14
Tl	0,19	0,07	0,32
Pb	1,57	18,48	75,74
Bi	0,01	0,04	0,05
Th	0,15	9,02	1,36
U	0,82	39,57	313,32

Примечание. AT – *Arvicola terrestris*, AP – *Allophajomys pliocaenicus*, CYL – *Cylindrodontidae*.

Таблица 3.10. Элементный состав ископаемых и современных зубов разных видов полевок, мкг/г

Состав	Местонахождение							
	Остров Врангеля	Грот Филин	Дыроватый Камень			Жилище Сокола		
Участок, глубина, см						A/1 I, 30 – 45	A/1 I, 60 – 75	A/1 IV, 60 – 75
Образец	M ³ 4		M ³ 3	Н.ч. 5	Н.ч. 6			
Вид зуба	Щёчный зуб после отжига	Резец	Щёчный зуб после отжига	Резец	Резец	Резец	Резец	Резец
Вид	DT	OZ	DT	DT	DT	DT*	DT*	DT*
Масса навески, мг	6,7	35,2	7,9	209,3	19,3	88,7	43,7	45,0
Li	0,61	3,72	2,88	3,70	2,40	4,47	5,87	1,52
Be	0,001	н/о	0,20	0,17	0,01	0,31	0,44	0,40
B	2,41	1,40	7,98	5,46	3,51	5,44	50,44	4,34
Na	11,93	5406,2	2762,9	1347,7	1595,9	3044,6	4330,9	3481,7
Mg	8240,2	17656	1041,5	1487,2	841,2	1013,5	2026,6	1142,9
Al	н/о	0,15	594,0	2160,2	2613,6	3125,4	8230,1	1355,7
Sc	5103,65	5406,21	0,24	1,45	н/о	3,36	10,32	51,54
Ti	2,49	2,30	15,04	57,00	21,95	203,98	97,33	567,03
V	0,01	0,62	9,58	15,57	7,23	33,85	71,56	38,95
Cr	н/о	1,95	3,83	8,94	3,21	6,55	20,67	16,79
Mn	35,34	6,43	214,98	487,81	25,04	2037	2582	2166
Co	0,69	0,29	1,88	3,23	0,81	3,78	7,80	13,99
Ni	16,84	7,76	21,10	25,31	11,57	12,25	15,84	18,71
Cu	2,15	0,61	24,20	29,00	7,40	9,74	11,77	22,31
Zn	207,53	65,88	387,21	484,30	135,58	218,19	190,73	312,42
Ga	0,90	0,70	1,11	1,40	0,95	1,62	3,08	1,38
Ge	0,01	н/о	0,02	0,03	н/о	0,10	0,25	0,16
As	0,09	0,50	1,89	1,48	1,01	3,28	7,63	10,33
Se	1,81	н/о	2,92	1,55	0,04	1,02	1,70	5,33

Продолжение таблицы 3.10.

Состав	Местонахождение							
	Остров Врангеля	Грот Филин	Дыроватый Камень			Жилище Сокола		
Участок, глубина, см						A/1 I, 30 – 45	A/1 I, 60 – 75	A/1 IV, 60 – 75
Образец	M ³ 4		M ³ 3	Н.ч. 5	Н.ч. 6			
Вид зуба	Щёчный зуб после отжига	Резец	Щёчный зуб после отжига	Резец	Резец	Резец	Резец	Резец
Rb	н/о	2,70	0,41	4,05	1,05	3,29	8,96	0,77
Sr	1082,76	162,09	833,02	515,70	856,96	570,64	519,94	477,62
Y	0,02	0,10	0,82	1,54	0,37	27,43	51,52	236,64
Zr	0,03	0,34	1,60	2,62	0,91	15,82	25,14	106,62
Nb	0,11	0,01	0,22	0,15	0,07	0,37	0,14	0,49
Mo	0,01	0,02	0,27	0,96	0,22	0,69	1,34	0,20
Ag	н/о	0,01	н/о	0,03	н/о	0,05	0,02	0,05
Cd	0,07	0,01	2,17	1,79	0,53	0,28	0,20	0,70
Sn	0,08	0,02	н/о	6,58	н/о	н/о	н/о	33,85
Sb	0,004	0,003	0,27	0,22	0,20	0,76	0,41	2,82
Te	0,19	н/о	0,09	0,04	н/о	0,03	0,05	0,07
Cs	н/о	0,004	0,05	0,24	0,07	0,17	0,44	0,04
Ba	155,81	20,60	139,03	125,18	109,73	136,74	139,19	608,61
La	0,01	0,08	0,99	2,04	0,50	6,12	13,50	11,18
Ce	0,01	0,20	1,96	4,48	1,04	19,64	47,62	34,71
Pr	н/о	0,02	0,23	0,52	0,13	2,48	5,88	4,64
Nd	0,01	0,09	0,94	2,12	0,52	13,17	31,03	32,99
Sm	н/о	0,02	0,23	0,45	0,10	3,52	7,84	15,53
Eu	0,002	0,01	0,05	0,11	0,03	0,96	2,06	5,49
Gd	0,003	0,02	0,19	0,36	0,09	4,13	7,79	29,91
Tb	н/о	0,003	0,03	0,06	0,01	0,61	1,12	4,92
Dy	0,001	0,02	0,17	0,33	0,08	3,81	6,82	34,45
Ho	н/о	0,003	0,02	0,06	0,01	0,77	1,35	7,80
Er	н/о	0,01	0,07	0,15	0,04	2,19	3,74	22,42
Tm	н/о	0,001	0,01	0,02	0,01	0,32	0,56	3,08
Yb	н/о	0,01	0,06	0,12	0,03	2,06	3,79	19,39
Lu	н/о	0,001	0,01	0,02	0,01	0,30	0,56	3,06
Hf	н/о	0,03	0,03	0,09	0,01	0,27	0,20	1,44
Ta	н/о	0,001	н/о	0,001	н/о	0,02	0,02	0,07
W	н/о	0,03	0,01	0,11	0,18	0,17	0,11	0,36
Tl	н/о	0,004	н/о	0,03	0,01	0,04	0,06	0,01
Pb	3,36	0,31	5,00	8,62	2,97	33,16	36,88	30,90
Bi	н/о	0,03	0,002	0,04	н/о	0,10	0,13	0,13
Th	н/о	0,01	0,14	0,59	0,15	1,37	4,35	4,59
U	н/о	0,01	9,73	12,23	9,43	2,04	1,66	1,96

Примечание. DT – *Dicrostonyx torquatus* (* – остатки копытных леммингов из местонахождения Жилище Сокола относятся к виду *D. guillemi*), OZ – *Ondatra zibethicus*.

Таблица 3.11. Элементный состав грунта из нескольких местонахождений костных остатков, мкг/г

Состав	Местонахождение			
	Навес Смотровой	Навес Светлый		Жилище Сокола
		Слой 2	Слой 5	
Li	15,06	4,46	30,14	37,03
Be	0,65	0,23	1,32	1,26
B	16,32	7,03	56,55	12,08
Na	1428,4	914,3	10268,0	4671,1
Mg	2945,0	3463,7	11655,8	4160,6
Sc	4,33	2,61	11,71	14,84
Ti	1491,9	509,0	4499,5	4464,9
V	45,96	15,92	112,35	205,51
Cr	36,11	12,62	92,55	109,91
Mn	392,5	123,4	687,2	2329,7
Co	7,09	3,26	17,95	18,13
Ni	30,20	18,63	62,04	49,35
Cu	24,72	8,21	29,41	74,07
Zn	134,21	31,29	64,24	119,55
Ga	6,64	2,00	14,18	17,45
Ge	0,57	0,17	1,33	1,46
As	3,93	2,95	10,42	17,45
Se	0,91	0,34	0,24	0,79
Rb	49,02	13,57	69,19	19,32
Sr	101,2	140,6	170,1	100,8
Y	10,46	4,41	22,27	20,57
Zr	42,63	17,13	113,81	97,88
Nb	4,68	1,61	11,58	9,84
Mo	0,77	0,12	0,93	0,68
Ag	0,23	0,07	0,43	0,29
Cd	1,38	0,33	0,17	0,69
Sn	0,88	0,26	1,71	1,73
Sb	0,42	0,10	0,71	1,29
Te	0,03	0,01	0,02	0,11
Cs	2,34	0,76	4,50	2,37
Ba	155,6	73,6	358,3	307,0
La	12,37	4,77	32,13	14,95
Ce	22,91	9,10	61,85	32,17
Pr	2,93	1,13	7,84	4,13
Nd	11,68	4,61	31,40	17,57
Sm	2,22	0,88	5,94	3,76
Eu	0,48	0,20	1,36	0,93
Gd	1,88	0,85	5,27	3,48
Tb	0,26	0,12	0,71	0,52
Dy	1,60	0,78	4,33	3,24
Ho	0,32	0,17	0,86	0,68
Er	0,89	0,44	2,38	1,96
Tm	0,13	0,06	0,35	0,29
Yb	0,85	0,41	2,26	1,91

Продолжение таблицы 3.11.

Состав	Местонахождение			
	Навес Смотровой	Навес Светлый		Жилище Сокола
		Слой 2	Слой 5	
Lu	0,13	0,06	0,33	0,29
Hf	0,96	0,54	3,08	2,29
Ta	0,27	0,15	0,88	0,61
W	0,55	0,18	1,36	1,50
Tl	0,19	0,08	0,41	0,34
Pb	8,89	2,33	15,90	17,51
Bi	0,12	0,02	0,19	0,27
Th	2,98	1,34	7,92	4,00
U	1,09	0,63	2,10	0,97

3.4. Динамика изменения содержания микроэлементов в костных остатках в процессе фоссилизации

На рис. 3.1. представлены характерные примеры распределений содержания элементов в костных остатках разного возраста. Элементы ранжированы по возрастанию содержания в современной нефоссилизованной кости. Выделены три группы: макроэлементы (содержание более 100 мкг/г), микроэлементы (0,1–100 мкг/г) и ультрамикроэлементы (менее 0,1 мкг/г). Внутри каждой группы элементы выстроены по положению в периодической системе элементов, с учетом особенностей их электронного строения и химических свойств.

Важно отметить, что в группе микроэлементов (область II) присутствуют преимущественно переходные 3d-элементы группы железа (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) и литофильные элементы (однозарядные Rb, Ba, двухзарядный Pb и др.), характеризующиеся большими значениями ионного радиуса. Согласно общепризнанным представлениям, эти ионы наиболее «подвижны» в разнообразных геохимических процессах. Группу ультрамикропримесей (область III) образуют преимущественно трех- и четырехзарядные элементы (далее высокозарядные элементы – ВЗЭ): Y, Zr, PЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), а также Hf, Ta, Th, U и двухзарядный Sc; эти микроэлементы наименее подвижны. Переходные элементы группы железа занимают по подвижности промежуточное положение.

На первом этапе анализа были выделены элементы, по которым наблюдается наибольшее различие между разновозрастными образцами. Как и следовало ожидать, к ним могут быть отнесены редкоземельные и ряд других высокозарядных микроэлементов. Их содержание в костях увеличивается на четыре порядка от современных и позднеголоценовых образцов к самым древним. Убывание содержания в костных остатках во времени наблюдается только для Zn – переходного элемента из группы железа, но эту потерю можно отметить лишь как тенденцию, которая проявляется не во всех случаях (см. табл. 3.12).

На втором этапе проведен факторный анализ всех образцов нижнечелюстных костей по содержанию в них элементов. Анализу подвергнута матрица с 29 образцами и 54 элементами. Предварительно были рассчитаны парные коэффициенты корреляции Пирсона каждого с каждым образцом по содержанию элементов. Можно выявить группы образцов, образованные близкими по значению коэффициентами корреляций. Весь диапазон варьирования располагается в интервале от 0,16 до 1. Так, образец современной кости с острова Врангеля имеет коэффициент корреляции близкий к 1 (0,95 и более) с 11 образцами. Все они имеют голоценовый возраст, 5 из них происходят из местонахождения Кыбла, 5 из Навеса Старик и 1 из Грота Филин. Значения коэффициента корреляции от 0,8 до 0,94 связывают данный образец с образцами из местонахождений Навес Старик, Навес Светлый, от 0,79 до 0,5 – с образцами местонахождений Дыроватый Камень, Атамбазчинк.

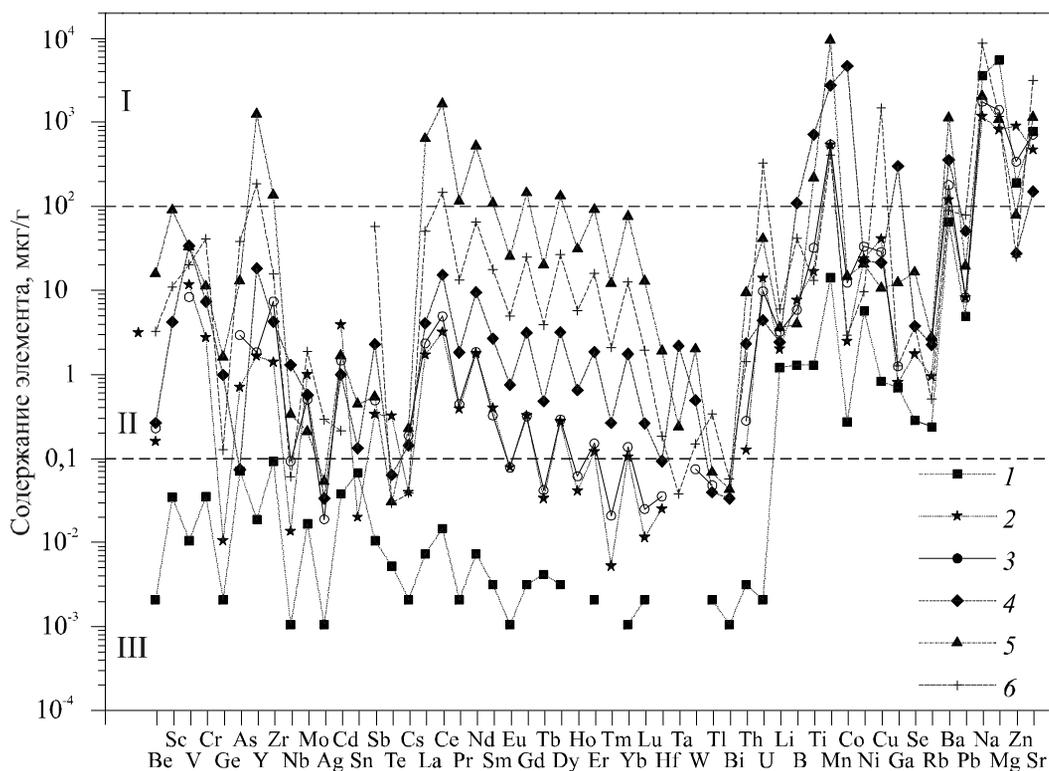


Рис. 3.1. Примеры распределения содержания макро- (I), микро- (II) и ультрамикроэлементов (III) в современных (1) и ископаемых (2–6) костных остатках разного возраста:

1 — *Dicrostonyx vinogradovi*, о-в Врангеля, современность; 2 — *D. torquatus*, Дыроватый Камень на р. Чусовой, позднеледниковье; 3 — *D. torquatus*, Идрисовская пещера, 20–40 тыс. лет; 4 — *D. guiljelmi*, Жилище Сокола, первая половина позднего плейстоцена; 5 — *Allophajomys pliosaenicus*, Скородум, эоплейстоцен; 6 — *Cylindrodontidae*, Атамбазинк, олигоцен

При сравнении с образцами из пещер Идрисовская, Жилище Сокола, Махневская Ледяная величина коэффициента была от 0,5 до 0,2 и менее 0,2 — с остатками из местонахождений Жилище Сокола и Скородум. Такое распределение в целом соответствует представлениям о возрасте образцов, за некоторыми исключениями. Прежде всего, это образец из местонахождения Атамбазинк, который имеет самый большой возраст (30 млн. лет), но по коэффициенту корреляции оказался в группе образцов с возрастом всего около 10 тыс. лет.

Приведенные выше данные, как и многочисленные литературные сведения, свидетельствуют о том, что элементный состав образцов связан с их возрастом, но эта связь проявляется далеко не по всем элементам, и даже там, где заметна, она осложнена зависимостями от каких-то других факторов, учет которых в настоящее время не представляется возможным.

Результаты факторного анализа позволяют выявить некие совокупности сочетаний элементов, характерных для групп образцов.

По величине нагрузок можно судить о вкладе переменных в образовании того или иного фактора.

В первый фактор максимальные нагрузки внесли образцы из слоев голоценового возраста (хотя величины вклада далеко не одинаковы), а минимальные нагрузки — из местонахождений Жилище Сокола (наиболее древнее из карстовых) и Скородум. Второй фактор, с одной стороны, образован за счет влияния образцов из голоценовых слоев, и из Идрисовской пещеры и Дыроватого Камня, с другой. Сопоставление положений образцов в пространстве первого и второго факторов с особенностями их элементного состава не оставляет сомнений в том, что эти факторы отражают степень накопления серии элементов. Прежде всего это РЗЭ (рис. 3.2) и некоторые другие ВЗЭ (Sc, Y, Zr, Hf, Ta, Th, U); их общее суммарное содержание в голоценовых образцах на четыре порядка ниже, чем в наиболее древних (табл. 3.12).

Прежде чем обсуждать связь содержания ВЗЭ с геологическим возрастом образцов и

Таблица 3.12. Суммарное содержание ВЗЭ в изученных образцах до и после лабораторного отжига при 800°С, мкг/г

Местонахождение	Слой	Горизонт, (глубина, см)	Вид	Образец	ΣВЗЭ до отжига	ΣВЗЭ после отжига
Остров Врангеля			DT*	Н.ч.	0,12	
			DT*	М ³ 4		0,08
Грот Филин			OZ	Н.ч.	1,16	
				Резец	1,19	
Кыбла 1	Сбор с поверхности	Гор. 0, (0–0,5)	AT	Н.ч.3	1,45	0,35
Кыбла 2	Слой 1	Гор. 0, (0–0,5)	AT	Н.ч.	0,47	
		Гор. 1, (0,5–1,5)	AT	««	0,12	
	Слой 3	Гор. 5, (6–9)	AT	Н.ч.3	6,98	5,69
			AT	Н.ч.	4,17	
Навес Старик	Слой 1	Гор. 1, (0–1)	AT	««	1,37	
		Гор. 3, (2–3)	AT	««	0,65	
		Гор. 5, (4–5)	AT	««	1,47	
		Гор. 11, (10–11)	AT	««	1,71	
		Гор. 11, (10–11)	AT	««	2,54	
	Слой 2	Гор. 18, (20–23)	AT	Н.ч.2	5,45	5,34
Дыроватый Камень на р. Чусовой			DT	Н.ч.5	24,55	
					36,00	
			DT	Н.ч.6	29,36	
					20,05	
			DT	М ³ 3		17,51
Идрисовская пещера		Гор. 8, (100–110)	DT	Н.ч.	21,92	
			DT	««	19,30	
Навес Светлый	Слой 2	Гор. 5, (40–50)	AT	Н.ч.2	17,94	23,62
			CL	Н.ч.1	19,97	16,55
			CL	Н.ч.3	16,33	24,26
			DT	Н.ч.	23,89	28,07
	Слой 5	Гор. 15, (130–140)	DT	««	483,20	
			DT	««	365,42	
			DT	««	711,16	
		Гор. 18, (160–170)	LL	««	774,03	
Жилище Сокола	Б/1 I	30–45	DT**	««		917,52
	А/1 I	30–45	DT**	Резец	226,87	
		30–45	DT**	Н.ч.	78,05	
	А/1 IV	60–75	DT**	Резец	110,37	
	А/1 I	60–75	DT**	««	632,42	
60–75		DT**	Н.ч.	131,76		
Махневская Ледяная пещера			AT	««	8,19	
Скородум			AP	««	4900,06	
Атамбазчинк			Cyl	Кость	894,38	
			Cyl	Резец		790,30
Навес Смотровой				Грунт	121,36	
Жилище Сокола				««	227,03	
Навес Светлый	Слой 2			««	50,38	
	Слой 5			««	318,79	

Примечание: AT – *Arvicola terrestris*, OZ – *Ondatra zibethicus*, DT – *Dicrostonyx torquatus* (* – *D. vinogradovi*; ** – *D. guillemi*), CL – *Clethrionomys*, LL – *Lagurus lagurus*, AP – *Allophajomys pliocaenicus*, CYL – *Cylindrodontidae*. Σ ВЗЭ – сумма содержаний элементов Sc, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U.

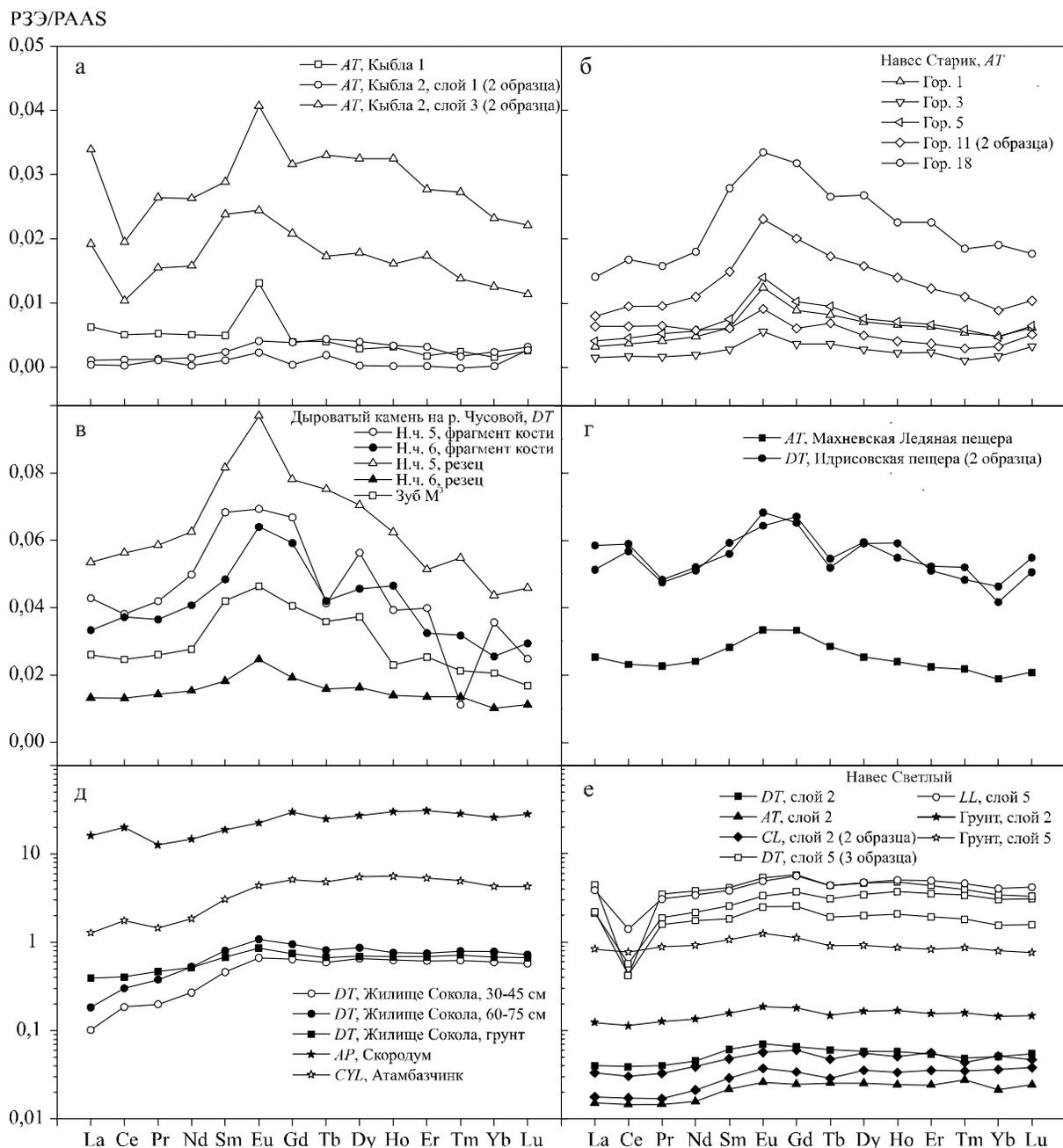


Рис. 3.2. Примеры распределений РЗЭ в ископаемых фрагментах челюстей (а–е), зубах (в) разных видов грызунов и грунтах (д, е) из различных местонахождений. Нормировка на пост-архейские австралийские сланцы — РААС.

AT — *Arvicola terrestris*, LL — *Lagurus lagurus*, DT — *Dicrostonyx torquatus* (остатки копытных леммингов из местонахождения Жилище Сокола относятся к виду *D. guillemi*), CL — *Clethrionomys* sp., AP — *Allophajomys pliocaenicus*, CYL — *Cylindrodontidae*

другими факторами, необходимо рассмотреть степень ее варьирования в разных костных элементах одной особи. Нами были проанализированы вариации суммарных содержаний ВЗЭ в различных участках нижней челюсти копытного лемминга из пещеры Дыроватый Камень на р. Чусовой — во фрагментах ее диастемальной и альвеолярной части, а так-

же в резце (рис. 3.3) Установлено, что суммарные содержания ВЗЭ составляют 24,6, 36,0, 29,4 мкг/г соответственно, т.е. различаются достаточно значимо. Еще более существенные различия (13,5 и 20,1 мкг/г) между резцом и диастемальной частью установлены по содержанию ВЗЭ в фрагментах другой челюсти. Исходя из полученных данных, в дальнейшем

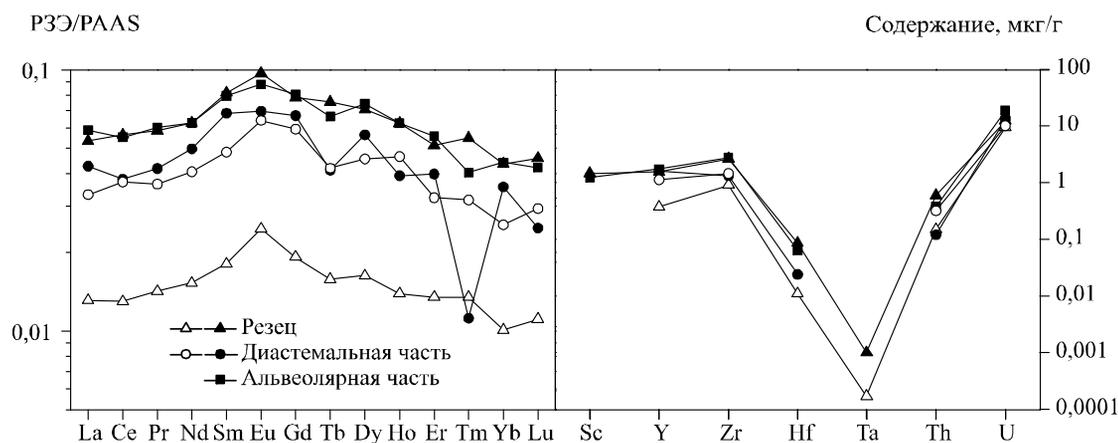


Рис. 3.3. Содержание РЗЭ (слева) и других ВЗЭ (справа) в разных фрагментах двух нижних челюстей *Dicrostonyx torquatus* из местонахождения Дыроватый Камень на р. Чусовой.

Для одной челюсти проанализированы фрагмент резца, диастемальной и альвеолярной части (черные знаки), для другой — фрагмент резца и диастемальной части (белые знаки). Нормировка РЗЭ на РААS — постархейские австралийские сланцы

мы исследовали преимущественно фрагменты одной и той же части кости, а именно, извлеченные из диастемальных частей нижней челюсти. Все прочие случаи оговорены особо.

Проанализируем образцы, возраст которых установлен наиболее четко и существенно различается. Суммарное содержание 21 высокозарядного элемента в современном и позднеголоценовых образцах, возраст которых в среднем можно оценить в 1000 лет, составляет 0,12–4,68 мкг/г (в среднем 1,25 мкг/г), в то время как для 6 образцов из пещеры Дыроватый Камень на р. Чусовой, возраст которых на порядок больше, — 13,5–36,0 мкг/г (в среднем 23,49 мкг/г). У образцов из пещеры Жилище Сокола возрастом более 30 тыс. лет суммарное содержание равно 78–632 мкг/г (в среднем 235,9 мкг/г), а для образца возрастом около 1 млн. лет — 4900 мкг/г.

Представляет интерес сопоставление этих величин с содержанием тех же элементов во вмещающей костные остатки породе. Так, для позднеголоценовых отложений из местонахождения Навес Смотровой суммарное содержание составляет 121,4 мкг/г, в отложениях пещеры Жилище Сокола возрастом более 30 тыс. лет оно больше почти в два раза — 227,0 мкг/г; в костных остатках из позднеголоценового местонахождения Грот Филин (из отложений, аналогичных таковым в Навесе Смотровом) — 1,19 мкг/г, а из Жилища Сокола — 235,9 мкг/г (рис. 3.4). Полученные данные позволяют сделать три важных вывода:

- 1) существуют различия (в 2 раза) в содержании высокозарядных элементов в пещерном суглинке карстового происхождения и в темносерой супеси с заметной долей почвы позднего голоцена с площадки перед карстовым навесом;
- 2) содержание высокозарядных элементов в костных остатках, находившихся во вмещающей породе позднего голоцена (возраст около 1000 лет), на 2 порядка меньше, чем в породе;
- 3) нахождение костных остатков в пещерных суглинках более 30 тыс. лет привело к тому, что разница между содержанием высокозарядных элементов в породе и костных остатках практически исчезла. К сожалению, мы не располагали материалами для сравнения содержания элементов в породе и костных остатках большего возраста. Для костных остатков из коллекций, исследованных в нашей работе, максимальное содержание этой группы элементов (4900 мкг/г) наблюдалось в образце из аллювиального местонахождения Скородум возрастом около 1 млн. лет.

В образце возрастом около 30 млн. лет содержание этих элементов оказалось не только не больше, но в 5 раз меньше (894,4 мкг/г). Наш материал не позволяет проанализировать причину такого явления, но оно явно показывает, что накопление элементов зависит не только от геологического возраста.

При использовании содержания микроэлементов в качестве показателя степени фоссилизации костной ткани и относительного возраста остатков необходимо попытаться

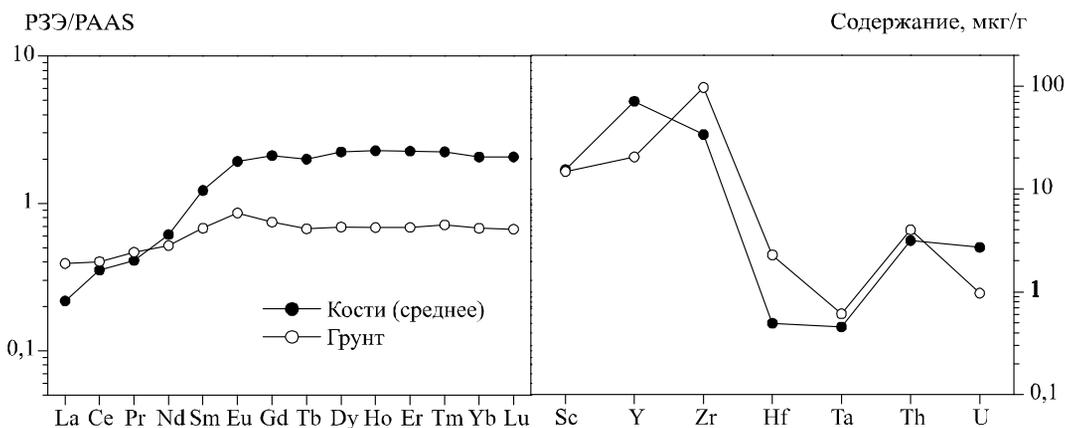


Рис. 3.4. Содержание PЗЭ (слева) и других ВЗЭ (справа) в костях и грунте из местонахождения Жилище Сокола. Нормировка PЗЭ на PAAS — постархейские австралийские сланцы

выяснить прежде всего следующие вопросы: какова степень вариаций этого содержания для синхронных образцов и существует ли специфика такого варьирования в зависимости от геологического возраста образцов?

Материалом для поиска ответа на эти вопросы послужили образцы из 4 позднеголоценовых местонахождений: о-в Врангеля, Кыбла 1 и Кыбла 2, грот Филин. Современные костные остатки из свежих погадок полярных сов не имели прямого контакта с почвой, так как находились в комке из шерсти животных. В них суммарное содержание 21 ВЗЭ составляло 0,116 мкг/г (образец с о-ва Врангеля, проанализированный после отжига, в расчеты не включался). Из отложений навесов Кыбла 1 и Кыбла 2 возрастом в несколько сотен лет было проанализировано 5 образцов (см. табл. 3.12). В геологическом смысле первые 3 образца (из местонахождения Кыбла 1 и слоя 1 Кыбла 2) можно считать синхронными, для этих образцов суммарное содержание ВЗЭ составило 1,45, 0,47 и 0,12 мкг/г, что близко к показателям для современной кости с о-ва Врангеля и кости из местонахождения Грот Филин (1,19 мкг/г), возраст которого оценен в несколько десятков или первые сотни лет. Для образцов с больших глубин отложений навеса Кыбла 2 суммарное содержание составило 4,17 и 6,98 мкг/г. Ориентировочная оценка возраста образца из самой нижней части отложений Кыбла 2 едва ли превышает 1000 лет. Таким образом, можно принять, что среднее содержание микроэлементов в отложениях навесов Кыбла 1 и Кыбла 2 равно 3,45 мкг/г.

Полученные результаты позволяют заключить, что при попадании костных остатков в почвенные слои или карстовые отложения с первичными продуктами разложения известняка содержание микроэлементов в них возрастает примерно от десятых долей мкг/г до единиц, т.е. на порядок, всего за несколько десятков или сотен лет. Синхронные в геологическом смысле образцы позднеголоценового возраста могут на порядок различаться по содержанию высоkozарядных микроэлементов — в зависимости от степени контакта с вмещающей породой. Можно грубо оценить скорость накопления микроэлементов за первую тысячу лет в несколько единиц мкг/г (едва ли более 10). Таким образом, уровень различий в несколько единиц мкг/г (по сумме 21 ВЗЭ) не может свидетельствовать о существенной разнице в возрасте в пределах позднего голоцена.

Эти же вопросы были рассмотрены на примере 6 образцов из пещеры Дыроватый Камень на р. Чусовой возрастом около 13 тыс. лет. Как следует из данных, представленных в главе 1, нет оснований считать, что различия в возрасте этих образцов превышают 1000 лет. Анализ этих материалов осложнен тем, что 3 образца представляют собой зубы грызунов, и 3 — нижнечелюстные кости. Средняя сумма содержания 21 ВЗЭ для трех первых образцов (зубов) составила 20,1 мкг/г, а для 3 нижнечелюстных костей — 26,88 мкг/г; внутри каждой категории различия между образцами составляют примерно 15 мкг/г при разбросе в возрасте около 1000 лет. Если

сравнить содержание в остатках костной ткани нижних челюстей из местонахождения Дыроватый Камень с аналогичными образцами позднеголоценового возраста, то можно условно оценить накопление микроэлементов за 12 тыс. лет — это примерно 25 мкг/г, т.е. около 3 мкг/г за 1000 лет.

Третий хроносрез, для которого получены данные по содержанию микроэлементов, датирован возрастом около 35 тыс. лет — это образцы из пещеры Жилище Сокола. В описании местонахождения отмечалось, что при указанном возрасте длительность накопления остатков в нем была значительна и могла составлять несколько тысяч лет. Наиболее реалистичной можно считать экспертную оценку в 5–7 тыс. лет, т.е. примерно от 35 до 40–42 тыс. лет от наших дней. Примем средний возраст этих материалов за 40 тыс. лет. Суммарное содержание 21 ВЗЭ в 5 образцах серии варьировало существенно (от 78 до 632 мкг/г, в среднем 235,9 мкг/г), а в грунте, содержащем эти кости, — 227,03 мкг/г, причем основная доля приходилась на цирконий, церий, иттрий, неодим, лантан и скандий (Zr, Ce, Y, Nd, La, Sc). Если проследить разницу концентраций отдельных элементов в грунте и образцах ископаемых остатков, то при усреднении значений будет очевидно, что содержание большинства РЗЭ в грунте несколько меньше или примерно такое же, как в костях. Если же рассматривать все ВЗЭ, то для циркония (Zr) и гафния (Hf) наблюдалась обратная ситуация — в костях их было меньше, чем в грунте. Рассчитав на основе этой средней оценки скорости накопления элементов на отрезке времени от периода образования остатков в пещере Дыроватый Камень до такового в пещере Жилище Сокола, получим 8 мкг/г за 1000 лет. Аналогичная оценка скорости накопления получилась и для интервала, разделяющего время образования отложений в навесе Кыбла 2 и в пещере Жилище Сокола — порядка 6 мкг/г за 1000 лет. При сравнении образцов с разницей в 1 млн. лет (из позднеголоценовых выборок и местонахождения Скородум) получаем оценку скорости накопления ВЗЭ в 4,9 мкг/г за 1000 лет. Таким образом, разные варианты расчетов дают результаты одного порядка 4,9–8,3 мкг/г за 1000 лет (т.е. менее 10 мкг/г).

Вариации скорости накопления в рамках оцененного интервала значений, скорее всего,

обусловлены следующими основными факторами: повышенными величинами скорости накопления на первом этапе фоссилизации, разным содержанием элементов во вмещающей породе (флюиде), возможным фракционированием элементов в разных условиях фоссилизации. Именно эти факторы осложняют использование показателя содержания ВЗЭ в качестве меры абсолютного возраста костных остатков, но при этом данный показатель вполне удовлетворительно отражает степень синхронности остатков внутри однородных слоев в пределах одного местонахождения. Чтобы получить количественные оценки, необходимо накопление дополнительных экспериментальных данных, но на качественном уровне можно утверждать, что следует придавать существенное значение различиям в возрасте образцов из примерно однотипных местонахождений, если эти различия по содержанию элементов составляют не единицы мкг/г, а десятки, сотни и даже тысячи мкг/г.

Чтобы описать феноменологию накопления микроэлементов в костных остатках образцов неизвестного возраста, синхронность которых внутри слоя вызывает сомнения, мы сравнивали их с теми образцами, возраст которых известен. Для этого были использованы образцы из отложений слоев 2 и 5 Навеса Светлый, пещер Махневской Ледяной и Идрисовской, серии образцов из разных горизонтов местонахождения Навес Старик.

Вероятность присутствия в отложениях слоя 2 Навеса Светлый остатков существенно разного возраста была оценена как высокая (см. табл. 1.14), а возраст слоя — как соответствующий позднему или среднему голоцену. Голоценовый возраст слоя 2 надежно обоснован серией независимых данных, и присутствие в нем копытных леммингов, синхронных этому слою, означало бы открытие реликтового местообитания этого вида в отрыве от основного ареала. Поздне- или среднеголоценовый возраст этих находок маловероятен еще и потому, что остатки леммингов типичны для позднего плейстоцена и известны из многих местонахождений того времени, включая и слой 5 навеса Светлый, однако в промежутке, отделяющем конец позднего плейстоцена от времени образования слоя 2 (не менее 5000 лет), нигде в средних широтах Евразии обнаружены не были.

Установлено, что количество ВЗЭ в костных остатках копытного лемминга, водяной полевки и двух нижних челюстей лесных полевок достаточно близко. Суммарное содержание ВЗЭ в нижней челюсти копытного лемминга из слоя 2 составляет 23,89 мкг/г. Для остатков других видов (лесных и водяной полевок), присутствие которых в слое 2, как и в любых других голоценовых и плейстоценовых отложениях региона представляется обычным, оно составляет 17,94, 19,97 и 16,33 мкг/г. Небольшой разброс в значениях может иметь место и в относительно синхронных остатках, однако нельзя исключать и возможность таких различий вследствие несколько большей древности остатков копытного лемминга. Если предположить, что близость уровней содержания ВЗЭ из разных местонахождений может свидетельствовать о близком возрасте костных остатков, то именно такое заключение можно было бы сделать на основании сравнения челюсти копытного лемминга из слоя 2 и Дыроватого Камня на р. Чусовой возрастом около 12 тыс. лет, а это противоречит предполагаемому для слоя 2 Навеса Светлый поздне- или среднеголоценовому возрасту. Однако в данном случае важнее было бы сопоставить уровни содержания элементов в костях из слоя 2 и слоя 5, который представляется наиболее вероятным источником переотложения.

Из слоя 5 были получены оценки содержания ВЗЭ для 4 образцов костных остатков грызунов, причем 2 из них представляли верхнюю часть слоя (гор. 15 и 16) и 2 были взяты из гор. 18; 3 образца принадлежали копытному леммингу и 1 (из гор. 18) — степной пеструшке. Количество ВЗЭ в двух «верхних» образцах составило 483,20 и 365,42 мкг/г, а «нижних» — 774,03 и 711,16 мкг/г. Различия между первой и второй парами образцов могут указывать на длительный период накопления костных остатков в слое 5, но едва ли свидетельствуют о переотложенности какого-либо из образцов. Важнее отметить, что содержание ВЗЭ в костях из слоя 5 более чем на порядок выше, чем в образцах из слоя 2, что вполне согласуется с их содержанием в соответствующих породах, из которых состоят рыхлые отложения слоев. Показатели в костях и вмещающей породе для каждого слоя примерно соответствуют друг другу, но резко различаются между слоями.

Напомним, что сумма ВЗЭ для грунтов из слоя 5 равна 318,79 мкг/г, а для слоя 2 — 50,38 мкг/г.

Сопоставление концентраций ВЗЭ в костных образцах из слоев 2 и 5 и соответствующих грунтах (рис. 3.4 и 3.5) показало, что в слое 2 всех элементов, кроме урана, в грунте больше, чем в костях, тогда как для слоя 5 соотношение иное — содержание большинства элементов в грунте ниже (исключение составляют цирконий, гафний, тантал и торий). Общим для слоев 2 и 5 является большое количество урана в костях (по сравнению с вмещающей породой) и значительно меньшие по сравнению с породой показатели содержания в костях тантала, гафния и циркония. Такие же соотношения были отмечены и для образцов из пещеры Жилище Сокола.

Изложенные выше данные о содержании элементов в костях и вмещающей породе из слоев 2 и 5 Навеса Светлый подтверждают синхронность этих остатков в каждом из слоев. Тем не менее, это не противоречит предположению о возможном переотложении костных остатков, найденных в слое 2. Например, нельзя исключать того, что все подвергнутые анализу на микроэлементы образцы прошли одинаковый путь переотложения и, естественно, имеют близкие содержания ВЗЭ. Существенное (на порядок) отличие в содержании ВЗЭ в костях из слоев 2 и 5 не исключает и вероятности того, что в слой 2 кости могли быть переотложены именно из слоя 5. Если процесс шел именно так, то приходится допустить потерю части ВЗЭ из костной ткани при попадании в «новую» геохимическую среду, которая по этому показателю значительно беднее исходной.

Существенный разброс значений содержания ВЗЭ в слое 5 дает основание считать, что накопление остатков в нем шло долго и могло охватывать значительный интервал позднего валдая.

Для местонахождения Навес Старик показатели содержания элементов определены по 6 костным остаткам водяной полевки из двух первых слоев, из них 5 образцов взяты с разных глубин слоя 1 (от поверхности до глубины 17 см). Содержание ВЗЭ варьирует в них от 0,65 до 2,54 мкг/г; такой диапазон величин вполне может характеризовать образцы разного возраста в пределах нескольких сотен и первых тысяч лет. Показатель образца

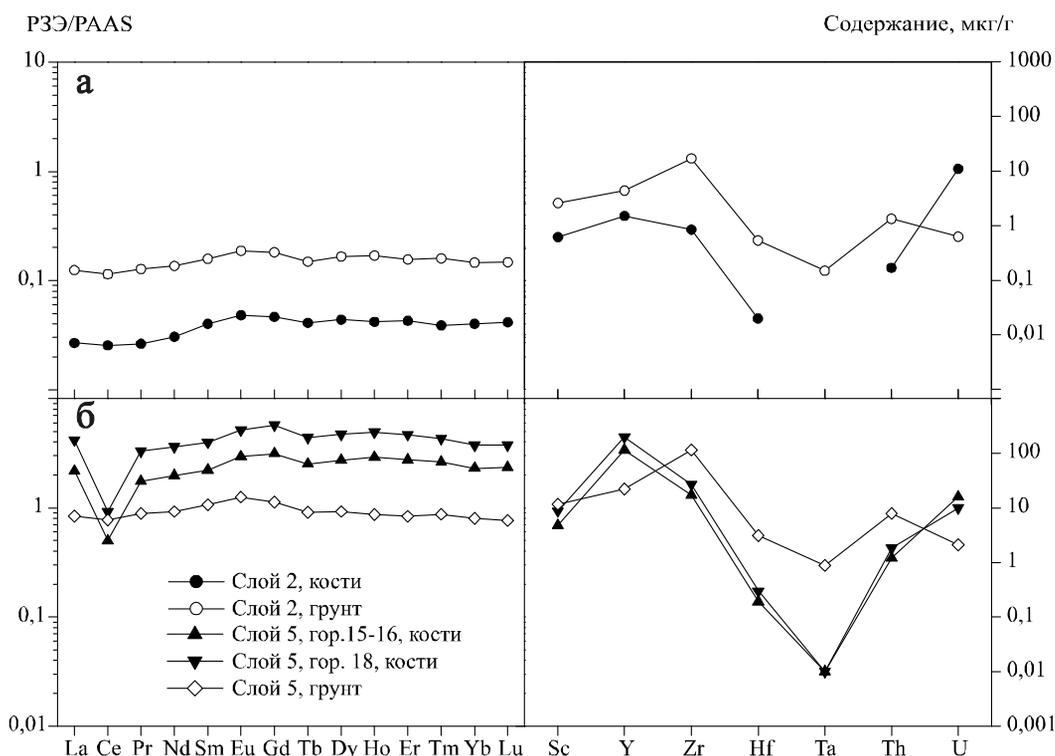


Рис. 3.5. Содержание РЗЭ (слева) и других ВЗЭ (справа) в костях (среднее) и грунтах из слоя 2 (а) и слоя 5 (б) местонахождения Навес Светлый. Нормировка РЗЭ на PAAS — постархейские австралийские сланцы

из слоя 2 составил 5,45 мкг/г, что не противоречит представлениям о его возрасте в пределах позднего—среднего голоцена.

Образец из Идрисовской пещеры, исследованные отложения которой имели возраст 21–36 тыс. лет и накапливались примерно в течение 10 тыс. лет, тоже попали в группу с высокой вероятностью наличия переотложенных костных остатков. Общее содержание высоkozарядных элементов в двух изученных образцах оказалось очень близким (21,9 и 19,3 мкг/г). Аналогичные величины были получены для образцов возрастом почти в два раза меньшим (Дыроватый Камень на р.Чусовой). Такое соотношение показателей возраста и накопления микроэлементов может свидетельствовать о том, что возраст этих конкретных образцов оказался меньше, чем тех, по которым были получены радиоуглеродные даты, либо накопление микроэлементов в Идрисовской пещере могло идти медленнее, чем в пещере Дыроватый Камень на р.Чусовой. Один вывод можно сделать определенно: характер фоссилизации, судя по накоплению высоkozарядных элементов в исследованных образцах, очень близок, что, вероятно, может указывать на их синхронность.

Из **Махневской Ледяной пещеры** был проанализирован всего один образец нижней челюсти водяной полевки. Возраст костных остатков из этой пещеры имеет разные оценки, от голоцена до микулинского межледниковья. Вполне возможно, что какая-то часть костных остатков накопилась в голоценовое время, тогда как другая — значительно раньше, возможно, именно в межледниковье. Содержание высоkozарядных элементов в исследованном образце оказалось равным 8,19 мкг/г. Такие величины (менее 10 мкг/г) были характерны для серии образцов из позднего голоценовых отложений гротов и навесов, описанных ранее, т.е. по показателю накопления изученных элементов образец из Махневской Ледяной пещеры близок к позднеголоценовым. Разумеется, это не означает, что другие костные остатки из отложений Махневской Ледяной пещеры не могут иметь другие характеристики.

Были исследованы особенности микропримесного состава ряда костных остатков из местонахождений Кыбла, Навес Светлый, Навес Старик, Атамбазчинк и Жилище Сокола после их лабораторного отжига при 800°С (табл. 3.13, рис. 3.6). Идея проведения подобных исследований состоит в том,

Таблица 3.13. Элементный состав фрагментов нижнечелюстных костей различных грызунов и резца *Cylindrodontidae* из ряда местонахождений после лабораторного отжига при 800°C, мкг/г

Состав	Местонахождение						Жилище Сокола (30–45)	Атамбаз- чинк	
	Кыбла 1	Кыбла 2	Навес Старик	Навес Светлый					
Слой, горизонт, (глубина, см)	Гор. 0 (0–1)	Гор. 5 (6–9)	Гор. 18 (20–23)	Слой 2, гор. 5, (40–50)					
Вид	AT	AT	AT	DT	AT	CL	CL	DT	CYL
Масса навески, мг	9,1	10,4	8,1	5,7	10,3	6,9	2,9	8,2	32,3
Li	0,45	0,43	1,44	1,66	1,65	1,77	1,23	3,42	5,67
Be	н/о	0,03	0,03	0,38	0,27	0,39	0,46	0,66	2,58
B	2,55	1,68	4,42	7,57	7,12	5,09	4,39	0,92	44,3
Na	3928	2179	2867	2365	2277	2611	2212	3980	9051
Mg	5776	4006	2655	1258	1140	1097	1152	1455	1121
Al	18,8	73,4	207,1	807,3	251,9	889,1	582,8	н/о	794,6
Sc	0,13	0,03	н/о	0,25	0,14	0,62	н/о	54,9	5,46
Ti	1,77	2,57	5,31	19,3	7,74	18,2	22,8	906,8	11,2
V	0,02	1,91	3,45	10,1	9,13	9,59	12,5	79,7	14,2
Cr	н/о	0,19	0,16	0,79	1,04	1,03	1,99	13,0	65,0
Mn	61,5	473,3	42,2	201,7	33,1	425,5	91,2	8569,3	451,4
Co	0,79	0,74	0,86	1,57	1,10	1,69	1,43	18,9	4,14
Ni	14,0	13,9	14,5	24,7	23,0	27,3	27,0	27,4	10,2
Cu	1,72	4,83	3,61	7,43	8,44	8,94	8,03	14,1	653,3
Zn	345,4	352,7	277,5	324,9	200,2	341,0	257,0	436,7	26,9
Ga	0,91	0,86	0,81	0,90	0,85	1,05	0,99	2,87	1,02
Ge	н/о	0,005	0,007	0,03	0,01	0,03	0,03	0,30	0,08
As	0,07	0,21	0,80	1,34	1,17	0,92	1,02	9,37	111,1
Se	1,45	1,24	0,56	1,59	1,65	0,91	3,42	4,04	2,47
Rb	0,70	0,13	0,29	0,96	0,19	1,25	н/о	3,23	0,37
Sr	504,0	218,5	544,0	854,0	388,1	473,6	208,3	455,0	3601
Y	0,05	1,19	0,93	2,11	1,33	2,00	1,80	288,2	81,9
Zr	0,001	0,12	0,15	1,55	1,08	1,70	1,48	32,7	18,1
Nb	н/о	н/о	н/о	0,03	0,02	0,04	0,009	0,84	0,03
Mo	0,006	0,01	0,15	0,32	0,09	0,17	н/о	1,42	3,06
Ag	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	0,13	2,49
Cd	0,01	1,32	0,13	1,04	0,72	1,85	0,88	0,79	0,35
Sn	0,02	0,13	0,21	0,10	0,07	0,11	0,25	н/о	н/о
Sb	0,005	0,09	0,03	0,06	0,06	0,06	0,04	1,66	4,52
Te	0,16	0,07	0,10	0,12	0,07	0,25	0,28	н/о	0,06
Cs	н/о	0,003	0,02	0,06	0,02	0,09	0,03	0,17	0,03
Ba	401,2	182,9	257,9	143,9	169,3	148,1	104,7	328,4	99,7
La	0,03	1,24	0,67	1,48	0,60	1,35	0,89	29,4	29,5
Ce	0,05	1,06	1,66	2,96	1,14	2,31	1,87	142,9	66,5
Pr	0,006	0,21	0,14	0,33	0,13	0,30	0,19	17,8	7,18
Nd	0,03	0,87	0,69	1,47	0,58	1,39	1,21	106,3	34,6
Sm	0,01	0,16	0,15	0,30	0,13	0,26	0,19	33,4	9,17
Eu	0,001	0,04	0,04	0,07	0,03	0,07	0,02	9,95	2,64
Gd	0,009	0,14	0,16	0,30	0,14	0,29	0,21	45,9	13,2
Tb	0,000	0,02	0,02	0,04	0,02	0,04	0,02	7,38	2,05
Dy	0,005	0,14	0,13	0,29	0,15	0,24	0,19	51,3	14,4
Ho	0,000	0,02	0,03	0,06	0,03	0,05	0,04	11,1	3,11
Er	0,002	0,07	0,07	0,18	0,09	0,16	0,12	30,6	8,55

Продолжение таблицы 3.13.

Состав	Местонахождение							Жилище Сокола (30–45)	Атамбазчинк
	Кыбла 1	Кыбла 2	Навес Старик	Навес Светлый					
	Гор. 0 (0–1)	Гор. 5 (6–9)	Гор. 18 (20–23)	Слой 2, гор. 5, (40–50)					
Tm	н/о	0,006	0,006	0,02	0,01	0,02	0,004	4,07	1,14
Yb	н/о	0,04	0,06	0,15	0,09	0,13	0,14	24,7	6,83
Lu	0,001	0,007	0,008	0,02	0,02	0,02	0,01	3,69	1,07
Hf	н/о	0,001	0,002	0,03	0,03	0,04	0,02	0,62	0,18
Ta	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	0,06	0,02
W	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	0,80	0,12
Tl	0,002	0,002	н/о	0	н/о	0,00	н/о	0,24	1,35
Pb	2,07	5,65	1,19	26,8	2,28	1,90	0,88	126,6	100,9
Bi	н/о	н/о	н/о	0,06	0,07	н/о	н/о	0,23	0,09
Th	0,02	0,03	0,05	0,24	0,06	0,23	0,09	19,2	0,65
U	н/о	0,31	0,41	16,3	17,9	5,35	15,8	3,41	484,1

Примечание: AT – *Arvicola terrestris*, DT – *Dicrostonyx torquatus*, CL – *Clethrionomys*, CYL – *Cylindrodontidae*.

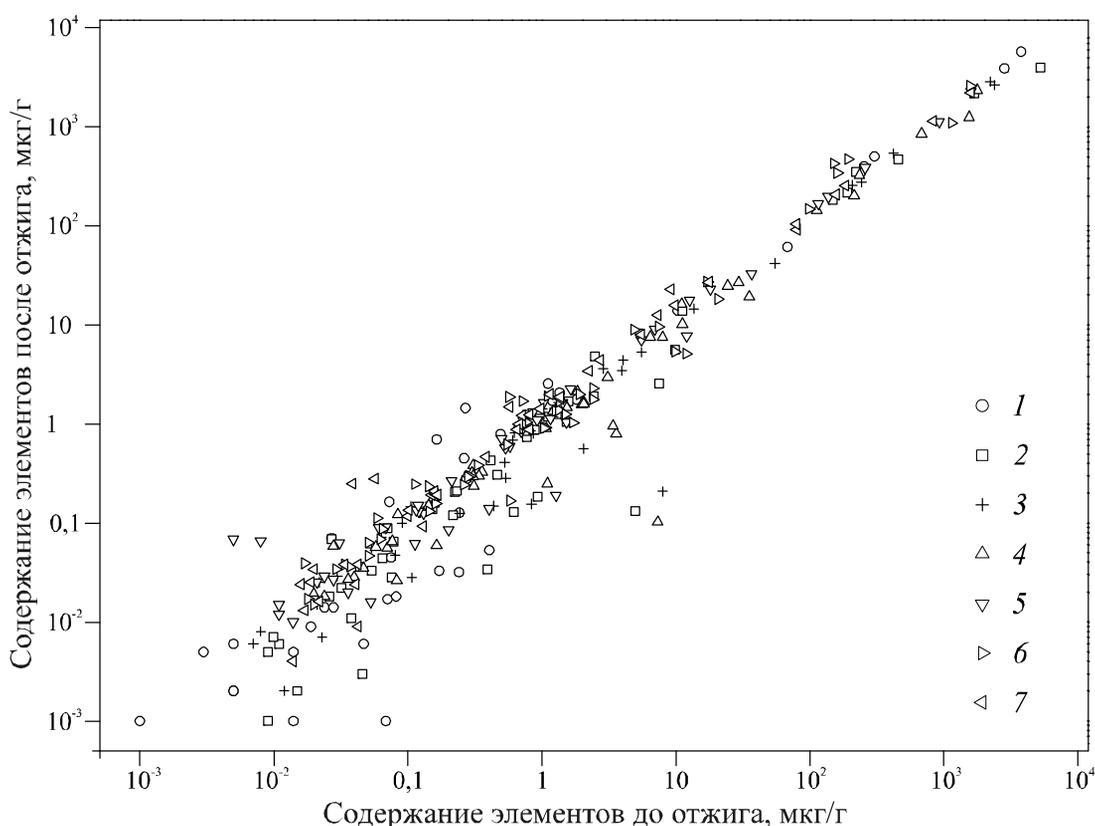


Рис. 3.6. Содержание элементов в костных остатках из различных местонахождений до и после их лабораторного отжига при 800°С

1 – местонахождение Кыбла 1, гор. 0, н.ч. *Arvicola terrestris*; 2 – местонахождение Кыбла 2, гор. 5, н.ч. *Arvicola terrestris*; 3 – Навес Старик, гор. 18, н.ч. *Arvicola terrestris*; 4 – Навес Светлый, слой 2, гор. 5, н.ч. *Dicrostonyx torquatus*; 5 – н.ч. *Arvicola terrestris*, 6 – *Clethrionomys* sp., н.ч. № 1, 7 – н.ч. № 3

что 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 карбоната па-

тита с выделением CO_2 . Вопрос о поведении микроэлементов при отжиге костных остатков оставался ранее открытым, тем не менее его решение представляет определенный интерес в связи с анализом вклада в общее содержание микроэлементов, участвующих в процессах вторичного минералообразования.

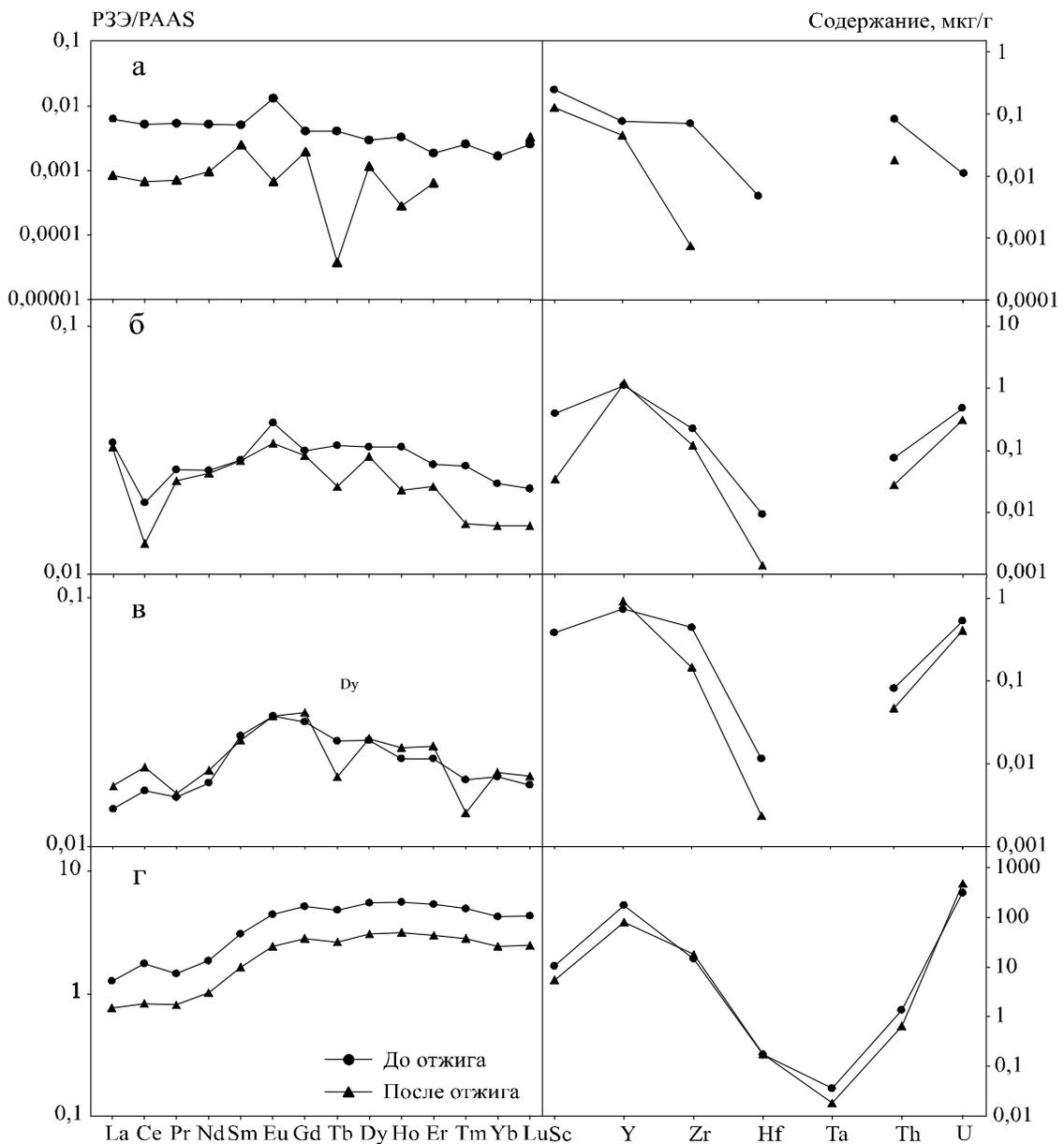


Рис. 3.7. Содержание РЗЭ (слева) и других ВЗЭ (справа) в образцах до и после лабораторного отжига при 800°C . Нормировка РЗЭ на PAAS — постархейские австралийские сланцы. а — нижняя челюсть *Arvicola terrestris*, Кыбла1, поверхность; б — нижняя челюсть *Arvicola terrestris*, Кыбла 2, слой 3; в — нижняя челюсть *Arvicola terrestris*, Навес Старик, гор. 18; г — резец *Cylirodontidae*, Атамбазинк

Для обсуждения различий суммарного содержания ВЗЭ до и после отжига можно использовать восемь пар измерений, результаты которых представлены на рис. 3.7–3.8. Три из них получены для образцов из голоценовых отложений Кыбла1, Кыбла2, Навес Старик, четыре образца – это нижние челюсти разных видов полевок из слоя 2

(гор.5) местонахождения Навес Светлый и один – из олигоценового местонахождения Атамбазчинк. Заметной разницы в соотношении различных элементов между образцами до и после отжига не обнаружено. Отсюда следует, что можно использовать одни и те же образцы сначала для термического, а потом для элементного анализа.

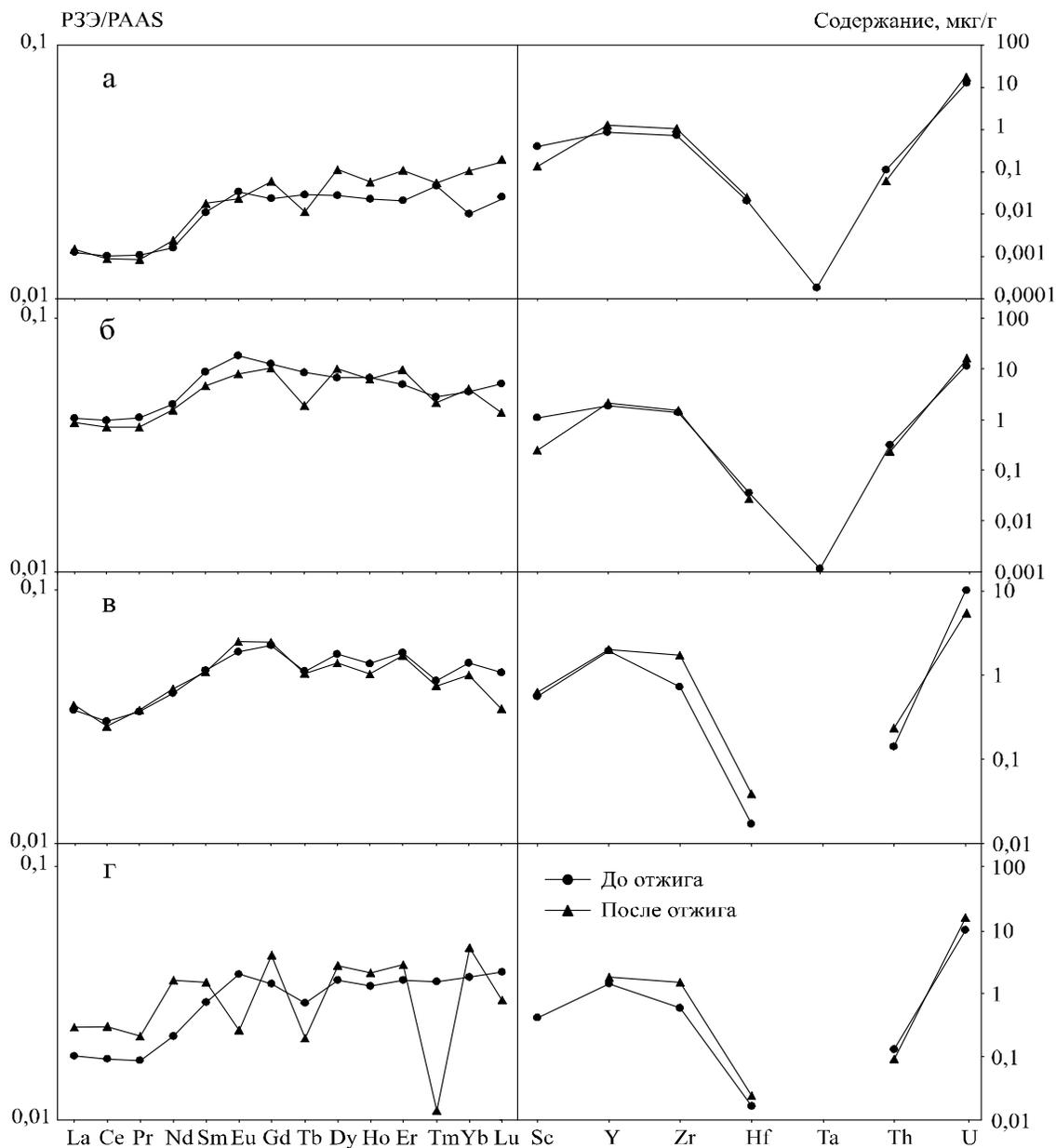


Рис. 3.8. Содержание РЗЭ (слева) и других ВЗЭ (справа) в нижних челюстях разных видов полевок из слоя 2 (гор. 5) местонахождения Навес Светлый до и после лабораторного отжига при 800°С. Нормировка РЗЭ на PAAS – постархейские австралийские сланцы.

а – *Arvicola terrestris*; б – *Dicrostonyx torquatus*; в, г – *Clethrionomys sp.*

3.5. Механизмы и условия накопления микроэлементов в костных остатках

Фоссилизация костной ткани на разных стадиях протекает с неодинаковой скоростью, при этом реализуются разные механизмы накопления/потери микроэлементов. Данный вывод в общем виде подтверждается как литературными, так и изложенными выше данными. Без понимания этих закономерностей невозможно разобраться в том, как процессы накопления/потери зависят от возраста, условий и физико-химических механизмов фракционирования элементов. Согласно материалам серии исследований (Reynard et al., 1999), 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 свойствами последней, и **замещениями** в структурные позиции решетки минерала, контролируемые его объемными кристаллохимическими свойствами. Первые два механизма «формируют» распределение РЗЭ в биогенных апатитах, подвергшихся раннему диагенезу; третий механизм приводит к появлению распределений РЗЭ, типичных для минералов, подвергшихся перекристаллизации во время позднего диагенеза. Обсуждался (Sillen, LeGeros, 1991) вопрос о выделении с использованием специальных схем химического разложения костных тканей микроэлементов, связанных как с первичным биоапатитом, так и с вторичным аутигенным.

Из перечисленных выше механизмов вхождения РЗЭ в апатит только «количественное» вхождение не приводит к их фракционированию относительно флюида, в то время как остальные два механизма характеризуются различными коэффициентами фракционирования.

В табл. 3.14 приведены значения ряда геохимических индикаторов, рассчитанные для изученных образцов. Эти показатели позволяют судить о некоторых особенностях процессов фоссилизации костных остатков и условий, в которых она происходила.

В литературе (Reynard et al., 1999) отмечалось, что отношение La/Yb слабо изменяется при реализации «механизма замещений», но

значимо увеличивается при адсорбционном механизме. Отношение La/Sm , напротив, нечувствительно к адсорбционному механизму, но весьма чувствительно к процессу замещения (при этом отношение возрастает). В итоге оба механизма приводят к значительному увеличению содержания средних РЗЭ в апатите, что выражается в «колоколообразной» форме распределения на диаграммах. Фракционирование имело место, а простое вхождение, вероятно, не наблюдалось.

На рис. 3.9 можно видеть, что перекристаллизация образцов в ходе диагенеза маловероятна; отношения La/Sm и La/Yb в большинстве из них соответствуют величинам, типичным для пресной воды (в пресной, речной и озерной воде они составляют порядка 0,2–1,2).

Более вероятно, что в относительно древних образцах преобладает механизм замещения РЗЭ в решетке гидроксиапатита кости, а в более молодых — адсорбции на поверхности кости.

Один из методов химического датирования коры выветривания на поверхностях горных пород, петроглифов, каменных орудий основан на определении катионного отношения $(Na+Mg)/Ti$ (Вагнер, 2006). Известно, что скорость реакции катионного обмена зависит от особенностей пород и условий окружающей среды. Возникло предположение, что селективное выщелачивание, которое лежит в основе определения степени трансформации поверхности горных пород при образовании пустынного загара, можно оценить и для костной ткани.

Катионы, входящие в состав костной ткани, со временем испытывают влияние процессов селективного выщелачивания, но при этом различные катионы, участвующие в обменных процессах, обладают разной подвижностью, в частности, катионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} выщелачиваются легче, чем катион Ti^{4+} . Таким образом, отношение подвижных катионов к неподвижным, например $(Na+Mg)/Ti$, уменьшается по мере увеличения возраста. Катионные отношения вряд ли можно использовать для прямой оценки возраста костных остатков, однако идея применить этот показатель для оценки степени замещения катионов натрия и магния редкоземельными элементами в решетке гидроксиапатита кости в процессе фоссилизации может оказаться продуктивной.

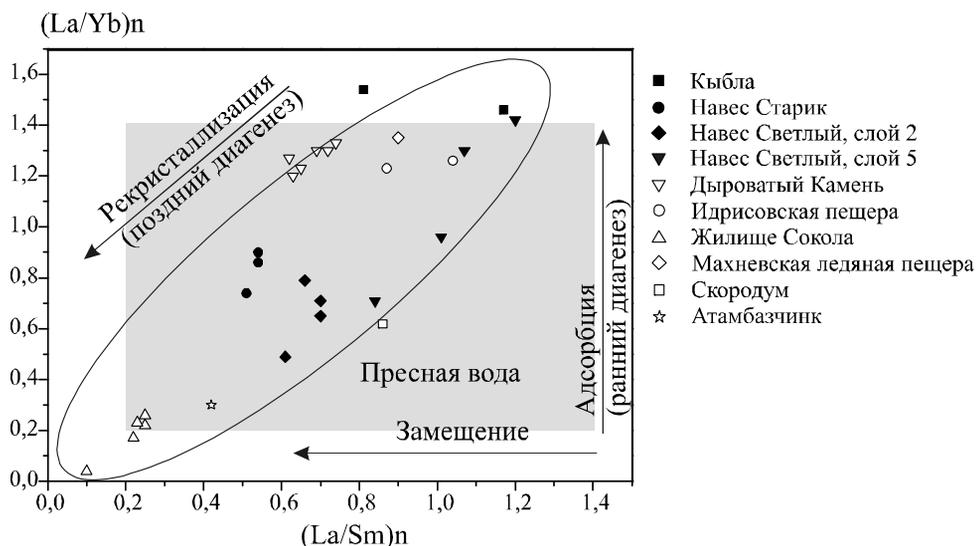


Рис. 3.9. Вариации отношений La/Sm и La/Yb в ископаемых костных остатках из различных местонахождений. Нормировка на пост-архейские австралийские сланцы PAAS, согласно McLennan (1989). Представлены данные для образцов, у которых суммарное содержание ВЗЭ составляет более 0,1 мкг/г.

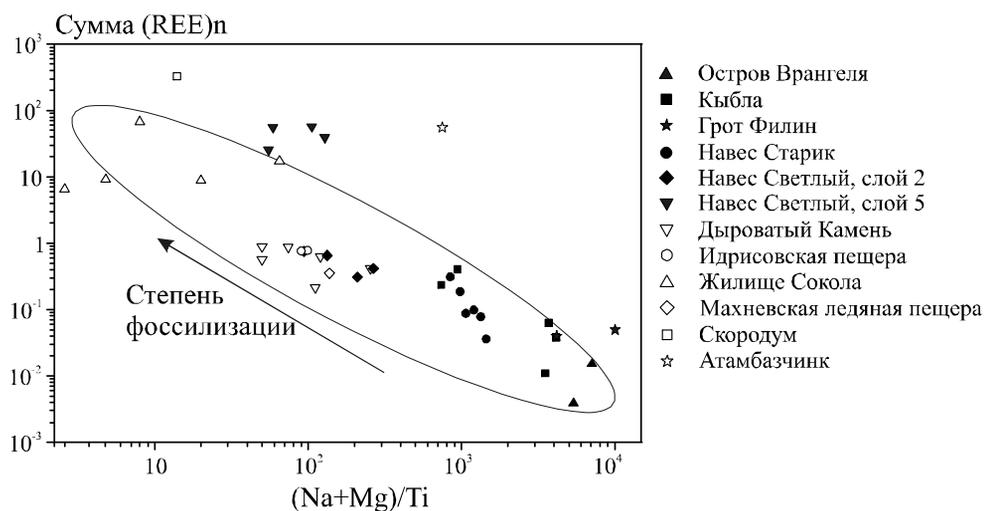


Рис. 3.10. Суммарное содержание РЗЭ и отношение $(Na+Mg)/Ti$ в ископаемых костных остатках из различных местонахождений

На рис. 3.10 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. Это позволяет предположить предпочтительность механизма замещения катионов натрия и магния катионами РЗЭ в решетке гидроксиапатита кости на поздних (конечных) стадиях фоссилизации при сроках захоронения порядка десятков и сотен тысяч лет (пробы из местонахождений Жилище Сокола,

Атамбазчинк, Скородум). В пользу преобладания механизма замещения на поздних стадиях говорит и диаграмма отношений La/Sm и La/Yb в ископаемых костных остатках из различных местонахождений (см. рис. 3.9).

Большинство образцов костных остатков обогатены тяжелыми РЗЭ ($LREE/HREE < 1$). Из геохимии осадочных пород известно (Маслов, 2005), что к обогащению тяжелыми РЗЭ приводят процессы перераспределения осадков. Путь РЗЭ в ископаемые костные остатки, извлеченные из отложений в карстовых полостях, можно воспроизвести лишь достаточно

Таблица 3.14. Геохимические индикаторы, основанные на содержании элементов в изученных костных остатках и грунтах

Местонахождение	Слой, горизонт	Вид	Образец	$\Sigma(\text{REE})_n$	$\Sigma(\text{LREE})_n/\Sigma(\text{HREE})_n$	$(\text{La}/\text{Sm})_n$	$(\text{La}/\text{Yb})_n$	Eu/Eu*	Ce/Ce*	Y/Ho	Dy/Yb	(Na+Mg)/Ti
О. Врангеля		DT	Н.ч.	0,02	0,17	0,34	0,45	1,99	0,98	38	1,7	7077
Кыбла 1	Гор. 0 (0 – 1 см)	AT	Н.ч.	0,06	1,75	1,27	3,83	2,91	0,88	23	1,79	3690
Кыбла 2	Слой 1, гор. 0 (0 – 0,5 см)	AT	Н.ч.	0,04	0,44	0,47	0,48	1,29	0,96	33	1,69	4136
	Слой 1, гор. 1 (0,5 – 1,5 см)	AT	Н.ч.	0,01	0,91	0,33	2,17	2,96	0,38	60	1,92	3513
	Слой 3, гор. 5 (6 – 9 см)	AT	Н.ч.	0,24	0,86	0,81	1,54	1,09	0,6	42	1,43	734
AT		Н.ч.	0,41	0,76	1,17	1,46	1,34	0,65	35	1,4	939	
Грот Филин		OZ	Альвеол. часть н.ч.	0,05	0,68	0,64	0,7	1,63	1,18	30	1,25	10038
			Резец	0,04	0,66	0,58	0,74	1,55	1,1	30	1,32	4159
Навес Старик	Гор. 1, (0 – 1 см)	AT	Н.ч.	0,09	0,64	0,54	0,69	1,65	1	30	1,47	1063
	Гор. 3, (2 – 3 см)	AT	Н.ч.	0,04	0,73	0,51	0,81	1,69	1,14	35	1,57	1442
	Гор. 5, (4 – 5 см)	AT	Н.ч.	0,1	0,71	0,54	0,86	1,57	0,99	30	1,61	1202
	Гор. 11, (10 – 11 см)	AT	Н.ч.	0,08	1,09	1,04	1,96	1,48	0,98	31	1,55	1331
		AT	Н.ч.	0,19	0,69	0,54	0,9	1,32	1,07	28	1,77	976
Гор. 18, (20 – 23 см)	AT	Н.ч.	0,31	0,68	0,51	0,74	1,12	1,12	33	1,4	841	
Дыроватый Камень на р. Чусовой		DT	Диаст. часть н.ч.	0,63	0,98	0,63	1,2	1,03	0,9	41	1,58	120
			Альвеол. часть н.ч.	0,87	0,87	0,74	1,33	1,1	0,93	28	1,68	74
			Резец	0,89	0,85	0,65	1,23	1,22	1,01	25	1,61	50
	DT	Зуб М ³	0,41	0,87	0,62	1,27	1,12	0,95	36	1,82	253	
	DT	Н.ч.	0,57	0,83	0,69	1,3	1,19	1,07	24	1,79	50	
Резец		0,21	0,87	0,72	1,3	1,32	0,96	27	1,62	111		
Навес Светлый	слой 2, гор. 5	DT	Н.ч.	0,75	0,66	0,66	0,79	1,12	0,97	32	1,14	94
		AT	Н.ч.	0,31	0,55	0,7	0,71	1,13	0,98	36	1,18	210
		CL	Н.ч.	0,66	0,58	0,7	0,65	1,05	0,91	38	1,09	133
		Н.ч.	0,42	0,51	0,61	0,49	1,18	0,99	42	0,98	266	
	слой 2		Грунт	2,12	0,67	0,79	0,85	1,1	0,91	26	1,14	9
	слой 5, гор. 15	DT	Н.ч.	39,89	0,47	0,84	0,71	1,07	0,28	39	1,14	130
	слой 5, гор. 16	DT	Н.ч.	56,54	0,63	1,07	1,3	1,09	0,11	42	1,36	60
	слой 5, гор. 18	LL	Н.ч.	58,33	0,54	1,01	0,96	1,03	0,41	39	1,17	107
		DT	Н.ч.	25,85	0,67	1,2	1,42	1,14	0,22	42	1,29	56
слой 5		Грунт	12,88	0,81	0,79	1,05	1,14	0,9	26	1,15	5	
Идрисовская пещера		DT	Н.ч.	0,78	0,78	1,04	1,26	1,13	1,1	30	1,27	99
		DT	Н.ч.	0,76	0,76	0,87	1,23	1,02	1,15	28	1,43	90

Продолжение таблицы 3.14.

Местонахождение	Слой, горизонт	Вид	Образец	$\Sigma(\text{REE})_n$	$\Sigma(\text{LREE})_n/\Sigma(\text{HREE})_n$	$(\text{La}/\text{Sm})_n$	$(\text{La}/\text{Yb})_n$	Eu/Eu*	Ce/Ce*	Y/No	Dy/Yb	(Na+Mg)/Ti
Махневская Ледяная пещера		AT	Н.ч.	0,35	0,81	0,9	1,35	1,09	0,96	35	1,34	137
Жилище Сокола	30 – 45 см	DT	Н.ч.	6,8	0,38	0,22	0,17	1,21	1,23	28	1,1	3
		DT	Резец	8,84	0,42	0,25	0,22	1,17	1,12	36	1,11	20
	60 – 75 см	DT	Н.ч.	9,72	0,51	0,23	0,23	1,23	1,08	33	1,11	5
		DT	Резец	17,12	0,52	0,25	0,26	1,23	1,17	38	1,08	65
		DT	Резец	67,52	0,18	0,1	0,04	1,1	1,07	30	1,07	8
		Грунт	8,86	0,6	0,58	0,58	1,22	0,94	30	1,02	2	
Скородум		AP	Н.ч.	329,58	0,46	0,86	0,62	0,92	1,39	40	1,05	14
Атамбазчинк		CYL	Резец	53,63	0,35	0,42	0,3	1,08	1,29	32	1,29	749

условно. В любом варианте он весьма сложен и включает неоднократные преобразования минерального состава в череде осадочного комплекса палеозойских известняков, из которых образованы карстующиеся породы, в продукты их разрушения, вплоть до закрепления в костных остатках.

В связи с этим интересно было сопоставить степень обогащения тяжелыми РЗЭ вмещающей породы и костных остатков из пещеры Жилище Сокола. Величина этого показателя в породе составила 0,6, а в 5 костных образцах — от 0,18 до 0,52 (в среднем 0,4). Аналогичные величины в грунте и образцах костных остатков из слоя 2 Навеса Светлый составили 0,67 и от 0,51 до 0,66 (среднее по 4 образцам — 0,58) соответственно, а для слоя 5 — 0,81 и 0,47 до 0,67 (среднее по 4 образцам — 0,58). Отсюда видно, что костные остатки, обогащены тяжелыми элементами по сравнению с вмещающей породой, т.е. в процессе фоссилизации идет фракционированное накопление тяжелых РЗЭ.

Как видно из рис. 3.11, для РЗЭ характерен эффект их значительного фракционирования, что отражает особенности взаимодействия флюидов с костным материалом — потерю флюидами легких РЗЭ. Такое явление считается типичным, если привнесение компонентов осуществляется не в ионной, а в форме комплексных соединений с участием лиган-

дов; при этом для ионных флюидов соотношение Са/лиганд $\gg 1$ (нормальные флюиды), а для комплексообразующих Са/лиганд ~ 1 (лигандообогащенные флюиды). Если во флюидах активную роль играют комплексообразователи (лиганды — CO_3^{2-} , F^- , OH^-), то с тяжелыми РЗЭ формируются более стабильные, устойчивые комплексы, чем с легкими. Соответственно лигандообразующими флюидами в относительно больших объемах переносятся именно тяжелые РЗЭ, что приводит к фракционированию: поскольку легкие РЗЭ легче теряются флюидом и сорбируются на поверхности костных остатков в процессе миграции, в конечном счете происходит их обогащение тяжелыми РЗЭ. Отношение Y/No является достаточно чувствительным индикатором фракционирования РЗЭ в процессе миграции гидротермальных флюидов, поскольку эти элементы имеют одинаковые заряды и достаточно близкие значения ионных радиусов, но при этом гольмий «теряется» из воды в 2 раза быстрее, чем иттрий, из-за разницы в способности к комплексообразованию (Kranendonk van et al., 2003). Возрастание величины отношения Y/No является следствием проявления процесса фракционирования (обогащение продуктов кристаллизации тяжелыми лантаноидами, с которыми иттрий имеет большое сродство).

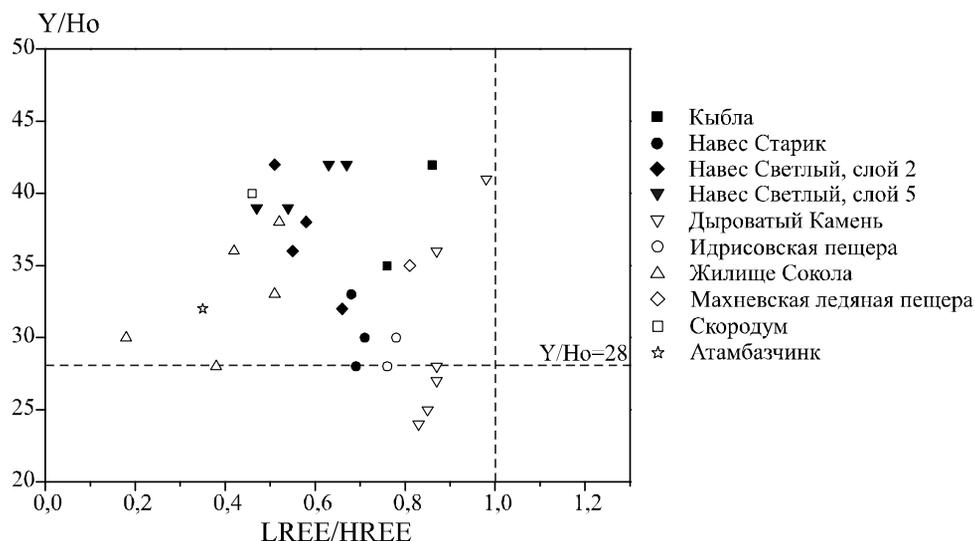


Рис. 3.11. Вариации соотношения легких-тяжелых РЗЭ и отношения Y/No в ископаемых костных остатках из различных местонахождений. Представлены данные для образцов, у которых суммарное содержание ВЗЭ составляет более $0,1 \text{ мкг/г}$

Большинство образцов ископаемых костных остатков и зубов из различных местонахождений обогащены тяжелыми РЗЭ ($LREE/HREE < 1$) и имеют уровень Y/No отношения выше первичного (хондритового — 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 отношением Y/No (местонахождения Навес Старик, Дыроватый Камень на р. Чусовой), что может быть обусловлено фракционированием РЗЭ вследствие переноса в ионной форме.

Окислительно-восстановительные условия захоронений в различных местонахождениях играют большую роль в протекании геохимических процессов; последние могут быть оценены по значениям так называемых европиевой Eu/Eu^* и цериевой Ce/Ce^* аномалий в соответствующих ископаемых костных остатках (здесь Eu и Ce — измеренные содержания элементов в пробе, а $Eu^* = (La + Pr)/2$ и $Ce^* = (Sm + Gd)/2$ — некие усредненные величины, полученные на основе предположения, что распределение всех РЗЭ имеет пологий монотонный вид). Напомним, что элементы Eu и Ce характеризуются переменной степенью окисления: для первого типичными

являются двух- и трехвалентная формы — Eu^{2+} и Eu^{3+} , а для второго — трех- и четырехвалентная — Ce^{3+} и Ce^{4+} . С учетом того, что элементы La и Pr , Sm и Gd (их соседи в таблице Менделеева) имеют преимущественно трехвалентную форму, введенные выше численные параметры Eu/Eu^* и Ce/Ce^* традиционно рассматриваются в геохимической литературе как окислительно-восстановительные индикаторы процессов.

Полученные нами данные (рис. 3.12) показывают, что пробы значительно различаются по параметрам Eu/Eu^* и Ce/Ce^* : для большинства проб костных остатков фиксируется «отрицательная» цериевая и «положительная» европиевая аномалии — значения $Ce/Ce^* < 1$ и $Eu/Eu^* > 1$, что явно свидетельствует о наличии окислительных условий в среде захоронения этих остатков, их нахождении на поверхности или в неглубоких хорошо аэрируемых слоях отложений, где обеспечивается постоянный доступ кислорода (при этом процесс восстановительного разложения органического вещества молодых костей, по-видимому, на данном этапе еще незначителен). Только один образец из древнего аллювиального местонахождения Skorodum имеет положительную цериевую ($Ce/Ce^* > 1$) и отрицательную европиевую ($Eu/Eu^* < 1$) аномалии; можно предположить, что его фоссиллизация, по-видимому, проходила в восстановительных условиях.

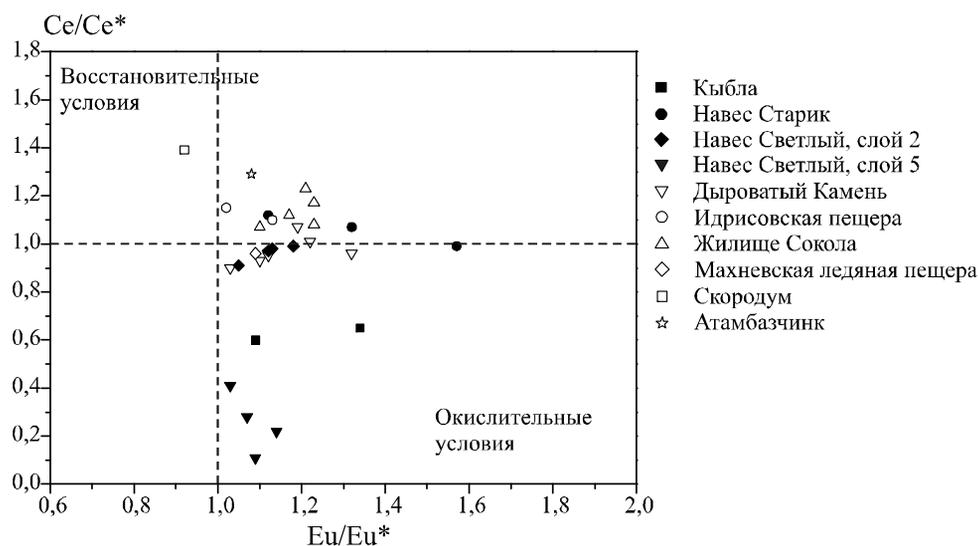


Рис. 3.12. Вариации европиевой Eu/Eu^* и цериевой Ce/Ce^* аномалий в ископаемых костных остатках из различных местонахождений. Представлены данные для образцов, у которых суммарное содержание ВЗЭ составляет более 0,1 мкг/г

Менее однозначна интерпретация геохимических данных для тех костных остатков, у которых фиксируются положительные как цериевая ($Ce/Ce^* > 1$), так и европиевая ($Eu/Eu^* > 1$) аномалии, т.е. имеет место внутреннее противоречие данных. Но при этом следует отметить, что у всех образцов из карстовых местонахождений параметры цериевой аномалии находятся в интервале значений 1–1,2, т.е. аномалия очень слабо выражена. Это позволяет оценивать характеристики среды всех карстовых местонахождений как окислительные или близкие к таковым.

В процессе фоссилизации происходят рост содержания примесей, деградация органики, фиксируются гидратация-дегидратация и вторичная минерализация (процесс карбонатизации). В связи с решением проблем палеоэкологических реконструкций по химическому составу и свойствам костных остатков предпринимались попытки химически разделить первичные и вторичные минералы, однако проблема не была однозначно решена.

* * *

Подводя итоги настоящей главы, следует согласиться с мнением С. Трумана и Н. Туросса (Trueman, Tuross, 2002): «Первые исследования редкоземельных металлов в ископаемых костях, даже в единичных местонахождениях,

указывают на то, что химия редкоземельных металлов в процессах локальной эрозии и переноса ионов намного сложнее, чем традиционно считалось. Перспективы для дальнейших исследований весьма многообещающи».

В процессе фоссилизации костных остатков млекопитающих существенно изменяется их элементный состав, особенно это касается редкоземельных и других высокозарядных элементов. В рассмотренном временном диапазоне — от современности до миллиона лет — на исследованном нами материале уровень различий в их содержании составил четыре порядка. В современных и свежих субфоссильных образцах такие элементы присутствуют в следовых количествах. В позднеголоценовых образцах возрастом в несколько сотен лет их суммарное содержание (21 высокозарядного элемента) составляет около 1 мкг/г, а для вмещающей породы — около 100 мкг/г, то есть на два порядка больше. Такое далекое от равновесия содержание ВЗЭ в костях и вмещающей породе создает предпосылки для их интенсивного поглощения, скорость которого для первых столетий оценена примерно в несколько единиц мкг/г за 1000 лет.

Серия более древних (возраст около 12 тыс. лет) образцов происходила из местонахождения Дыроватый Камень на р. Чусовой. Содержание ВЗЭ в породе нам неизвестно, тогда как в остатках оно составляло около 20 мкг/г (среднее по 3 молярам) и 27 мкг/г (для 3 нижне-

челюстных костей). Внутри каждой категории остатков различия между образцами составляют примерно 15 мкг/г при разнице в возрасте около 1000 лет. Если оценивать скорость накопления ВЗЭ, сравнивая их содержание в позднеголоценовых и позднеледниковых образцах, то получится величина около 3 мкг/г за 1000 лет.

Третий надежно установленный хроносрез охарактеризован материалом из пещеры Жилище Сокола возрастом около 30–40 тыс. лет. Содержание ВЗЭ в остатках оттуда составляло 236 мкг/г (среднее по 6 образцам), а во вмещающей их породе — 227 мкг/г, что свидетельствует о наступлении равновесия по уровням этих элементов в костных образцах и вмещающей породе. Скорость накопления ВЗЭ для плейстоценового отрезка времени составила 8 мкг/г. Эта оценка весьма приближительна, так как она выполнена на основе сравнения показателей содержания элементов в разных местонахождениях с отличающимися условиями, однако она не настолько груба, чтобы не имела смысла. Местонахождения близки по геологическому строению, локализации и однотипны по способу попадания туда костных остатков, что и дает основание для подобных расчетов.

Более древних карстовых местонахождений костных остатков млекопитающих с точно установленным возрастом нам не удалось исследовать, но для грубой оценки временной динамики содержания ВЗЭ в ископаемых костях были изучены еще два образца из значительно более древних местонахождений. Оба они удалены от Урала и относятся к разным типам по способу образования. Одно из них (Скородум), возрастом около 1 млн. лет, относится к категории аллювиальных, а другое (Атамбазчинк) находится в пустыне Казахстана и имеет возраст около 30 млн. лет. Содержание ВЗЭ в образцах костей грызунов из этих местонахождений значительно выше, чем во всех образцах из позднего плейстоцена Урала, однако в более древнем Атамбазчинке оно ниже, чем в более молодом Скородуме. Ясно, что по этим единичным образцам было бы невероятно найти факторы, обусловившие отмеченные различия.

Для ряда местонахождений, в которых высока вероятность нахождения переотложенных из более древних отложений костей, была предпринята попытка проверить однородность содержания ВЗЭ в разных частях разреза и в костях, которые вполне могли быть переотложенными. В слое 2 Навеса Светлый, возраст которого был оценен как средне- или позднеголоценовый, обнаружены остатки копытных леммингов и некоторых других видов, не характерных для фауны этого возраста на Среднем Урале. Различия по содержанию ВЗЭ между разными костями внутри слоя 2 оказались несущественными, что может свидетельствовать об одном и том же этапе фоссилизации всех исследованных остатков. Образцы из слоя 5 содержали ВЗЭ на порядок больше; значения этого показателя в породе двух слоев также существенно различались. Вопрос о соотношении возраста костных остатков из слоев 2 и 5 остается неразрешенным, так как нельзя исключить возможность изменения количества ВЗЭ при перемещении костей из одной геохимической среды в другую.

В голоценовых отложениях местонахождения Навес Старик тоже обнаружены остатки видов, не характерных для данного времени, но анализ содержания ВЗЭ был проведен по остаткам водяных полевок, которые присутствовали во всех слоях, и сомнений в их принадлежности к соответствующим слоям не возникало. Результаты их исследования показали закономерное увеличение показателей содержания ВЗЭ сверху вниз по разрезу отложений.

Для пещеры Идрисовская AMS-радиоуглеродным методом было доказано присутствие в одном слое разновременных костных остатков (с разницей около 10 тыс. лет). Определение содержания ВЗЭ в двух образцах не выявило различий между ними. Однако это, скорее, просто свидетельствует о том, что выбранные для анализа остатки оказались синхронны, хотя другие образцы в изученном слое имеют и иной возраст. Абсолютное содержание этой группы элементов в образцах не противоречит представлениям о позднплейстоценовом возрасте остатков.

Иные результаты получены для образца нижней челюсти водяной полевки из пещеры Махневская Ледяная. Возраст основной массы костных остатков крупных млекопитающих из этого местонахождения близок к миккулинскому межледниковью. Какая-то часть остатков грызунов синхронна костям крупных млекопитающих или несколько моложе, но в сборах есть и явно голоценовые остатки. Содержание ВЗЭ в единственном проанализированном образце оказалось близким к величинам, характерным для других местонахождений голоценового возраста.

Несмотря на сложность выяснения механизмов накопления редкоземельных элемен-

тов, по некоторым показателям получены достаточно ясные указания на активную роль комплексообразования при фракционировании РЗЭ, а также на то, что перенос ионов РЗЭ во флюиде происходит скорее в комплексной, а не в ионной форме. Сам факт фракционирования РЗЭ подтверждается рядом данных, в том числе изменением соотношения легких и тяжелых РЗЭ и величины отношения Y/No в ископаемых костных остатках и зубах из различных местонахождений. Большинство образцов обогащены тяжелыми РЗЭ (отношение $LREE/HREE < 1$), а отношения Y/No выше первичного (хондритового).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы, изложенные в данной работе, расширяют круг сведений о физико-химических свойствах ископаемых костных остатков млекопитающих. Эти свойства были изучены нами на примере палеотериологических сборов, добытых при раскопках отложений плейстоцена и голоцена в карстовых полостях Урала.

Основными методами исследования были термический анализ содержания органической фракции костных остатков и масс-спектрометрический анализ их микроэлементного состава с углубленным вниманием к показателям содержания высокозарядных элементов (ВЗЭ). Освещены также некоторые методические вопросы, связанные с применением двух отмеченных подходов к биоминеральным объектам. Среди них наиболее важными были оценки воспроизводимости результатов в зависимости от массы образцов, положения костного фрагмента в скелете и режима термического воздействия на кости. Не менее важным было установить, существуют ли межвидовые различия в содержании органической части одинаковых фрагментов костей и зубов. Оказалось, что свежие щечные зубы разных видов полевок не различаются по суммарной доле органического вещества, однако могут отличаться по другим термическим характеристикам (положению и амплитуде пиков ДТА). Отметим, что для образцов возрастом около десяти тысяч лет не было обнаружено никаких различий по органической фракции.

Исследования показателей для разновозрастных местонахождений костных остатков позволили выявить некоторые типы фоссилизации по соотношению показателей количества органической фракции кости и содер-

жания высокозарядных микроэлементов. Эти типы можно было бы рассматривать как стадии процесса фоссилизации, но, строго говоря, это не совсем так. Дело в том, что, кроме возраста, некоторые из них существенно отличаются и по геохимическому составу вмещающих пород, что не могут быть упорядочены в линию временных преобразований. Поэтому мы остановились на констатации вариантов фоссилизации, сгруппировав их в три типа. Их соотношение показано на рисунке (см. стр. 105).

Вариант 1 выявляется на материалах из свежих поверхностных отложений карстовых навесов и характеризуется сочетанием высокой доли органической части костного вещества (19–23% в нижнечелюстных костях) при максимально высоких показателях содержания высокотемпературной органики и ультранизких (меньше 1 мкг/г) уровнях ВЗЭ. Этот вариант соответствует незахороненным, нефоссилизированным остаткам добычи хищников.

Вариант 2 соответствует начальным этапам фоссилизации при захоронении остатков в серых супесях; возраст остатков не превышает сотен лет и первых тысяч лет. Содержание органики в таких остатках (18–22%) несколько меньше, чем в свежих остатках добычи хищников, находящихся на поверхности, однако анализ микроэлементного состава выявил повышение содержания ряда примесей: в данных пробах суммарное содержание ВЗЭ может составлять несколько единиц мкг/г.

Вариант 3 соответствует захоронению в активном почвенном слое. Для остатков характерно несколько увеличенное (по сравнению со свежими остатками) суммарное содержание органики (23–25%), причем за

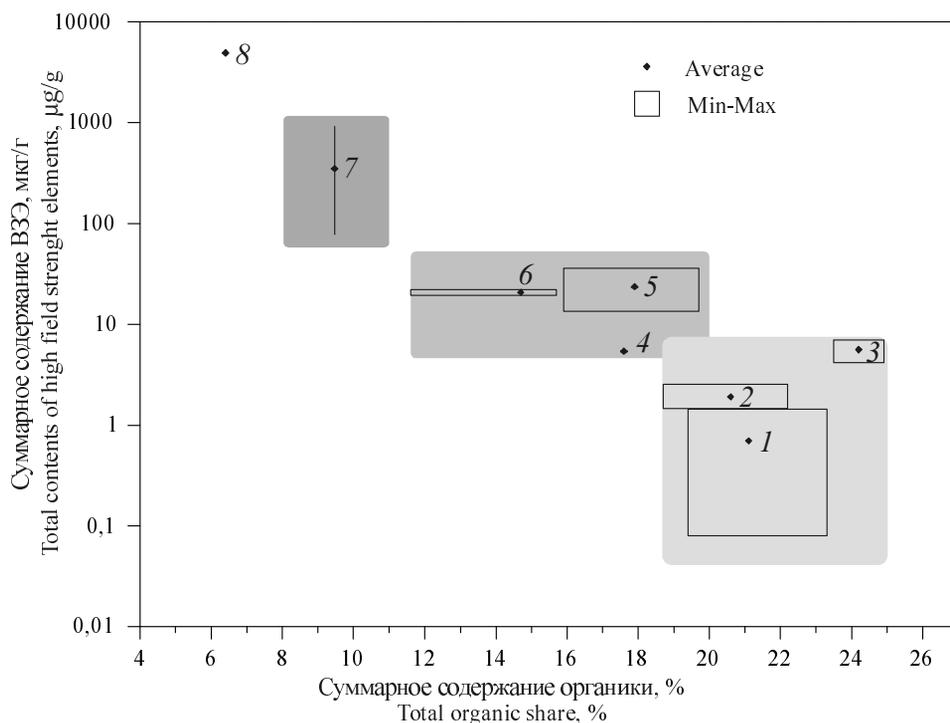


Рисунок. Тенденции изменения содержания органической компоненты и накопления ВЗЭ для остатков, относимых к разным типам фоссилизации.

Fig. Ratio of organic fraction contents as related to high field strength elements concentration in bones referred to distinct fossilization types

1 – поверхностные отложения ($n=21, 9$); 2 – Кыбла 2, слой 3, почвенное захоронение ($n=4, 3$); 3 – Навес Старик, гор. 5–11 ($n=9, 3$); 4 – Навес старик, гор. 18 ($n=2, 2$); 5 – Дыроватый Камень на р. Чусовой ($n=14, 6$); 6 – Идрисовская пещера ($n=9, 2$); 7 – Жилище Сокола ($n=1, 6$); 8 – Скородум ($n=1, 1$). В скобках указано количество образцов, по которым описаны разные типы фоссилизации, первая цифра – образцы для ТГ, вторая цифра – образцы для ИСП-МС

счет «низкотемпературной» фракции, тогда как доля «высокотемпературной» фракции уменьшается. Наблюдается также заметное накопление высокозарядных элементов (ВЗЭ), суммарное содержание которых доходит до 10 мкг/г. Радиоуглеродное датирование остатков с таким типом фоссилизации не проводилось, однако есть основания считать, что их возраст не превышает первых тысяч лет.

Все изученные нами позднеголоценовые остатки соответствуют одному из этих трех вариантов и группируются в **первый тип фоссилизации**. Его характерными признаками можно считать низкое (меньше, чем во вмещающей породе) содержание ВЗЭ (до 10 мкг/г) в сочетании с высоким содержанием органической фракции костей (19–25%).

Вариант 4 описан всего по нескольким челюстям грызунов, которые были длитель-

но захоронены в серых супесях. Для остатков с этим типом фоссилизации характерно заметное снижение количества органики по сравнению со свежими остатками (16–18% в нижнечелюстных костях); содержание ВЗЭ в них приближается к 10 мкг/г.

Вариант 5 характерен для костных остатков, датированных позднеледниковьем (12–13 тыс. лет) и захороненных в пещерном суглинке. Содержание органики в них составляет 16–19%, т.е. мало отличается от предыдущего варианта, однако уровень накопления ВЗЭ значительно выше – до нескольких десятков мкг/г.

Вариант 6 описан для костных остатков, возраст которых составляет около 20–40 тыс. лет. Для них характерно более низкое содержание органики (12–16% в нижнечелюстных костях) по сравнению с предыдущим вариан-

том. Уровень накопления костями ВЗЭ близок к предыдущему варианту и исчисляется десятками мкг/г.

Последние три варианта можно объединить во **второй тип фоссилизации**, с содержанием органики 12–18%, при уровне ВЗЭ в десятки и первые сотни мкг/г.

Вариант 7 описан для костных остатков из местонахождения Жилище Сокола, которые датированы первой половиной позднего плейстоцена (около 40 тыс. лет). Костные остатки из этого местонахождения демонстрируют высокий уровень накопления ВЗЭ (нескольких сотен мкг/г). Содержание органики в них значительно меньше, чем в остатках, отнесенных к предыдущему типу, и составляет для нижнечелюстных костей всего около 9%. Этот вариант характеризует **третий тип фоссилизации**.

Чтобы проиллюстрировать, каких значений могут достигать изучаемые параметры при иных условиях и на порядок большем времени фоссилизации, приведены данные по аллювиальному эоплейстоценовому местонахождению Скородум (см. рисунок, точка 8). В кости из этого местонахождения содержание органики составило лишь чуть более 6%, а суммарное содержание ВЗЭ достигало 4900 мкг/г.

Изучение параметров фоссилизации костных остатков в данной работе стало средством оценки их синхронности или асинхронности в однородных по геологическим условиям слоях. Процедура такой оценки состоит из нескольких этапов. На первом этапе из обширного круга литературных и собственных данных выбирается несколько наиболее подходящих для изучаемого случая моделей процесса фоссилизации. В нашем случае это несколько моделей, пригодных для карстовых полостей. На втором этапе исследуемое местонахождение рассматривается с точки зрения соответствия или несоответствия той или иной конкретной модели. Материалом для такой процедуры служат результаты стратиграфических наблюдений и аналитические данные по параметрам потери органического вещества и накопления ВЗЭ. Выводы о синхронности или асинхронности костных остатков из одного слоя будут зависеть от соответствия или несоответствия аналитических данных модели процесса фоссилизации, которая принята для рассматриваемого случая.

Модель 1. У всех однородных по строению костных остатков из одного слоя потери органической компоненты костей происходят с одной скоростью, а ВЗЭ накапливаются до достижения равновесия с вмещающей породой. Обе эти характеристики у синхронных остатков близки. Такую модель можно использовать для однослойных местонахождений и с коротким, и с длительным сроком накопления костных остатков.

Модель 1а. Если период накопления костных остатков небольшой (сотни и первые тысячи лет), то характеристики фоссилизации имеют минимальный разброс. В данной работе разброс значений содержания органики для зубов не превышал 3%, для костных фрагментов — 5–6%.

Модель 1б. При большем сроке накопления (несколько тысяч лет) разброс в значениях потери органики и содержания ВЗЭ возрастает.

Модель 2. Если в одном слое присутствуют костные остатки, происходящие из нескольких разновременных слоев, то они должны различаться по тем или иным характеристикам. Разновозрастные остатки должны иметь различное содержание органической части. Микроэлементный состав остатков, происходящих из разных первичных источников, при прохождении в них существенной части процессов фоссилизации должен отличаться. Степень этих отличий зависит от содержания элементов в породе, времени нахождения там костных остатков и, как следствие соотношения этих характеристик, — степени достижения равновесия с вмещающей породой. В случае переотложения, т.е. попадания в новую геохимическую среду, возможны разные пути.

Модель 2а. Содержание ВЗЭ, как и доля органической компоненты, сформировавшиеся в слое первичной фоссилизации, сохраняются и в слое вторичного отложения, таким образом маркируя переотложенные остатки.

Модель 2б. Содержание органической части остается прежним, тогда как содержание ВЗЭ, сформировавшееся в слое первичной фоссилизации, изменяется в новой геохимической среде. Степень, форма и направление такого изменения зависят от времени нахождения в новой среде, различий в содержании элементов в костной ткани переотложенных

фрагментов и «новой» вмещающей породе, а также других факторов.

Очень важен ответ на вопрос о том, что именно определяет, пойдет ли процесс по модели 2а или 2б? Скорее всего, дело в степени фоссиллизации, которой достигли кости в слое первичного захоронения, и в направлении переотложения. В одном случае молодые остатки могут быть переотложены в более древние слои (сверху вниз), в другом, наоборот, древние попадают в более молодые слои (снизу вверх). Оба эти варианта нередко встречаются в многослойных карстовых местонахождениях. При попадании «молодых» остатков в более древние слои следует ожидать, что они будут заметно отличаться высоким содержанием органики и низкими количествами ВЗЭ. «Древние» остатки, попавшие в молодые слои, сохраняют низкое количество органики, но могут терять накопленные ВЗЭ в соответствии с их фоновым содержанием в «новой» породе. Перераспределение ВЗЭ после переотложения из древних в молодые слои можно с большой вероятностью предполагать в слое 2 Навеса Светлый.

Равновесие уровней содержания РЗЭ в костях и вмещающей породе, вероятно, может достигаться за разное время. Нами такая оценка проведена для двух местонахождений позднеплейстоценового возраста. В литературе (Trueman, Tugross, 2002) приведены оценки времени, когда заканчивается период интенсивного накопления микроэлементов ископаемой костью — примерно через 50 тыс. лет. Высказано также обоснованное представление о том, что в ряде случаев равновесие не достигается даже при очень большом возрасте костей (более миллиона лет). Эти заключения сделаны на основании исследования профиля содержания элементов от поверхности внутрь кости (Millard, Hedges, 1999; Hedges et al., 1995; Williams, 1989; Williams et al., 1997; Elliott, Grime, 1993; Janssens et al., 1999). Такие профили имели разное строение: равномерное (подтверждение равновесного отношения с вмещающей породой) и градиентное (как пологое, так и ступенчатое, свидетельствующие о недостигнутом равновесии). Высказано мнение о том, что достижение или недостижение насыщения в содержании элементов зависит от условий и, главное, механизма поступления элементов в костную ткань. Обмену

предположительно препятствует рост аутигенных минеральных фаз и уменьшение пористости. Концентрация любого следового элемента внутри фоссильной кости определяется в основном по относительным скоростям рекристаллизации кости и диффузии металлов через кортекс кости. Анализ профилей содержания урана в фоссильных костях показал, что скорости рекристаллизации имеют порядок величин от 1 тыс. лет до 10 млн. лет в зависимости от толщины кости. Мы использовали для анализа костные фрагменты мелких млекопитающих, имевшие одинаковые размеры и, как правило, взятые из одной части нижнечелюстной кости. Оценка по профилю для таких мелких объектов не имеет смысла, и для решения вопроса о степени насыщения приходится пользоваться прямыми измерениями содержания элементов в кости и вмещающей породе. Эти вопросы становятся особенно актуальными при изучении случаев переотложения костей из одних слоев в другие, на выявление которых в значительной степени и нацелена наша работа.

Для получения таких оценок были рассмотрены три случая, которые позволили сравнить содержание элементов в костных остатках грызунов и вмещающих их породах. В двух случаях это были пещерные суглинки плейстоценового возраста, в одном — позднеголоценовая супесь из разреза площадки перед карстовым навесом.

Для пещерных суглинков и костных остатков возрастом в несколько десятков тысяч лет было показано, что содержание большинства РЗЭ в костях было выше, чем во вмещающей породе, — в разы, но не более чем на один порядок. То же самое показано для урана и иттрия. Меньше, чем во вмещающей породе, в костях оказалось содержание циркония, гафния и тантала. Для супеси голоценового возраста показано стабильно более высокое содержание всех ВЗЭ по сравнению с костными остатками, что явно свидетельствует о слабой степени фоссиллизации костей. Исключение составил один элемент — уран, содержание которого в костях оказалось на порядок выше, чем в породе.

Максимально высокое содержание ВЗЭ было установлено для образца возрастом около 1 млн. лет, происходившего из речного аллювия. Суммарное содержание в нем ВЗЭ составляло 4900 мкг/г, что еще на порядок

больше, чем в костях из наиболее древних рассмотренных нами карстовых местонахождений, и на четыре порядка больше, чем в свежей кости. К сожалению, мы не располагаем сведениями о содержании элементов во вмещающей этот образец породе, но, скорее всего, костные остатки сильно превосходили его по концентрации ВЗЭ.

Рассмотренные выше примеры свидетельствуют о том, что, вероятнее всего, равновесие в содержании ВЗЭ в породе и костях отсутствует. Накопление многих элементов продолжается и после достижения равновесия с уровнем их содержания во вмещающей породе. Может происходить также и потеря накопленных элементов — при изменении геохимических условий. Содержание ВЗЭ остается нестабильным и не может служить маркером абсолютного геологического возраста костных остатков, но очень тонко отражает пути фоссилизации костного вещества. Значительно более простым для понимания является процесс потери органической компоненты костей, так как он не идет в обратном направлении для высокомолекулярных веществ; он также в меньшей степени зависит от набора геохимических условий в пределах одного типа местонахождений костных остатков. Вследствие этого термогравиметрический анализ, как наиболее малозатратный и позволяющий использовать минимальные по массе образцы, можно рекомендовать для предварительной оценки хронологической смешанности остатков внутри исследуемого скопления и хронологического ранжирования больших выборок образцов перед выборочной радиоуглеродной датировкой. В сочетании с анализом содержания ВЗЭ в породе и костных образцах термогравиметрический анализ позволяет установить принадлежность к тому или иному типу фоссилизации.

Опробованные методические приемы оценки степени синхронности остатков из одних и тех же слоев позволили решить некоторые конкретные палеонтологические задачи, связанные с историей фауны грызунов Северного и Среднего Урала в позднем плейстоцене и голоцене.

Первая задача состоит в оценке степени синхронности остатков разных видов мелких млекопитающих в так называемых «смешанных» тундростепных фаунах. Речь идет о

видах, современные потомки которых обитают в разных природных зонах, поэтому их ареалы не перекрываются. Феномен их совместного обитания в позднем плейстоцене на одних территориях в составе своеобразных сообществ, не имеющих аналогов в современности, был неоднократно доказан с помощью точных радиоуглеродных датировок. Однако реальность феномена вовсе не исключает возможности того, что в каких-то случаях в пределах одного слоя костные остатки могли накапливаться разное время, образуя примесь асинхронных переотложенных костей и зубов. Анализ степени синхронности или асинхронности остеологических материалов для плейстоценовых зоогенных скоплений в карстовых полостях особенно актуален, поскольку в них в небольшом объеме породы могут присутствовать многие тысячи костных остатков грызунов, выделить среди которых посторонние в возрастном отношении примеси — сложная и затратная задача, если опираться только на радиоуглеродное датирование. Применение термического анализа в качестве предварительного тестирования массового материала существенно облегчает ее решение.

Вторая группа вопросов связана с находками остатков видов, характерных для сообществ тундростепных (мамонтовых, лемминговых, смешанных, гипербореальных) фаун позднего плейстоцена, в голоценовых слоях ряда местонахождений. Чаще всего эти находки представляют собой единичные зубы грызунов массой менее 10 мг. Абсолютная датировка таких находок радиоуглеродным методом вызывает трудности из-за ничтожной массы органического вещества, по которой ведется датирование. Имеющиеся датировки для слоев, в которых найдены остатки таких видов («реликтов» плейстоцена), не могут дать ответа на вопрос об их синхронности с основной массой остатков других видов, вполне уместных для лесных сообществ голоцена. Решение вопроса о времени исчезновения из голоценовых сообществ последних копытных и настоящих леммингов, пеструшек, узкочерепных полевков, серых хомячков и степных пищух весьма важно для понимания как закономерностей динамики экосистем, так и хода протекания эволюционных процессов для каждого из этих видов.

Результаты проведенного в работе анализа ряда случаев позволили нам продвинуться в решении этих вопросов.

Остатки узкочерепной полевки известны на Урале из многих голоценовых местонахождений за пределами ее современного ареала. Наиболее поздние находки были описаны из горизонта 3 грота Сухореченский, возраст которого по радиоуглероду составил около 600 лет. Однако зуб узкочерепной полевки из этого горизонта содержал органики меньше, чем моляры обыкновенных полевок из того же горизонта, что заставляет усомниться в синхронности остатков узкочерепной полевки и основной массы остатков грызунов из данного горизонта, считая вероятным их переотложение из более древних слоев. В то же время нет оснований говорить об асинхронности изученных остатков узкочерепных и обыкновенных полевок из горизонтов 10 и 11, возраст которых по радиоуглероду составляет около 3000 лет. Этот возраст на данном этапе исследований можно считать финальным для обитания узкочерепной полевки в островной Красноуфимской лесостепи, окруженной таежными лесами.

Для остатков грызунов из второго слоя отложений Навеса Светлого, предварительно датированного средним голоценом, выявлен максимальный разброс значений содержания органики среди всех изученных местонахождений, причем остатки копытного лемминга, пеструшек, узкочерепной полевки, серого хомячка («реликтов» плейстоцена) содержали органики меньше, чем изученные остатки лесных видов. Это свидетельствует о значительной хронологической смешанности материала из данного слоя. В то же время все остатки из этого слоя имели близкие содержания ВЗЭ, что не позволяет отнести этот случай ни к одному из типов фоссилизации, описанных по материалам с надежно установ-

ленной синхронностью костных остатков. Ясно, что в этом случае можно лишь с большой долей вероятности предполагать переотложенность остатков, но не установить их возраст.

Термический анализ материала из слоев 1 и 3 Ушминской пещеры на Северном Урале подтвердил предположение о высокой хронологической смешанности голоценовых и плейстоценовых остатков в этих отложениях. Остатки копытных леммингов и узкочерепных полевок из этого местонахождения содержат меньше органики, чем остатки лесных видов, что свидетельствует об их большей древности.

Таким образом, можно заключить, что к настоящему моменту из видов мелких млекопитающих, входивших в позднеплейстоценовые сообщества и позднее исчезнувших на Среднем Урале, в отложениях конца среднего голоцена в непереотложенном состоянии обнаружены только остатки узкочерепных полевок в островной Красноуфимской лесостепи. Вопрос о присутствии других видов плейстоценового комплекса в голоценовых сообществах на территории современной таежной зоны на Урале остается открытым и требует дальнейшего изучения.

Принадлежность к голоцену находок остатков копытных леммингов, пеструшек, хомячков нельзя считать твердо обоснованной ни в одном из рассмотренных случаев и тем более для серии других местонахождений, возраст которых был установлен на основании радиоуглеродного датирования слоя по образцам, включавшим многие костные остатки мелких животных. Проведенный анализ показывает, что в каждом отдельном случае вопрос о степени синхронности остатков нужно решать аналитическими методами на серийном материале, не полагаясь на априорные заключения, внешние признаки фоссилизации или единичные абсолютные датировки.

SUMMARY

*N.G. Smirnov, S.L. Votyakov, N.O. Sadykova,
D.V. Kiseleva, Yu.V. Shchapova*

Physical and chemical characteristics of mammal fossil bone remains and the problem of their relative age estimation

Part 1. Thermal analysis and trace element mass-spectrometry

The presented work was contrived to test some physical and chemical methods applied to analyze alteration regularities of characteristics in mammal fossil bones and teeth collected in karst (cave) zoogenic sediments of the Quaternary time in the Ural region, with account to varying conditions and duration of their embedding (fossilization), and possibility to use the results for estimations of the fossils' relative ages.

Proposed publication is composed of two parts. In the first one, authors present information about the examined sites and discuss the results obtained by means of two methods, thermo-gravimetric and mass-spectrometric ones, used to analyze physical and chemical features and trace element composition of bone remains. Data obtained by several other methods (namely, scanning electron and infra-red microscopy, X-ray-fluorescent analysis and microanalysis, ESR and infra-red spectroscopy) will be presented in the second part of the book.

It should be noticed, that the amounts of organic matter retained in fossil bones which can be estimated by means of thermal analysis, as well as accumulated in bones levels of trace elements are [just] the features most closely related to peculiarities and character of mammal bones fossilization. Both of these processes (organic matter reduction and accumulation of elements) were shown to make the basis allowing estimation of diagenetic transformations in bone tissues in the course of their transition from the biosphere into the

lithosphere. Geochemical regularities and features of the bone tissue determine fossilization directions and rates. Understanding of the process details proved necessary in order to develop approaches to appraise relative ages of bone remains, probability and features of their redeposition, to follow fossilization parameters as dependant upon the time and conditions of bone embedding; one cannot avoid them in the studies of stable elements in animal fossil bones.

In the present work, authors paid the main attention to reveal the regularities of bone remains fossilization in karst cavities, which could appear useful when solving one practical poser of palaeozoology – to distinguish asynchronous (by their formation periods) bone remains found within the same layer. The central idea of the study was to try and find some available but reliable features of bone fossilization which might be determined from minimal samples (several milligrams). It was proposed, that measurements made on bone series from the same layer would allow appraisal of the values' spread, leading to conclude of the samples' chronological uniformity or heterogeneity. Thus, equal values would indicate to same ways gone by the specimens (bones) from the primary embedding till the excavation moment, that is, these should be regarded as equal-aged. If the remains were shown to be asynchronous, students must solve the questions about their aging and the sources they arrived from; these posers are much more difficult for

understanding, demanding for development of other special methods.

The remains examined within this study were sampled from abundant collections obtained by the research staff of the laboratory of Historical Ecology (Institute of Plant and Animal Ecology, UB RAS). Excavations were performed in 11 sites (karst caves, grottoes and rock-shelters) situated in taiga regions of Middle and Northern Urals and also in the valleys of two rivers, Ufa and Serga, adjoining to the Krasnoufimsky forest-steppe insular area. Bones from 4 sites were radiocarbon-dated indicating their ages as corresponding to the late-Holocene time, late Glacial and late Valdai intervals.

The data analysis has shown that nature does not favor us to solve the marked problems quickly and easily. Thus, it appeared that not a single site could provide a situation, when in one section and in homogenous geochemical conditions students could collect series of bone remains significantly different by age, thus allowing to disclose pure time effects upon fossilization stage. It was also impossible to select comparative samples of the same ages but coming from the layers marked for significantly distinct geochemical conditions. The point is that practically all Pleistocene-aged collections (older than 10000 years) were extracted from more or less similar cave loam sediments, whereas bones of the late-Holocene time were found at the plots in the grotto outer parts and rock-shelters, in gray sandy loams including soils. As a feature common for all sites one may regard very high carbonate contents due to usual disposition of caves, grottoes and rock-shelters in calcareous rocks.

All analytical procedures were held in the certified Laboratory of physico-chemical methods of analysis (Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, Ekaterinburg), by means of modern equipment and devices with original methods of sample preparation.

Data presented in this book would help to widen the compass of information on physical and chemical properties of mammal fossil bone remains.

The first two methods used to obtain the results shown below were thermo-gravimetric estimations of organic matter amounts reserved

in fossil bones and mass-spectrometric determination of trace elements, with special attention to the group of rare earth elements (REE). Obtained results were reckoned in concern to their reproducibility as dependant upon mass of a sample, the place in skeleton where specimens were taken from, and characteristics of heat regimes affecting bones. It was also important to find out, whether different species discord in amounts of organic matter measured within identical fragments of bones and teeth. It was shown that recent (fresh) cheek teeth of voles reveal no differences by total contents of organic compounds, yet some distinctions may be found by other thermic characters (i.e. position and scope of DTA peaks); as regards the samples aged to about 10000 years old, those were found to dissent in neither features connected with organic compounds included.

Investigation of fossilization characteristics observed in different-aged sites of bone remains lead to distinguishing of several types discrepant by the correlation patterns between bone organic components and corresponding concentrations of high field strength trace elements. One could try and refer these types as stages within fossilization process, but to speak accurately, that would not be quite correct. The point is, that some of them appeared significantly different by geochemical composition of the including grounds, and these differences cannot be arranged in a series correlated to temporal events. This makes us limit the discussion by describing several variants of fossilization, grouping them into three types; the ratio is presented on Fig (p. 103).

Variant 1 was described for bone remains collected in fresh surface deposits of karst rock shelters; it is remarkable for high bone organic amounts (19–23% in mandibles), with peak contents of high-temperature fraction, combined with ultra-low (below 1 µg/g) concentrations of high field strength elements. This variant is characteristic of not-fossilized, un-embedded (unburied) carnivores' food debris.

Variant 2 marks initial stages of fossilization of the remains embedded in gray sandy loam sediments, their age not exceeding

several hundred or thousand years. These samples contained slightly lower amounts of organic components (18–22%) as compared to fresh fodder remains of carnivores, but tests for trace elements' composition showed higher concentrations of some items, the total amount of high field strength elements reaching several units ($\mu\text{g/g}$).

Variant 3 reflects embedding of bones within soil active layer. The tested specimens revealed higher total amounts of organic compounds (23–25%) due to lower-temperature-burnt fraction, whereas the «high-temperature» components were found in smaller amounts. Levels of high field strength trace elements were increased, their total concentration making up to 10 $\mu\text{g/g}$. No radio-carbon dates have been obtained for these specimens, but we have some reasons to age them no older than several thousand years.

All the examined bone remains of late-Holocene corresponded to one of these three variants; they were grouped to form **fossilization first type**. Within this type, bones reveal lower (as compared to the enclosing rock) concentrations of high field strength elements (not exceeding 10 $\mu\text{g/g}$) combined with high proportions of bone organic compounds (19–25%).

Variant 4 was described on the basis of analyses of several rodent mandibles collected in horizon 18 of the site rock-shelter Starik, which had been durably embedded in gray sandy loam layer. These revealed significantly decreased contents of organic compounds (16–18% in lower jaws); levels of high field strength trace elements in the samples were approximately 10 $\mu\text{g/g}$.

Variant 5 marked bone remains of the late-Glacial period (12–13 thousand years ago) extracted from cave loam sediments. The value of organic fraction in these samples was about the same as for Variant 4 (16–19%), but concentrations of high field strength elements were significantly higher, reaching several dozens of micrograms per gram.

Variant 6 was distinct for the bones aged to 20–40 thousand years B.P. Their organic compounds were found at lower amounts (12–16% in mandibles), and the accumulated concentrations of high field strength elements

showed the values about the same with the previous variant (dozens of units, $\mu\text{g/g}$).

Variants 4–6 may be grouped to **fossilization second type**, with the values of organic contents 12–18%, and high field strength elements concentrations up to several dozens of units ($\mu\text{g/g}$).

Variant 7 was described for the bone remains from the site Zhilishche Sokola, dated about 40 000 years old (the first half of Late Pleistocene). These remains demonstrated high concentrations of accumulated high field strength elements reaching several hundred of units ($\mu\text{g/g}$) combined with significantly lower organic fraction amounts (about 9% in lower jaws). This variant was considered as **fossilization third type**.

For better visualization, a sample from an alluvial Eopleistocene-aged site Skorodum has been analyzed, too (№ 8 on Figure). Organic content of this bone was a bit over 6%, whereas total level of high field strength elements was 4900 $\mu\text{g/g}$.

In this study, examination of bone fossilization parameters was an important but not the chief goal. It was used as a means to estimate whether the bones collected within the layers homogenous by geological conditions might appear asynchronous in their ages. The procedure of such an appraisal is performed in the following way. At the first stage, a student, from a vast range of published and original data, has to select several fossilization models seeming to be most appropriate for the present case. In our situation, these should be proper for karst cavities. At the second stage, the site is examined in regard to its fitting or misfitting to the selected model variants, the procedure being based on stratigraphy observations and analytical data on organic fraction decline values and levels of high field strength elements' concentrations. The conclusions about age homogeneity of bone remains from the same layer are to be drawn with account to harmony or discordance between the analyses data and the applied fossilization model.

The series of karst cavity sites examined during this work allowed us to propose the following models (the particular figures and time intervals are presented on the examined data).

Model 1. All bone remains homogenous in structure and originating from the same layer demonstrate equal rates of bone organic fraction decline, and accumulation of high field strength trace elements meets balance with the enclosing rock. Both these characters look similar in synchronous fossils. This model might be applied for mono-layer sites of both short and durable accumulation periods.

1a. In the cases when bone remains were accumulated during a relatively short period (several hundred or thousand years), fossilization characters show the minimum variation. In our study, variation of lost organic values did not exceed 3% in molars and 5–6% in bone fragments.

1b. On the condition that accumulation period was longer (several thousand years), organic loss values and high field strength elements concentrations reveal wider scattering.

Model 2. If the same layer includes bone remains originating from several differently-aged layers, these remains would demonstrate certain discrepant characters. Bones distinct in age would reveal discordant amounts of organic fraction. Concentrations of trace elements in these bones would also differ, due to their separate origination sites and peculiar elements' contents there, as well as due to unequal fossilization periods. After redeposition, the remains appear in other geochemical environment capable to cause some new ways of their transformation.

2a. Concentrations of high field strength elements, as well as the organic fraction amounts formed in the layer of primary fossilization stay without changes in the layer of secondary deposition, thus marking the re-deposited bones.

2b. Contents of organic compounds stay unaltered, whereas original concentrations of high field strength elements formed in the layer of primary fossilization are found to change in the new geochemical environment, intensity and directions of the latter alterations depending upon a series of factors (the time span duration, differences in element concentrations between bones and the «new» enclosing rock, etc.).

It is really important to find out what is the main factor to determine, whether the process follows the way described by model 2a or by 2b. Most probably, this depends upon the level of fossilization reached in the layer of primary deposition, and besides, the direction of bone transposition: downward into the older deposits or upwards, into the younger layers; both variants are often registered in multi-layer karst sites.

In case when «young» remains appear introduced into the older strata, one should expect them to reveal high contents of organic fraction combined with low concentrations of high field strength trace elements.

On the other hand, «ancient» fossils introduced into the younger layers retain low proportions of organic compounds, but they can also show small levels of high field strength elements ever been accumulated later on declined to balance the elements' concentrations in the «new» enclosing rock. The process of the bones' transfer from the older strata into young layers seems probable enough to be proposed for the specimens extracted from the layer 2 in the rock-shelter Svetly.

Equilibrium of high field strength elements' concentrations in bones and the enclosing rock may be attained during different time intervals. We tried to make such estimates for two late-Pleistocene sites. Trueman and Tuross (2002) had calculated the amount of time after which an embedded bone would terminate intensive incorporation of trace elements as making about 50 000 years. However, numerous studies of elemental gradients (concentration profiles) from the surface deep into the bones lead to assumption that in some cases equilibrium is not established despite millions of years of potential exchange (Millard and Hedges, 1999; Hedges et al., 1995; Williams, 1988; Williams et al., 1989; Elliott and Grime, 1993; Janssens et al., 1999). Such profiles showed different structure: either uniform (indicating to the reached equilibrium with the enclosing rock) or a gradient one (the latter might be flat-gradient or graded in steps, both evidencing of a non-balanced condition). It was proposed that attainment of saturation in elements'

incorporation would depend upon the conditions and especially on the mechanism of elements' uptake into the bone tissue. The exchange seems to be hindered by growth of authigenic mineral phases and reduction of porosity. Concentration of any trace element within a fossil bone is determined mainly based on relative rates of bone re-crystallization and diffusion of metals through the bone cortex. Analysis of uranium (U) concentration profiles in fossil bones yielded rates of re-crystallization on the order of 1 kyr to 10 Myr, depending upon the bone thickness. In our study, we analyzed fragmented to equal portions bones of small mammals; fragments were usually taken from the same parts of lower jaws. It is of no sense to make any estimates by profile in such small pieces; thus to solve a poser on degree of saturation one has to apply direct measurements of element concentrations in bones and enclosing rock samples. This becomes especially important in the cases of bone re-deposition (transfer between layers of different age), and this made one of the main goals of our study.

There were three cases when it was possible to estimate element concentration values in rodent bone remains as compared to those in the enclosing grounds. In two sites the latter were represented with cave loams of the Pleistocene age, in the third was late-Holocene sandy loam sampled from a section excavated in front of a karst rock-shelter.

In the case of cave loam and the bones about several dozens thousand years old, concentrations of major part of rare earth elements (REE) in bones were found to exceed those in the enclosing rock; the values differed by several fold but not over an order. Yttrium (Y) and uranium (U) values gave the same picture. On the contrary, levels of zirconium (Zr), hafnium (Hf) and tantalum (Ta) in bones appeared lower than in the enclosing ground.

In the sample of the Holocene-aged sandy loam, all high field strength elements revealed higher concentrations as compared to their values in the included bone remains, clearly evidencing of the bones low fossilization extent. Only one element, uranium, was an exception; its amount in bone appeared by an order higher than in the ground sample.

Maximum concentrations of high field strength elements were found in the specimen aged about 1 Myr, collected in river alluvial deposits. Total (summed) concentration of high field strength elements in it was 4900 $\mu\text{g/g}$ (that is, by more than one order higher as compared to the corresponding values found in most ancient bones from karst cavities, and by four orders over those in fresh bones). Unfortunately, in this case we possessed no sample of the enclosing rock, and we only can guess that levels of these elements in it would be significantly lower against those in the bone.

The cases described seem to evidence of disequilibrium between bones and enclosing rocks by the contents of the high field strength elements. Incorporation of many elements in bones might be continued over the levels existing in the enclosing grounds. However, if geochemical conditions are changed, a reverse process of the accumulated elements decline may develop, too. Concentrations of high field strength elements stay unstable, and thus this character is not worth using as a marker of absolute geological age, but it can rather accurately reflect the ways of bone tissue fossilization.

Process of organic fraction decline in bones seems much more comprehensible for a student, first of all due to absence of opposite direction for high-molecular substances; besides, it is less related to geochemical conditions within one-type sites of bone remains. Consequently, the less-expensive method of thermo-gravimetric analysis available for samples of minimal mass might be recommended for preliminary estimates of chronological discordance of bone remains within an assemblage at study, as well as for chronological ranking of abundant samples of specimens previous to selection of series for radio-carbon dating. Combined with analyses for high field strength elements contents in bones and enclosing grounds, thermo-gravimetric method allows referring of the samples to a certain fossilization type.

The methods we tested in order to estimate age homogeneity of rodent bone remains collected within the same layers proved helpful for solving some concrete posers in concern to Late Pleistocene and Holocene rodent fauna history in the Northern and Middle Urals.

The first of these puzzles was to appraise age variety of bone remains identified to distinct small mammal species composing so-called «mixed» tundra-steppe faunas. Modern descendants of these species now inhabit quite dissident natural zones (i.e. tundra and steppes), and their ranges nowhere overlap. The phenomena of these species inhabiting the same areas within the same peculiar animal associations of the Late-Pleistocene time showing neither present-day analogues, were described by numerous researchers and proved with radiocarbon dating. However reality of these phenomena does not exclude the possibility that in some cases certain bone remains within one layer might be accumulated during several distinct time intervals, thus forming a kind of mixture of differently-aged bones and teeth. Opportunity to distinguish asynchronous specimens is of especial importance for examination of Pleistocene-aged zoogenic assemblages in karst cavities, often numbering many thousands of rodent bone remains enclosed within a limited volume of ground, when it would be rather laborious and expensive enough to separate the admixed remains using mainly ^{14}C -dating. Application of thermo-gravimetric analyses for preliminary testing of plentiful fossils seems to facilitate solving of this poser to a great extent.

The second group of questions refers to the cases when fossils of the animal species ever being a characteristic of the former tundra-steppe (= mammoth, lemming, mixed, hyperboreal) faunas of the Late Pleistocene time, appear found in the Holocene-dated strata of some sites. Such finds are usually represented by isolated rodent teeth, with masses lower than 10 mg; absolute dating of such small items is amenable only to special methods. Few radiocarbon dates usually obtained for a layer can't solve the question concerning each of the «relic» remains, whether it is synchronous to the main bulk of other species fossils seeming to be well-timed for the Holocene forest communities. However, disclosure of the time when the last individuals of collared and brown lemmings, sagebrush and narrow-skulled voles, gray hamsters and steppe mouse-hares vanished from the Holocene complexes would be important for understanding of the

regularities of ecosystem dynamics, as well as features of evolutionary development in each of the species mentioned.

The results of this work allowed to make some new steps based on the analyzed cases.

For example, the remains of the narrow-skulled vole in the Urals were found in many Holocene sites situated beyond the limits of the species present-day range. The youngest in age finds were collected in horizon 3 of the rock-shelter Sukhorechensky ^{14}C -dated to about 600 years ago. However, the analyzed vole molar from this layer revealed lower organic content as compared to the values obtained for common vole molars from the same horizon, thus making to doubt about the synchronous ages of the whole series. It seems valid to assume that the narrow-skulled vole molars might be intruded from the elder strata. On the other hand, the obtained data concludes the similar ages of teeth identified to the common and narrow-skulled voles collected in the horizons 10–11 (about 3000 years B.P.). For the present moment of research, this time seems to be the terminal interval of the narrow-skulled vole presence in the Krasnoufimsky forest-steppe isle surrounded with taiga forests.

One more example. A variety of rodent remains collected in the layer 2 in the rock shelter Svetly, preliminary dated to mid-Holocene time, revealed maximal spread of organic contents values among all the examined sites. Within the whole series, the lowest values of organic compounds were found to mark the «Pleistocene relics» (*Dicrostonyx*, *Lagurus*, *Microtus gregalis*, *Cricetulus*) as compared to those of forest inhabitants. That seems to evidence of a mixture of differently-aged specimens within the analyzed series. However, all the studied molars from this layer showed similar concentrations of high field strength trace elements, thus regarding this site as a separate fossilization type, distinct from those described for the sites with proved synchronous ages of bone remains. One should understand that in this case we can only suppose the presence of redeposited bones but not judge about their ages.

Thermo-gravimetric analyses of rodent remains sampled from the layers 1 and 3 of the Ushminsky cave in the Northern Urals verified

the preliminary idea of significant chronological mixture of Holocene and Pleistocene-aged bones in the site sediments. Molars of collared lemmings and narrow-skulled voles from this site revealed lower contents of organic compounds than those of forest-living rodents, thus indicating to the latter younger ages.

Thus the obtained results lead to conclusion that of the small mammal species which ever constituted a part of the Late-Pleistocene communities but now are not met in the Middle Urals, only the narrow-skulled vole remains have been found non-redeposited in mid-Holocene terminal sediments, in Krasnoufimsky insular forest-steppe area. The question on the presence of other species from

the Pleistocene complex that might be retained in Holocene communities at the territory of modern taiga zone in the Urals, still stays open, demanding further study.

In neither examined cases we can regard for proved the Holocene aging of the bone remains identified to *Dicrostonyx*, *Lagurus*, *Cricetulus* species; it also seems true for the series of other sites, aged due to ^{14}C -dating of samples composed of numerous small mammal remains. The results of the analyses we used make to perceive that in each separate case the poser of the remains' synchronous (or not) ages should be decided analytically on series of specimens; the conclusion might be erroneous if drawn from any a priori notion, exterior features and even based on isolated absolute datings.

ЛИТЕРАТУРА

- Вагнер Г.А.* Научные методы датирования в геологии, археологии и истории. М.: Техносфера, 2006. 576 с.
- Волков Р.Б., Улитко А.И., Изварин Е.П.* Новый памятник каменного века в долине реки Серга (Средний Урал) // XVII Уральское археологическое совещание: Мат-лы конф. Екатеринбург, 2007. С. 72–74.
- Волкова В.С.* Четвертичные отложения низовьев Иртыша и их биостратиграфическая характеристика. Новосибирск: Наука, 1966. 174 с.
- Волкова В.С., Архипов С.А., Бабушкин А.Е. и др.* Стратиграфия нефтегазоносных бассейнов Сибири. Кайнозой Западной Сибири. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 248 с.
- Вотяков С.Л., Смирнов Н.Г., Киселева Д.В. и др.* Кристаллохимия, микроморфология, структура и свойства биоминералов костных остатков млекопитающих Четвертичного периода // Ежегодник ИГГ УрО РАН – 2008. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2008. С. 296–308.
- Гилинская Л.Г., Григорьева Т.Н., Занин Ю.Н., Корнева Т.А., Столповская В.Н.* Геохимия углерода в природных апатитах по данным физико-химических исследований // Геохимия, 2001. № 3. С. 279–293.
- Гилинская Л.Г., Григорьева Т.Н., Окунева Г.Н., Власов Ю.А.* Исследование минеральных патогенных образований на сердечных клапанах человека. I. Химический и фазовый состав // Журн. структурной химии, 2003. Т. 44. № 4. С. 678–689.
- Горбунова И.Л., Недосеко В.Б., Дроздов В.А., Антоничева Н.В.* Исследование термоустойчивости интактной зубной эмали у лиц с различным уровнем резистентности к кариесу // Стоматология, 2003. № 3. С. 4–8.
- Данильченко С.Н., Кулик А.Н., Бугай А.Н. и др.* Определение содержания и локализации магния в биоапатите кости // Журн. прикладной спектроскопии, 2005. Т. 72. № 6. С. 821–826.
- Данильченко С.Н., Кулик А.Н., Павленко П.А. и др.* Термоактивируемая диффузия магния из кристаллов биоапатита // Журн. прикладной спектроскопии, 2006. Т. 73. № 3. С. 385–391.
- Дмитриев А.И.* Палеоэкологический анализ костных остатков мелких млекопитающих Прикаспия и генезис природных очагов чумы. Н.Новгород: Изд-во НГПУ, 2001. 168 с.
- Историческая экология животных гор Южного Урала / Н.Г. Смирнов, В.Н. Большаков, П.А. Косинцев и др. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. 244 с.
- Косинцев П.А., Подопригора И.Н.* Находки дикообразы *Hystrix vinogradovi* и гималайского медведя *Ursus thibetanus* в позднем плейстоцене Среднего Урала // Териофауна России и сопредельных территорий: Мат-лы Междун. совещания. М., 2003. С. 175.
- Максимович Г.А.* Спелеографический очерк Молотовской области // Спелеологич. Бюлл. ЕНИ при Молотовском гос. Уни-те. Молотов, 1947. № 1. С. 5–42.
- Малеева А.Г.* История фауны грызунов и природного очага чумы северо-западного Прикаспия в позднем антропогене: Автореф. дис.... канд. биол. наук. Свердловск, 1967. 17 с.
- Маслов А.В.* Осадочные породы: методы изучения и интерпретации полученных данных: Учеб. пос. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2005. 289 с.
- Масловец Р.Д.* Формирование фауны грызунов в голоцене в связи с историей природной очаговости чумы на территории северо-восточного Прикаспия: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Л., 1965. 33 с.
- Настюков Н.З.* Фауна грызунов и некоторые вопросы энзоотии чумы на западном Устюрте: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Саратов, 1978. 19 с.
- Недосеко В.Б., Горбунова И.Л., Дроздов В.А.* Масс-спектральный анализ воды интактной зубной эмали у лиц с различным уровнем резистентности к кариесу // Стоматология, 2004. № 4. С. 13–16.
- Пидопличко И.Г.* Новый метод определения геологического возраста ископаемых костей четвертичной системы. Киев. Изд-во АН УССР, 1952. 90 с.

- Рогожников Г.И., Шемякина О.Л., Лимонов Н.В. Термогравиметрический метод определения количественного соотношения органических и неорганических веществ твердых тканей зубов // Стоматология XXI века: вопросы профилактики. Пермь, 2001. С. 92–95.
- Садыкова Н.О. Сообщество млекопитающих долины р. Серги в позднем голоцене // Экология в меняющемся мире: Мат-лы конф. молодых ученых. Екатеринбург: Академкнига, 2006. С. 208–210
- Садыкова Н.О. Подходы к изучению вековой и многолетней динамики сообществ мелких млекопитающих на палеонтологическом материале (на примере Сев. Урала) // Экология: от Арктики до Антарктики: Мат-лы конф. молодых ученых. Екатеринбург: Академкнига, 2007. С. 277–282.
- Сериков Ю.Б. Палеолит и мезолит Среднего Зауралья. Н.-Тагил: Полиграфист, 2000. 430 с.
- Смирнов Н.Г., Большаков В.Н., Бородин А.В. Плейстоценовые грызуны Севера Западной Сибири. М.: Наука, 1986. 145 с.
- Смирнов Н.Г., Ерохин Н.Г., Быкова Г.В. и др. Грот Сухореченский — памятник истории природы и культуры в Красноуфимской лесостепи // История современной фауны Южного Урала: Сб. научн. трудов. Свердловск, 1992. С. 20–43.
- Смирнов Н.Г. Материалы к изучению исторической динамики разнообразия грызунов таежных районов Среднего Урала // Материалы по истории современной биоты Среднего Урала: Сб. науч. трудов. Екатеринбург, 1995. С. 24–57.
- Смирнов Н.Г. Разнообразие мелких млекопитающих Северного Урала в позднем плейстоцене и голоцене // Материалы и исследования по истории современной фауны Урала. Екатеринбург, 1996. С. 39–83.
- Смирнов Н.Г., Садыкова Н.О. Источники погрешностей при фаунистических реконструкциях // Четвертичная палеозоология на Урале. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2003. С. 98–115.
- Тропин Н.Н. Формирование фауны грызунов Волго-Уральских песков в позднечетвертичное время и вероятная история природного очага чумы междуречья: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Саратов, 1975. 20 с.
- Фадеева Т.В., Смирнов Н.Г. Мелкие млекопитающие Пермского Предуралья в позднем плейстоцене и голоцене. Екатеринбург: Изд-во «Голицынский», 2008. 170 с.
- Фадеева Т.В., Смирнов Н.Г. Млекопитающие микулинского межледниковья Пермского Предуралья // Современная палеонтология: классическая и нетрадиционная: Тез. докл. 52-й сессии палеонтологического общества. СПб., 2006. С. 125–126.
- Appleton J., Lee K.M., Sawicka Kapusta K et al. The heavy metal content of the teeth of the bank vole (*Clethrionomys glareolus*) as an exposure marker of environmental pollution in Poland // Environmental Pollution, 2001. № 10. P. 441–449.
- Baryshnikov G.F. Pleistocene small porcupine from the Ural Mountains, Russia with note on taxonomy of *Hystrix vinogradovi* (Rodentia, Hystricidae) // Rus. J. Theriology, 2003. V. 2, № 1. P. 43–47.
- Baryshnikov G.F. The Pleistocene black bear (*Ursus thibetanus*) from the Urals (Russia) // Lynx. № 32. Praha: Narodni museum, 2001. P. 33–43.
- De Batista T.M., Martins V.C.A., de Guzzi Plepis A.M. Thermal behavior of in vitro mineralized anionic collagen matrices // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009. V. 95. P. 945–949.
- Bigi A., Foresti E., Gregorini R. et al. The role of magnesium on the structure of biological apatites // Calcif Tissue Int., 1992. V. 50. P. 439–444.
- Biom mineralization / Ed. Dove P.M., De Yoreo J., Weiner S. // Rev. Miner. & Geochem., 2003. V. 54. 381 p.
- Budrugaec P., Miu L., Popescu C., Wortmann F.-J. Identification of collagen-based materials that are supports of cultural and historical objects // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004. V. 77. P. 975–985.
- Budrugaec P., Trandafir V., Albu M. G. The effect of the hydration degree on the hydrothermal and thermo-oxidative stability of some collagenous matrices // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2003. V. 72. P. 581–585.
- Chaline J., Mein P. Les rongeurs et l'évolution. Doin, Paris. 1979. 235 p.
- Elliott J.C. Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates / Studies in Inorganic Chemistry 18. Amsterdam: Elsevier, 1994. 389 p.
- Elliott T.A., Grime G.W. Examining the diagenetic alteration of human bone material from a range of archaeological burial sites using nuclear microscopy // Nuclear Inst. Phys. Res., 1993. B. 77. P. 537–547.
- Gross K.A., Berndt C.C. Biomedical application of apatites // Rev. mineralogy and Geochemistry, 2002. V. 48 Phosphates. P. 633–672.
- Hedges R.E.M., Millard A.R., Pike A.W.G. Measurements and relationships of diagenetic alteration of bone from three archaeological sites // J. Archaeol Sci., 1995. № 22. P. 201–209.
- Izvarin E.P. Rodent fauna from Early Holocene deposits of rock shelter Svetliy in a valley of Serga River (the Middle Ural) // Rodents et Spatium on Rodent Biology: 11th Intern. Conf., Myshkin, Russia, July 24–28, 2008: Abstr. List of Participants. P. 140.

- Janssens K., Vtncze L., Vekemans B. et al.* The non-destructive determination of REE in fossilized bone using synchrotron radiation induced K-line X-ray microfluorescence analysis // *Fres. J. Analytical Chem.*, 1999. № 363. P. 413–420.
- 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.
- Lafon J. P., Champion E., Bernache-Assollant D. et al.* Thermal decomposition of carbonated calcium phosphate apatites // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003. V. 72. P. 1127–1134.
- Lee K. M., Appleton J., Cooke M. et al.* Development of a method for the determination of heavy metals in calcified tissues by inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999 a. V. 364. P. 245–248.
- Lee K.M., Appleton J., Cooke M., Keenan F. et al.* Use of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry to provide element versus time profiles in teeth // *Analytica Chimica Acta*, 1999 б. V. 395. P. 79–185.
- McLennan, S.*, Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes // *Rev. Miner. & Geochem.*, 1989., V. 21. (1) P. 169–200.
- Medical mineralogy and geochemistry / Ed. Sahai N., Schoonen M.A.A. // *Rev. Miner. & Geochem.*, 2006. V. 64. 332 p.
- 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.
- Onishi A., Thomas P.S., Stuart B.H. et al.* TG-MS characterization of pig bone in an inert atmosphere // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007. V. 88. № 2. P. 405–409.
- Price T.D.* Multi-element studies of diagenesis in prehistoric bone // *In The chemistry of prehistoric human bone*. Ed. Price T.D. Cambridge: Cambridge University Press, 1989. P. 126–154.
- Price T.D., Blitz J., Burton J., Ezzo J.A.* Diagenesis in prehistoric bone: Problems and solutions // *J. Archaeol. Sci.*, 1992. V.19. P. 513–529.
- 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.*, 1999. V. 155. P. 233–241.
- Reeder R.J., Schoonen M.A.A., Lanzirotti A.* Metal speciation and its role in bioaccessibility and bioavailability // *Rev. Miner. & Geochem.*, 2006. V. 64. P. 59–109.
- Sillen A., Le Geros R.* Solubility profiles of synthetic apatites and of modern and fossil bones // *J. Archaeol. Sci.*, 18. 1991. P. 385–397.
- Sohár G., Pallagi E., Szaby-Revesz P., Tyth K.* New thermogravimetric protocol for the investigation of normal and damaged human hyaline cartilage // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007. V. 89. P. 853–856.
- Stafford T.W., Semken H.A., Graham R.W. et al.* First accelerator mass spectrometry C¹⁴ dates documenting contemporaneity of nonanalog species in late Pleistocene mammal communities // *Geology*, 1999. V. 27. (10). P. 903–906.
- Szöör G.* Fossil age determination by thermal analysis // *J. Thermal Analysis*, 1982. V. 23. P. 83–91.
- Teterina A.* Rodents of the North Urals in the Late Pleistocene and Holocene // *Quaternary International*, 2009. V. 201. P. 31–36.
- Than P., Kereskai L.* Thermal analysis of the osteoarthritic human hyaline cartilage // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005. V. 82. P. 213–216.
- Trueman C.N., Tuross N.* Trace elements in resented and fossil bone apatite // *Rev. Miner. & Geochem.*, 2002. V. 48. P. 427–453
- Tsereteli G. I., Belopolskaya T. V., Grunina N. A.* Dehydrated native biopolymers – a unique representative of glassy systems // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008. V. 92. P. 711–716.
- Utech M., Vuono D., De Luca P., Nastro A.* Correlation of physical-chemical properties of healthy and pathologic human bones // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005. V. 80. P. 435–438.
- Villanueva P., Girela F., Castellanos M.* The application of differential thermal analysis and thermogravimetric analysis to dating bone remains // *J. Forensic Sci.*, 1976. № 4. P. 822–830.
- Williams C.T.* Trace elements in fossil bone // *Appl. Geochem.*, 1989. V. 4. Issue 3. P. 247–248.
- 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.

Научное издание

Смирнов Николай Георгиевич
Вотяков Сергей Леонидович
Садыкова Нина Олеговна
Киселева Дарья Владимировна
Щапова Юлия Владимировна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСКОПАЕМЫХ
КОСТНЫХ ОСТАТКОВ МЛЕКОПИТАЮЩИХ
И ПРОБЛЕМА ОЦЕНКИ ИХ ОТНОСИТЕЛЬНОГО ВОЗРАСТА**

Технический редактор Н. Гощицкий
Компьютерная верстка
и оформление обложки С. Трофимовой

Подписано в печать 11.08.2009 г. Формат 60×90 \ $\frac{1}{8}$
Гарнитура Petersburg. Бумага ВХИ.
Печать офсетная. Усл. печ. листов 14,75.
Тираж 200 экз. Заказ № 3724
Цена договорная.

Отпечатано в ПК «АГАТ»
620027, Екатеринбург, ул. М-Сибиряка, 36.