

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

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИСКОПАЕМЫХ КОСТНЫХ ОСТАТКОВ МЕЛКИХ МЛЕКОПИТАЮЩИХ КАК ОСНОВА ДЛЯ ОЦЕНКИ ИХ ОТНОСИТЕЛЬНОГО ВОЗРАСТА

Ключевые слова: термический анализ, термодинамические свойства, костная и зубная ткань, мелкие млекопитающие, Четвертичный период. thermal analysis, thermodynamic properties, bone and tooth tissue, Quaternary small mammals

Методами термического анализа исследованы костные остатки различных видов грызунов позднечетвертичных местонахождений с разных глубин залегания и различного возраста захоронений (от современных до ископаемых с возрастом в десятки тысяч лет) из зоогенных отложений в карстовых полостях уральского региона. Оценки содержания органической компоненты в сериях однотипных костных остатков из одного местонахождения или местонахождений сходной тафономической природы использованы для выявления разновозрастных примесей и хронологического ранжирования внутри больших выборок костных остатков млекопитающих четвертичного возраста.

Late-Quaternary material from different locations of Urals region consisted of various rodent species bone remains (lower jaws and teeth) from different depth and age burials (from modern to ancient with tens of thousands years old) from zoogenic deposits in karstic cavities was analyzed by TG-DTA and DSC. Obtained estimates of organic constituent content in bone remains series of the same type and location or similar in taphonomic nature locations were used for revelation different age admixtures as well as for chronological ranking inside large sample selections of Quaternary small mammals bones

Кости позвоночных животных на 25-30% состоят из органического материала, главным образом белка коллагена; неорганическая составляющая – карбонат-содержащий фосфат кальция – плохо окристаллизованный карбонат-гидроксиапатит. После смерти и последующего захоронения в осадках начинается процесс гидролитической деградации органических компонентов и преобразования неорганических составляющих; последние, благодаря высокой пористости костей, находятся в состоянии химического обмена с окружающей осадочной средой. Процессы деградации и обмена сильно зависят от химического и гидрологического состояния среды, от температурных условий; на изучении этих процессов основаны методики относительного датирования ископаемых костных остатков и реконструкций среды, в которой происходило формирование отложений [1]. Ряд методик оценки относительного возраста остатков основан на определении содержания и характера сохранившейся в них органической компоненты [2], причем ключевую роль в ее определении играет термический анализ. Применение современного оборудования для анализа термических характеристик костных тканей, состава выделяющихся при термообработке продуктов позволяет на новом уровне подойти к решению вопроса об особенностях деградации органической компоненты кости и степени преобразования ее неорганической составляющей.

Цель работы – исследование термических характеристик ископаемых костных остатков мелких млекопитающих из зоогенных отложений в карстовых полостях уральского региона Четвертичного периода при вариациях длительности и условий их захоронения (фоссилизации).

Объекты и методы исследования. Исследована серия костных остатков (нижних челюстей и зубов) разных видов грызунов (всего 180 проб) с разных глубин залегания и возраста захоронений (от современных до ископаемых позднечетвертичного возраста) из зоогенных отложений в карстовых полостях различных местонахождений Северного и Среднего Урала [3]. Термический анализ проведен на ТГ-ДТА-анализаторе Diamond TG-DTA и ДСК-анализаторе Jupiter, связанным с масс-спектрометром Aeolos (Netzsch); термокинетические расчеты выполнены в авторской программе А.В.Поротникова (ИГГ УрО РАН).

Обсуждение результатов

На рис.1 приведены типичные дериватограммы костных и зубных остатков, на которых фиксируются массовые потери в четырех (25-230, 230-400, 400-600 и 700-900⁰С, далее А, В₁, В₂, С) основных температурных диапазонах; следуя [4,5], этап А соответствует потере тканью адсорбционной воды; В₁-этап обусловлен испарением структурной воды и «горением» преимущественно низкомолекулярных органических веществ (далее В₁ - фракция органики - неколлагеновые белки с низкой молекулярной массой - альбумин и др.); В₂-этап - горением высокомолекулярной органики, преимущественно коллагена (далее В₂-фракция); С - этап - переходом нестехиометричного низкокристаллического карбонат-гидроксиапатита в стехиометричный. Выгорание органики происходит немонотонно (рис. 1а), причем на первом В₁-этапе горение идет наиболее интенсивно, и потеря массы происходит с высокой скоростью; на втором В₂-этапе процесс замедляется и с меньшей интенсивностью продолжается до температуры 550-600 °С. Потери массы при температурах ниже и выше 400 °С заметно различаются у разновозрастных образцов костных (зубных) остатков; существенно варьирует по пробам и доля высокотемпературной В₂-фракции органики (рис. 2). С использованием оригинального программного продукта проведена физико-химическая интерпретация термоэффектов (расчет энергий активации, порядков реакции и др.).

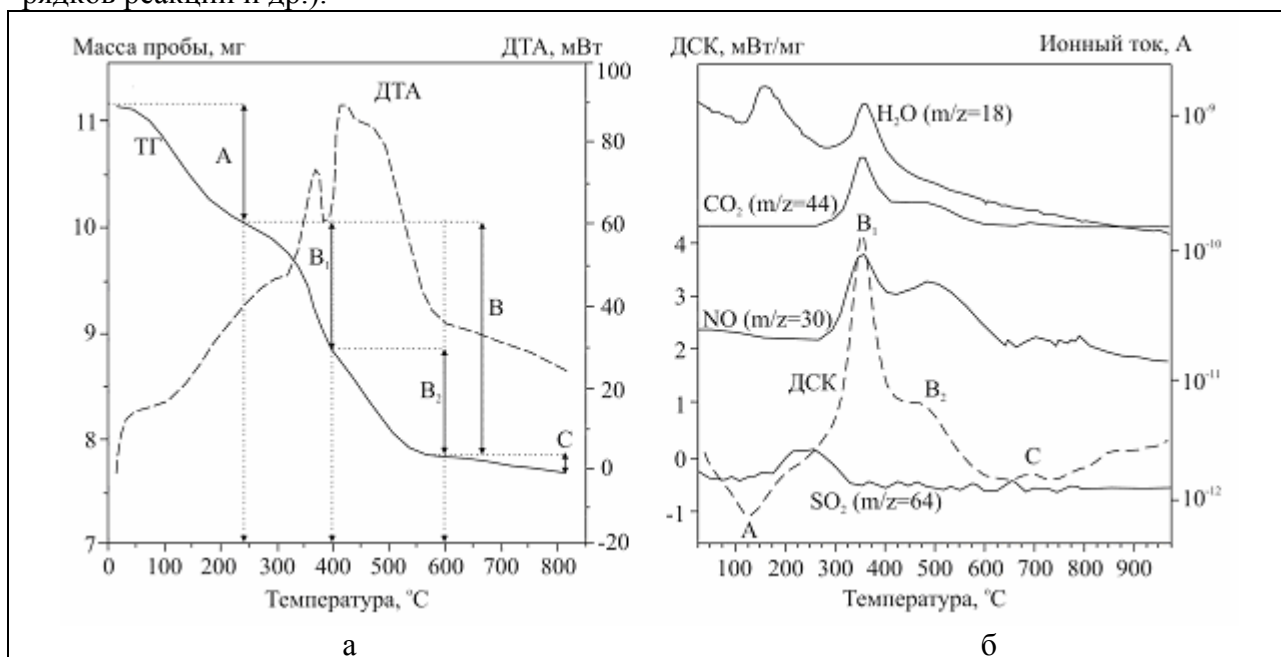


Рис. 1 - Типичные дериватограммы фрагмента нижней челюсти водяной полевки (*Arvicola terrestris*) из поверхностных отложений местонахождения Кыбла 2, горизонт 1 (а) и первого нижнего щечного зуба М₁ копытного лемминга (*Dicrostonyx torquatus*) с наложением спектров синхронного масс-спектрометрического анализа выделившихся газов (б)

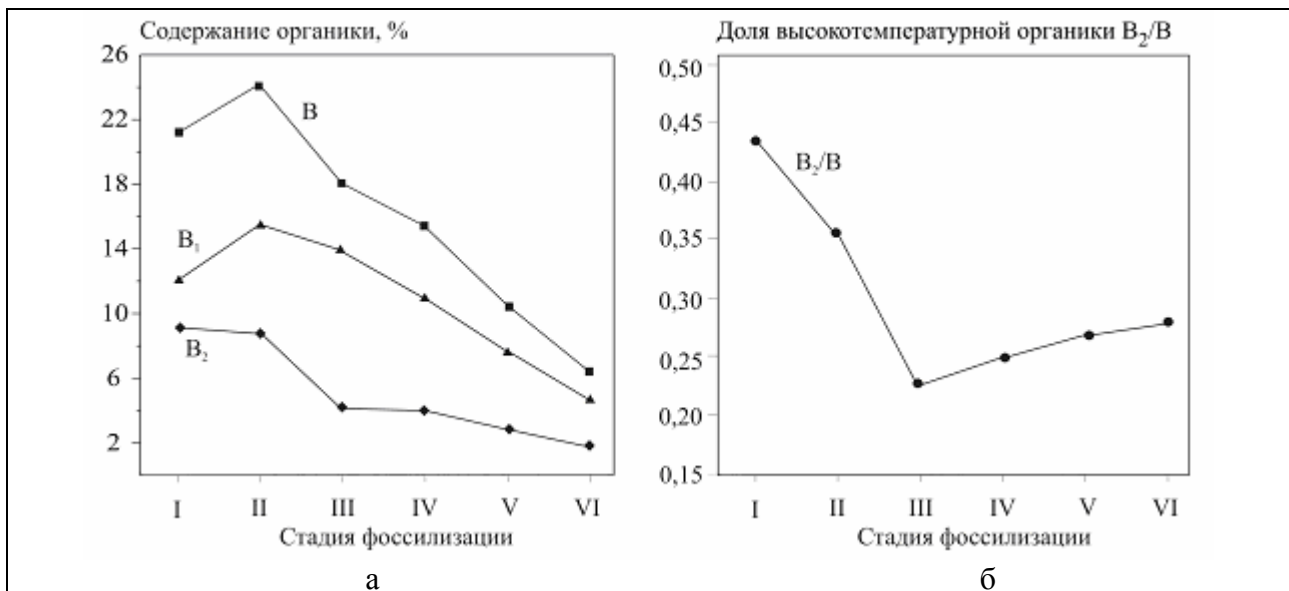
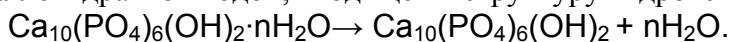
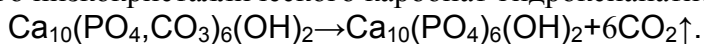


Рис. 2 - Вариации содержания органического вещества (а) и доли ее высокотемпературной составляющей (б) в нижнечелюстных костях грызунов плейстоценового и голоценового возраста, находящихся на разных (I-VI) стадиях фоссиллизации. В - суммарное содержание органики; В₁, В₂ – содержание низко- и высокотемпературной составляющей, соответственно

Проанализирован состав продуктов, выделяющихся при разложении костных (зубных) остатков; установлено, что по содержанию (интенсивности ионного тока) выделяющиеся газы образуют следующий ряд - $H_2O > CO_2 > NO > SO_2$. Выделение газообразной воды, оксидов углерода и азота происходит синхронно с горением органической матрицы (230-600 °С); масс-спектры CO_2 и NO , в целом, повторяют профили кривой ДСК (двухэтапное горение органики), в то время как пика выхода воды, соответствующего разложению органики на В₂-этапе, не наблюдается (при температуре выше 350 °С выделение газообразной H_2O убывает монотонно без выраженного максимума); это косвенно подтверждает факт наличия менее упорядоченной, низкомолекулярной В₁-фракции органики, слабые водородные связи в которой разрываются при более низких температурах, и водород выделяется с образованием воды. На масс-спектре H_2O также выделяется пик при температурах в области 150°С; заметим, что в [5] была предпринята попытка связать термодесорбцию воды в синтетическом гидроксиапатите с ее кристаллохимическим состоянием: первый термодесорбционный пик при 100-300 °С был соотнесен с прочно хемосорбированной водой на пористой поверхности гидроксиапатита, а второй в области 350 °С - с кристаллогидратной водой, входящей в структуру гидроксиапатита по реакции:



На масс-спектре CO_2 кроме пиков, соответствующих разрушению органической матрицы, синхронно с экзопиком на ДСК фиксируется слабый максимум при температуре порядка 700°С, по-видимому, обусловленный выделением CO_2 из структуры нестехиометричного низкокristаллического карбонат-гидроксиапатита по реакции:



Обращает на себя внимание термическое выделение SO_2 : низкотемпературный пик в области 280°С с горением органики явно не коррелирует, т.е. выделение SO_2 , по-видимому, напрямую не связано со структурой костной ткани, а обусловлено разложением гуминовых веществ (?), адсорбированных из окружающей почвы. Таким образом, процессы, происходящие при термообработке ископаемых костных фрагментов, сложны и разно-

образны; они включают реакции окисления, десорбции и др., характеризующиеся различными термодинамическими параметрами.

Установлено, что для костных фрагментов из разновозрастных местонахождений характерен различный разброс содержания и состава органической компоненты. Во всех изученных синхронных местонахождениях разброс значений содержания органической компоненты не превышает 3% (для зубов) и 5-6 % (для костных фрагментов). 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. Достаточно необычна динамика изменения доли V_2 -фракции органики по мере возрастания возраста отложений - стадии фоссилизации (рис.2): можно предположить, что в ходе диагенеза скорости разложения (деградации) низко- и высокотемпературной органики на разных стадиях фоссилизации различны: первоначально довольно быстро разлагается высокотемпературная органика и доля V_2 -фракции падает, но при этом общее содержание органики уменьшается с меньшей скоростью, т.к. низкотемпературная органика на этих стадиях хорошо сохраняется. Затем скорости дегенерации низко- и высокотемпературной органики выравниваются, происходит постепенное общее убывание содержания органики, но доля V_2 -фракции при этом может даже возрастать.

Представляется, что величину отношения V_2/V следует рассматривать как некую характеристику степени фоссилизации лишь при анализе относительно молодых образцов, близких к современности, в которых еще сохраняется значительная органическая компонента. У более древних остатков значения этого показателя варьируют в широких пределах у близких по возрасту образцов, и он уже не может быть использован в качестве некой характеристики степени фоссилизации и относительного возраста остатков. На основании оценок содержания органической компоненты в костных остатках грызунов, полученных из одного слоя нескольких местонахождений Северного и Среднего Урала, получены объективные свидетельства асинхронного происхождения остатков реликтов позднего плейстоцена в отложениях, датированных поздним голоценом.

Таким образом, содержание органической компоненты в костных остатках можно рассматривать как некий количественный критерий для выявления разновозрастных примесей и для хронологического ранжирования внутри больших выборок костных остатков млекопитающих позднеплейстоценового и голоценового возраста, происходящих из одного местонахождения. По термическим данным предложен ряд диаграмм, которые позволяют сопоставлять возраст и условия захоронения, выявлять пространственную и временную «смешанность» ископаемого материала.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 07-05-00097а, 08-04-00663-а, а также программы «Происхождение и эволюция биосферы» 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».

Литература

1. Вагнер, Г.А. Научные методы датирования в геологии, археологии и истории / Г.А. Вагнер.- М.: Техносфера, 2006. - 576 с.
2. Szöör, G. Fossil age determination by thermal analysis / G. Szöör // J.Thermal Analysis. - 1982. - V.23. - P. 83-91.

3. *Смирнов, Н.Г.* Разнообразие мелких млекопитающих Северного Урала в позднем плейстоцене и голоцене / Н.Г. Смирнов // Материалы исследования по истории современной фауны Урала. – Екатеринбург, – 1996. – С.39-83.
4. *Горбунова, И.Л.* Исследование термоустойчивости интактной зубной эмали у лиц с различным уровнем резистентности к кариесу / И.Л. Горбунова, В.Б. Недосеко, В.А. Дроздов, Н.В. Антоничева // Стоматология. – 2003. - №3. – С.4-8.
5. *Недосеко, В.Б.* Масс-спектральный анализ воды интактной зубной эмали у лиц с различным уровнем резистентности к кариесу / В.Б. Недосеко, И.Л. Горбунова, В.А. Дроздов // Стоматология. – 2004. - №4. – С. 13-16.

© **С. Л. Вотяков** - член-корр. РАН, зав. лаб. института геологии и геохимии УрО РАН, Votyakov@igg.uran.ru; **Д. В. Киселева** – канд. геол.-мин. наук, науч. сотр. того же ин-та, Kiseleva@igg.uran.ru; **Н. О. Садыкова** - науч. сотр. института экологии растений и животных УрО РАН, NSmirnov@ipae.ru; **Н. Г. Смирнов** - науч. сотр. института экологии растений и животных УрО РАН, NSmirnov@ipae.ru.