

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

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

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

ЧАСТЬ 2

ИК- И РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ,
МИКРОСКОПИЯ

ЕКАТЕРИНБУРГ

ИШИКИИ

2009



5705

В. Субшотарев
МК 78
30.05.2011.

УДК 543.51: 549.8 + 56.016.3

С.Л. Вотяков, Д.В. Киселева, Ю.В. Шапова, Н.Г. Смирнов, Н.О. Садыкова.
Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста. Ч. 2. ИК- и радиоспектроскопия, микроскопия. Екатеринбург: Изд-во «Гощицкий», 2009. – 82 с.

ISBN 978-5-98829-023-0 (Ч.2)

ISBN 978-5-98829-022-3

Во второй части монографии приведены результаты исследования интегральных (локальных) особенностей структуры и свойств ископаемых костных остатков разных видов грызунов из опорных зоогенных отложений Северного и Среднего Урала, полученные с использованием комплекса современных методов спектроскопии и микроскопии твердого тела (ИК- и радиоспектроскопии, электронно-зондового микроанализа и др.). Показано, что при фоссиллизации происходит преобразование неорганической компоненты кости (степени ее упорядочения, ионности связи, содержания и межпозиционного распределения карбонат-ионов), видоизменяются микро- (нано-) структура поверхности и параметры термохимических органических ион-радикалов; предложен ряд оригинальных диаграмм, связывающих результаты различных экспериментальных методик, которые составляют основу для сопоставления относительных возрастов и условий захоронения остатков, выявления пространственной и временной «смешанности» ископаемого материала.

Ответственный редактор *член-корреспондент РАН С.Л. Вотяков*
Рецензент *академик РАН Н.П. Юшкин*

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)

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

ISBN 978-5-98829-023-0 (Ч.2)

ISBN 978-5-98829-022-3

© Авторы, 2009

© ИЭРиЖ УрО РАН, 2009

© Оформление. Изд. «Гощицкий», 2009

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ КОМПОНЕНТЕ ИСКОПАЕМЫХ ОСТАТКОВ ПО ДАННЫМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ	9
1.1. Общие представления о структуре неорганического вещества костных и зубных остатков	9
1.2. ИК-спектроскопические методики исследования	17
1.3. Особенности неорганической составляющей в ископаемых остатках из различных местонахождений	18
ГЛАВА 2 ПАРАМАГНИТНЫЕ ИОН-РАДИКАЛЫ В КОСТНЫХ ОСТАТКАХ.....	35
2.1. Общие сведения о радиоспектроскопии как методе исследования вещества костных остатков	35
2.2. Радиоспектроскопическая методика исследования	38
2.3. Особенности парамагнитных свойств ископаемых остатков из различных местонахождений	39
ГЛАВА 3 ЛОКАЛЬНЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА КОСТНЫХ ОСТАТКОВ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОФЛЮОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА, ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МИКРОАНАЛИЗА	51
3.1. Общие сведения о микроструктуре костных остатков и ее изменении при фоссилизации	51
3.2. Микроскопические методики исследования	54
3.3. Микроструктура по данным сканирующей электронной микроскопии	54
3.4. Окрашивание костных остатков и их локальный химический состав по данным рентгенофлюоресцентного анализа и электронно-зондового микроанализа	61
3.5. Особенности микроструктуры по данным атомной силовой микроскопии	70
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	73
SUMMARY	76
ЛИТЕРАТУРА.....	79

Список сокращений

- ДТА – дифференциальный термический анализ (дериватография).
ТГА – термогравиметрический анализ.
ДТГ – дифференциальная термогравиметрия.
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия.
ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.
ИК – инфракрасная микроскопия и спектроскопия.
КР – колебательная рамановская спектроскопия.
РФА – рентгенофлюоресцентный анализ.
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс.
РЗЭ (REE) – редкоземельные элементы (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).
Н.ч. – нижние челюсти.
Д.ч. – диастемальная часть.
П.к. – пяточная кость.
АСМ – атомная силовая микроскопия.
Vac – вакансия иона.
IRSF (IR splitting factor) – параметр инфракрасного расщепления.
ТЕМ – просвечивающая электронная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

В первой части настоящей монографии с использованием двух методов — термического и элементного масс-спектрометрического анализов выполнено исследование ископаемых остатков мелких млекопитающих четвертичного периода из отложений в карстовых полостях Урала. Полученные результаты позволили выделить этапы fossilization и провести оценки относительного возраста остатков. На основе разработанных методов решены вопросы о степени синхронности остатков из серии местонахождений субфоссильных и ископаемых остатков грызунов на Урале. Материалы, изложенные в первой части работы, расширяют представления о физико-химических свойствах ископаемых костных остатков млекопитающих: получены новые статистические данные о содержании и свойствах органической фракции остатков, об их микроэлементном составе с углубленным вниманием к содержанию РЗЭ и некоторых других редких и рассеянных высокозарядных элементов. Заметим, 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 fossilization 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 скорости и направления fossilization. Знание деталей этого процесса необходимо для разработки подходов к определению относительного возраста костных остатков, степени

и характера их переотложенности, связи параметров fossilization с временем и условиями захоронения; без них невозможно обойтись и при исследованиях состава стабильных изотопов в ископаемых костных остатках. Отметим, что как в России, так и за рубежом оба использованные нами исследовательских метода — термический и микроэлементный масс-спектрометрический анализ уже достаточно активно «вовлечены» в работы по изучению биоминеральных объектов, в частности, современных и ископаемых костных и зубных тканей млекопитающих.

Вторая часть монографии посвящена исследованию с использованием комплекса современных методов спектроскопии твердого тела интегральных и локальных (микро- и наноразмерных) фрагментов структуры ископаемых костных остатков мелких млекопитающих четвертичного периода. Сущность и возможности использования этих достаточно специализированных методов и подходов (радио- и ИК-спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа и микроанализа, атомной силовой, сканирующей электронной и ИК-микроскопии) еще малоизвестны в смежных дисциплинах, в частности, среди специалистов по исторической экологии, палеонтологии, археологии, геологии и другим областям знания, связанных с науками о прошлом, где необходима надежная хронологическая основа. Вследствие этого авторы ставили перед собой в качестве центральной задачу по отработке приемов работы с ископаемыми остатками и ознакомления широких кругов специалистов с возможностями применения данных методик к изучению процессов fossilization и оценкам относительного возраста на примере

ископаемых костных остатков из опорных зоогенных отложений Урала. В итоге выполнения исследований авторами показано, что при фоссиллизации происходит преобразование неорганической компоненты кости (степени ее упорядочения, ионности связи, содержания и межпозиционного распределения карбонат-ионов), видоизменяются микро- и наноструктура поверхности и параметры термодинамических органических ион-радикалов; предложен ряд оригинальных диаграмм, связывающих результаты различных экспериментальных спектроскопических методов физики твердого тела, которые составляют основу для сопоставления относительных возрастов и условий захоронения остатков, выявления пространственной и временной «смешанности» ископаемого материала. Несмотря на то, что в рамках работы получены новые результаты, авторы отдают себе отчет в том, что настоящее исследование является в значительной степени только первым шагом в освоении методик спектроскопии твердого тела специалистами в области наук о прошлом; она закладывает основы для дальнейших материаловедческих исследований ископаемых остатков; в работе ставится больше вопросов, чем дается на них ответов. Авторы полагают, что в будущем набор методов для изучения процессов фоссиллизации будет расширяться благодаря прогрессу в развитии высокотехнологичной приборной базы в области спектроскопии твердого тела. Использование этих методов открывает принципиально новые возможности для понимания процессов на микро- и наноуровне, происходящих в костных остатках как некоем объекте физики твердого тела. Заметим, что их использование в физике диэлектрических кристаллов, стекол, полимеров, керамик, металлов, биологических объектов и др. вызвало революционные изменения как в понимании микро- и наноструктуры этих объектов, так и в деле создания технологий получения принципиально новых материалов для нужд науки и промышленности. Авторы полагают, что углубленные спектроскопические исследования создадут новую основу для понимания процессов, связанных с фазовыми и химическими превращениями костных тканей при фоссиллизации, в познании физико-химичес-

кой сущности этого процесса, влияния на него температуры, кислотности, микропримесного состава флюидов и др. Напомним, что костные ткани как типичные биоминеральные агрегаты представляют из себя сложные образования, возникающие в процессе взаимодействия живого и косного вещества, содержащие трудно-разделимые, 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 фоссиллизации представляется актуальной фундаментальной проблемой; эти данные — основа 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 и физико-химиков (например, проект Европейской программы по окружающей среде и климату №ENV4-CT98–0712, связанный с мультидисциплинарным исследованием влияния различных факторов окружающей среды на химическую, физическую и микробиальную стабильность археологических костных объектов (Jans et al., 2002)); опубликованы обширные литературные обзоры (см. например, обзоры *Biom mineralization*, 2003; *Medical mineralogy and geochemistry*, 2006). Однако многие вопросы механизмов преобразования костных тканей, их фазовых и химических превращений при фоссиллизации 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 фоссиллизации сталкивается с необходимостью проведения фундаментальных экспериментальных и теоретических исследований 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 физико-химических характеристик костных остатков млекопитающих на ранних стадиях фоссилизации 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 четвертичного периода из зоогенных отложений в карстовых полостях (пещерах) Уральского региона при вариациях длительности и условий их захоронения (фоссилизации), приложение результатов к оценкам их относительного возраста.

В настоящей работе основное внимание сосредоточено на поиске тех закономерностей фоссилизации костных остатков в карстовых полостях, которые бы могли оказать содействие в решении одной практической задачи палеозоологии — выявления асинхронных по времени образований костных остатков, находящихся в одном слое. Центральная идея настоящей работы состоит в том, чтобы найти доступные и надежные показатели фоссилизации костей, которые можно было бы определять по минимальным навескам, составляющим несколько миллиграмм. 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, которые прошли костные остат-

ки от первичного захоронения до раскопок, а стало быть — 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. Хронологические интервалы, которые обеспечены надежно датированными по радиуглероду сборами, происходят из четырех местонахождений и приурочены к позднему голоцену, позднеледниковью и среднему валдаю.

Анализ этого материала показывает, что природа устроена таким образом, что она 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. Так же пока практически невозможно подобрать сравнительный материал одинакового возраста, но из слоев с 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 анализа 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 принимавших участие в описании разрезов. Выражается признательность сотруднику лаборатории физико-химических методов исследования Института геологии и геохимии УрО РАН С.П. Главатских и 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, 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).

Глава 1

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ КОМПОНЕНТЕ ИСКОПАЕМЫХ ОСТАТКОВ ПО ДАННЫМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

1.1. Общие представления о структуре неорганического вещества костных и зубных остатков

Нестехиометричный карбонат-гидроксиапатит (даллит) с общей формулой $\text{Ca}_{10-x}\text{H}_x(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ является основным минеральным компонентом костей и зубов позвоночных организмов. Фосфатные минералы, слагающие кости, эмаль и дентин зубов млекопитающих, характеризуются сложной переменной микроструктурой и морфологией; они представляют собой агрегаты кристаллов, разделенных органическим материалом. В организмах они существуют в виде малых тел, распределенных внутри сложного макромолекулярного каркаса, такого как коллаген (Weiner, Dove, 2003). Заметим, что кальций-содержащие минералы составляют порядка 50% из всех известных биоминералов; на фосфаты приходится 25% биогенных минеральных типов, что вполне естественно, поскольку кальций выполняет многие фундаментальные функции в клеточном метаболизме. Большинство фосфатных органо-минеральных агрегатов образованы посредством процесса «биологически контролируемой» минерализации (Biomineralization, 2003; Medical mineralogy and geochemistry, 2006). В этом случае минеральная фаза развивается под непосредственным и постоянным «контролем» организма таким образом, что минеральный осадок не только локализуется, но и получает уникальные кристаллические свойства, которые обычно не развиваются при осаждении из насыщен-

ного раствора ионов; при этом форма, размер и ориентация кристаллов контролируются участвующими в процессе клетками. Почти все биоминеральные структуры развиваются на заранее сформированной матрице, состоящей из продуктов выделения многоклеточных эпителиальных тканей.

Костный апатит слабо раскристаллизован, имеет непостоянный состав, зависящий от вида животных, типа и их возраста, условий проживания, питания и т.д. (Кораго, 1992); нанокристаллы минеральной фазы с размерами $(250-350) \times (25-50) \text{ \AA}$ зафиксированы периодически расположению коллагеновых волокон с шагом порядка 67 нм (Veis, 2003); при этом между соседними волокнами, находящимися друг под другом, имеются пустоты. В разных рядах пустоты находятся на разной высоте, что приводит к перекрыванию волокон. Морфология кристаллов биоапатита, их взаимное расположение и связь с органической компонентой позволяют рассматривать костную ткань как уникальный природный композиционный материал, в котором жесткий армирующий минерал находится в эластичной матрице (Landis, 1995; Glimcher, 2006; Weiner, Wagner, 1998). По данным (Данильченко, 2007) неорганическая фаза кости может быть описана как минеральная структура, упорядоченно-расположенная относительно коллагеновых фибрилл. Сочетание фибрилл с кристаллами составляет первый структурный уровень костной ткани. Основной элемент конструкции костной ткани образуется благодаря соединению фибрилл в пластинки (цилиндрические оболочки) — ламеллы (рис.1.1); в каждой

ламелле коллагеновые волокна параллельны друг другу. В компактной (кортикальной) кости ламеллы образуют остеоны (гаверсовы системы); остеон считается высшей структурной единицей костной ткани (Данильченко, 2007).

В зубе млекопитающих три основных составляющих элемента — эмаль, дентин и пульпа (сосудисто-нервный пучок), находящаяся внутри дентина. Дентин схож с костными тканями: его органическая фаза (21 вес.%) состоит из коллагена (92%), минеральная — из карбонат-гидроксиапатита. Клетки-одонтобласты, формирующие дентин, выделяют коллаген, который служит матрицей для минерализации неорганической фазы. Слой эмали может достигать толщины 2 мм; эмаль — наиболее минерализованная ткань; она содержит до 96% минеральной фазы карбонат-гидроксиапатита, порядка 3% воды и 1% органической компоненты. В отличие от дентина и костной ткани, основным органическим компонентом эмали является протеин амелогенин. Эмаль состоит из призм, образованных волокнами органического вещества, почти нацело замещенного кристалликами гидроксиапатита. Характерной особенностью эмали и дентина является их слоистое строение. Границы вытянуты перпендикулярно или почти перпендикулярно к удлинению призм и проходят приблизительно параллельно поверхности зуба. Апатиты костей и дентина имеют одинаковую структу-

ру коллагеновой матрицы и состав протеинов, что в совокупности ограничивает размер кристаллов, придает им плоскую форму и предотвращает срастание до более крупных размеров. Таким образом, они являются органическими полимерными матрицами с уникальными физическими свойствами и возможностью восстановления ткани.

Зубная эмаль имеет значимые отличия; в сущности, это кристаллический массив, загрязненный протеиновыми компонентами, присутствующими в небольших количествах в зрелой, неживой структуре. Кристаллы в эмали имеют макроскопический размер, по крайней мере, в длину, и не могут быть восстановлены, кроме как путем внешнего привнесения требуемых ионов в ротовую полость и строгого соблюдения физико-химических условий равновесия продуктов в растворе (например, pH среды).

В течение жизни организма клетки, отвечающие за образование минеральной фазы костной и зубной ткани, «откликаются» на многочисленные биохимические факторы окружающей среды: поступление питательных веществ, гормонов роста, механические нагрузки и др. Кость и дентин — живые ткани, реагирующие на эти факторы и изменяющиеся, чтобы соответствовать своим функциональным обязанностям, и только минеральный состав эмали количественно и структурно фиксирован после ее формирования.



Рис.1.1. Неорганическая составляющая (биоапатит) в структуре многоуровневой модели организации костной ткани (Weiner, Wagner, 1998).

1.1.1. Кристаллическая структура

Идеальная кристаллическая структура гидроксиапатита приведена на рис. 1.2; минерал кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа $C_{6h}^2 - P6_3/m$ (<http://database.iem.ac.ru/mincryst>), основу структуры составляют Ca-полиэдры двух видов (далее соответствующие атомы кальция обозначены как Ca1 и Ca2). Первые представляют собой девятивершинники $(Ca1)O_9$ в виде тригональных призм с «центрированными» гранями, вторые — семивершинники $(Ca2)O_6F$, расположенные по правилу трехзачодного винта вдоль оси b_3 . Призмы смыкают-

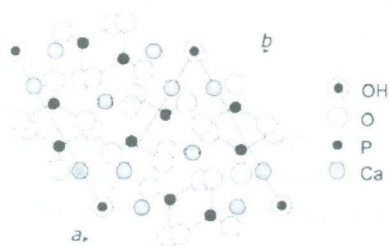


Рис. 1.2. Идеальная кристаллическая структура гидроксиапатита (вид со стороны оси c) (Jones, 2001).

ся одна с другой основаниями и образуют колонки; колонки призм связываются с семи-вершинниками посредством общих атомов кислорода и PO_4 -тетраэдров. Анионы фтора располагаются на оси b_3 , образуя непрерывные цепочки; они координированы тремя катионами Ca2, образующими треугольник, плоскость которого перпендикулярна тройной оси. Из десяти атомов кальция элементарной ячейки шесть занимают семивершинники и четыре девятивершинники, т.е. имеется два координационно различных положения катионов кальция: Ca I (40%) и Ca II (60%) (рис. 1.3).

Дифракционные исследования — основной метод анализа структуры вещества костных тканей на атомном уровне; современные дифрактометры работают с микронавесками порошковых проб и при этом обеспечивают высокую точность определения отдельных минеральных фаз и параметров их решетки. Установлено (Корога, 1992), что основа неорганической составляющей костной и зубной ткани как современной, так и ископаемой — низко-кристаллический апатит с малоинтенсивными и значительно уширенными

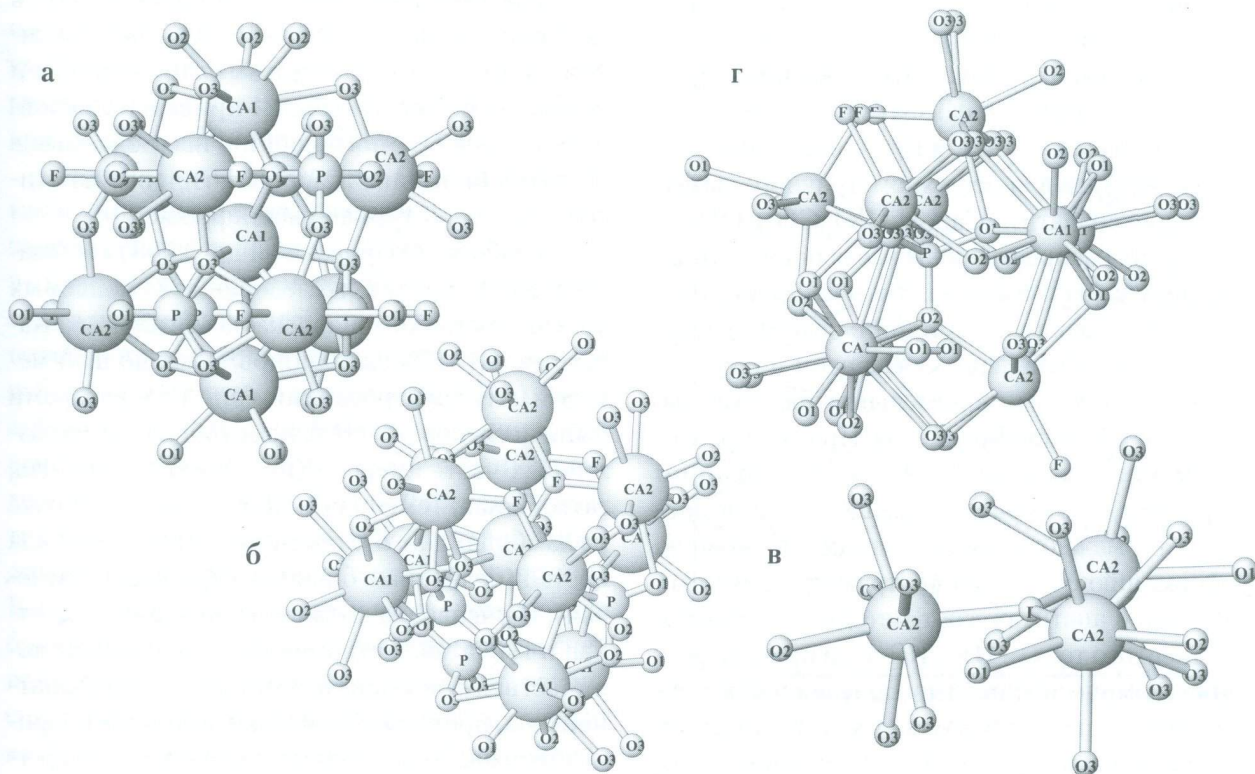


Рис. 1.3. Фрагменты, моделирующие структуру апатита, — 66-атомный кластер $[(Ca_4O_9)Ca_8P_6F_6O_{36}]^{48-}$ с центральным катионом Ca1 (а), 74-атомный кластер $[(Ca_4O_6F)Ca_{10}P_5F_2O_{49}]^{66-}$ с центральным катионом Ca2 (б) и 22-атомный кластер $[F_{центр}Ca_3O_{18}]^{31-}$ с центральным ионом F в планарном окружении 3 катионов Ca2 (в), 54-атомный кластер $[P(O_4)Ca_9F_4O_{36}]^{48-}$ с центральным катионом P (г).

дифракционными отражениями на рентгенограммах; присутствуют также аморфные компоненты в виде коллагена, других органических веществ и фосфатов кальция. В ряде ископаемых костных и зубных остатков фиксируется примесь минерала гетита и кальцита. Представляется, что исследование особенностей ископаемых костных остатков с использованием рентгеноструктурного анализа (их минерального состава, параметров кристаллической решетки слагающих минералов, степени кристалличности и др.) — перспективное направление для изучения и реставрации среды фоссилизации наземных млекопитающих. В России рентгеноструктурные исследования современных и ископаемых костных тканей активно ведутся в Санкт-Петербурге и Новосибирске (Пальчик и др., 2003; Цимбалистов и др., 2004).

1.1.2. Изоморфные примеси и дефекты структуры

Кристаллы биогенных апатитов костной и зубной ткани имеют субмикроскопические размеры и нестехиометричный состав, могут иметь дефицит по кальцию, гидроксил- и фосфат-ионам; катионы Ca^{2+} в них часто замещаются на двухвалентные и трехвалентные катионы примесей, а гидроксил и фосфат ионы — на CO_3^{2-} ($\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^-$, PO_4^{3-} — А- и В-тип изоморфизма); общая формула для нестехиометричного карбонат-гидроксиапатита $\text{Ca}_{10-x}\text{H}_x(\text{PO}_4)_y(\text{CO}_3)_z(\text{OH})_{2-x}$. В апатитах распространены все основные типы точечных дефектов кристаллической решетки — вакансии (незанятые позиции в решетке), примеси и дефектные пары — вакансии и соответствующие атомы в междоузельном пространстве (дефекты Шоттки-Френкеля). Примесные элементы могут занимать регулярные позиции структуры (изоморфное замещение) или внедряться в междоузельные позиции. Основную информацию о локальной структуре точечных дефектов в апатитах дают методы спектроскопии твердого тела — ИК-, КР- и радиоспектроскопия, люминесценция и др. Большое число публикаций посвящено изучению ИК-спектров минерала апатита, в том числе и биогенного происхождения — из фосфоритов, из современных и ископаемых костных и зубных тканей; тем не менее, и сегодня остаются спорными и неоднозначно решенными вопросы использования дан-

ных ИК-спектроскопии, в частности, при анализе влияния на костные остатки процессов фоссилизации в различных условиях. Совершенно новые возможности использования ИК- и КР-спектроскопии для получения информации об особенностях локальной атомной структуры костных и зубных органо-минеральных агрегатов открываются в связи с развитием техники локального анализа (ИК- и КР-микроскопии), появлением коммерческих ИК-Фурье спектрометров и КР-микрозондов, оборудованных микроскопами для съемки спектров пропускания (отражения) и рассеяния с локальностью до десятков мкм.

Ранее подавляющее число публикаций, связанных с ИК-методом (см. например, (Elliott, 2002)), было посвящено исследованиям зубной эмали; повышенный интерес к данному объекту обусловлен тем, что при расшифровке спектра эмали не возникает затруднений вследствие наложения полос от минеральной составляющей и коллагена, кроме того, линии на ИК-спектрах эмали гораздо более четкие по сравнению с таковыми на спектрах дентина или костной ткани (структура эмали характеризуется большей упорядоченностью), хорошая ориентация кристаллов в эмали позволяет получить из ИК-спектра информацию о структурном упорядочении ионов в решетке. В табл. 1.1 приведены основные полосы ИК-поглощения, наблюдаемые в спектрах биогенных карбонат-гидроксиапатитов, и их структурная расшифровка.

В работе (Озаровская и др., 2008) сообщается о результатах исследования ископаемых костных останков человека из могильника Казановка III (Южная Сибирь, 8 век до н.э.) методом ИК-спектроскопии (рис.1.4); авторами были исследованы образцы, отобранные из различных частей черепа (под глазом, височная, затылочная, теменная и лобная кость, а также из лямбдовидного и теменного шва) и три вида костей (бедренная, большая берцовая и плечевая); изучены два вида костной ткани — плотная и губчатая. Авторами были проведены количественные оценки содержания карбонат-ионов по предложенной ранее методике (Зорина и др., 2004) с использованием уравнения регрессии $C_{\text{CO}_3} = (0,26 + 0,15 \cdot I_{\text{CO}_3}) \pm 0,3\%$ (где I_{CO_3} — интенсивность линии на ИК-спектре; коэффициент корреляции 0,99); показано, что содержание карбонат-иона в губчатой ткани существен-

Таблица 1.1. Основные полосы ИК-поглощения в спектрах карбонат-гидроксиапатитов и соответствующие им типы колебаний, согласно (Shi et al., 2005)

Полоса, см ⁻¹	Структурный фрагмент и тип колебаний, с которым связана полоса
471	Дважды вырожденное деформационное колебание ν_2 O–P–O в PO_4^{3-}
564, 604	Трижды вырожденное деформационное колебание ν_4 O–P–O в PO_4^{3-}
650, 670	Либрационные полосы поглощения OH^-
872	Деформационное колебание O–C–O в $CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$ (B-тип)
879	Деформационное колебание O–C–O в $CO_3^{2-} \rightarrow OH^-$ (A-тип)
960	Полносимметричное валентное колебание P–O в PO_4^{3-}
1081	Асимметричное валентное колебание P–O в PO_4^{3-}
1416, 1472	Асимметричное валентное колебание C–O в $CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$ (B-тип)
1452, 1498, 1547	Асимметричное валентное колебание C–O в $CO_3^{2-} \rightarrow OH^-$ (A-тип)
1640	Деформационное колебание H–O–H в H_2O
3400, 3540, 3570	Валентные колебания OH^- в H_2O

но выше, чем в плотной; по результатам факторного анализа выявлено повышенное содержание карбонат-ионов в ископаемых мужских костях по сравнению с женскими, а также возрастное уменьшение содержания карбоната иона в костной ткани. Показаны существенные различия в степени упорядоченности структуры карбонатапатита как по типам тканей, так и по видам костей.

Инфракрасная Фурье-спектроскопия используется для оценки общей сохранности костной ткани и дентина из различных захоронений посредством расчета фактора инфракрасного расщепления (Reiche et al., 2002).

Изоморфные замещения (как катионные, так и анионные) оказывают сильное влияние на внутренние колебания окружающих сложных анионов (например, PO_4^{3-}), что выражается в изменении интенсивности и смещении полосы поглощения этого сложного аниона: в работе (Кнубовец, Кисловский, 1975) было зафиксировано изоморфное замещение гидроксильной группы на фтор с образованием водородных связей $OH...F$. Для биогенных апатитов на основе данных ИК-спектроскопии доминирующим полагается изоморфизм В-типа, при этом зарядовая компенсация карбонат-ионов CO_3^{2-} осуществляется как за счет появления катионных или гидроксил вакансий, так и за счет вхождения одновалентных катионов в позиции кальция или гидроксил-ионов вместо PO_4^{3-} тетраэдров.

Метод КР-спектроскопии широко применяется в исследованиях современной и ископаемой костной и зубной ткани и является

дополняющим ИК-спектроскопию для изучения структурных изменений и межмолекулярных реакций. В биологических тканях на рамановских спектрах фиксируются линии, обусловленные молекулярными и ионными колебаниями минеральных соединений, таких как фосфат, карбонат и гидрофосфат-ионы, а

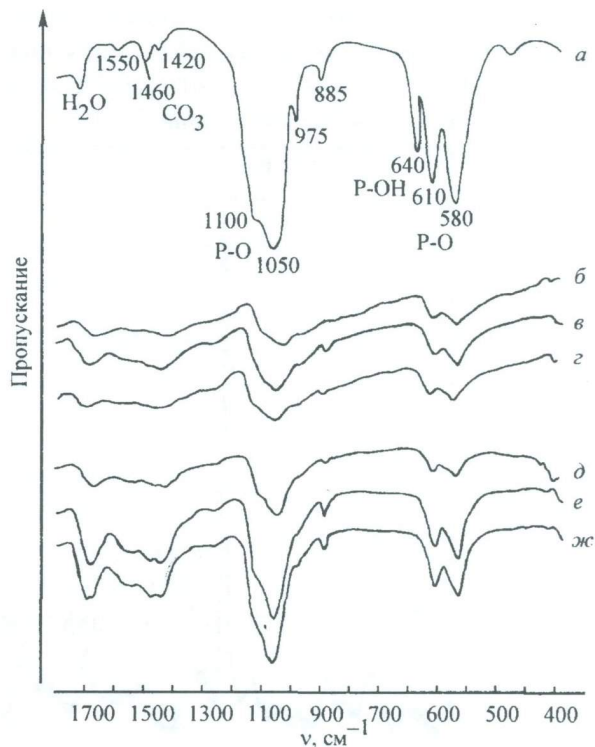


Рис. 1.4. ИК-спектры синтетического карбонат-гидроксиапатита (а) и ископаемых костных тканей (б-г — ткани бедренной, д-ж — плечевой кости женщины из могильника Казановка III, Южная Сибирь, 8 век до н.э.) согласно (Озаровская и др., 2008).

также многочисленными колебаниями, связанными с протеиновой матрицей. Методика КР-спектроскопии в приложении к изучению костных остатков обладает рядом неоспоримых достоинств, среди которых высокое (до 0,5–1 мкм) пространственное разрешение, простота пробоподготовки, сниженные требования к образцу по степени прозрачности, полная сохранность образца после анализа и др. Колебательные полосы на спектре настолько узки, что даже малые сдвиги частоты и изменения формы линий надежно фиксируются на спектре, что, в свою очередь, позволяет различать разнообразные химические соединения.

На КР-спектрах костной и зубной ткани симметричные колебания молекул (ионов) являются наиболее интенсивными (Tarnowski et al., 2002). Разрушение кристаллической решетки кости в совокупности с встраиванием в ее структуру «экзотических» ионов отражается на рамановских спектрах ископаемых костных тканей (Thomas et al., 2007). По КР-спектрам авторы цитированной работы оценили степень замещения матричных ионов, ионную гетерогенность, относительное содержание структурных карбонат-ионов, наличие карбоната кальция и люминесцирующих ионов. По рамановским спектрам костной ткани с воз-

растом около 3000 лет был сделан вывод о вхождении карбоната кальция в гидроксиапатитовую матрицу при ее фоссилизации (Edwards et al., 2001). В работе (Wentrup-Burne et al., 1998) проведено рамановское микроскопическое картирование молекулярных группировок минеральной и органической компоненты зуба человека; распределение органических веществ оценивалось по валентному колебанию связи С-Н в области 2880–2700 см⁻¹, фосфат- и карбонат ионов — по симметричным валентным колебаниям $\nu_s(\text{PO})$ при 961 см⁻¹ и $\nu_s(\text{CO})$ при 1070 см⁻¹. В статье (Otto et al., 1996) приводится обзор по применению рамановской спектроскопии в биомедицинских исследованиях, в частности, в исследовании костных имплантантов, покрытых тонкими слоями улучшающих биосовместимость материалов; авторами была изучена также плотность, кристалличность, распределение протеинов. В исследовании современных зубных тканей рамановская спектроскопия широко применяется в стоматологии при оценке воздействия различных процедур препарирования зуба, таких как кислотное травление или обработка лазером, для последующего пломбирования или протезирования (Soares et al., 2006). При этом проводится оценка изменения минераль-

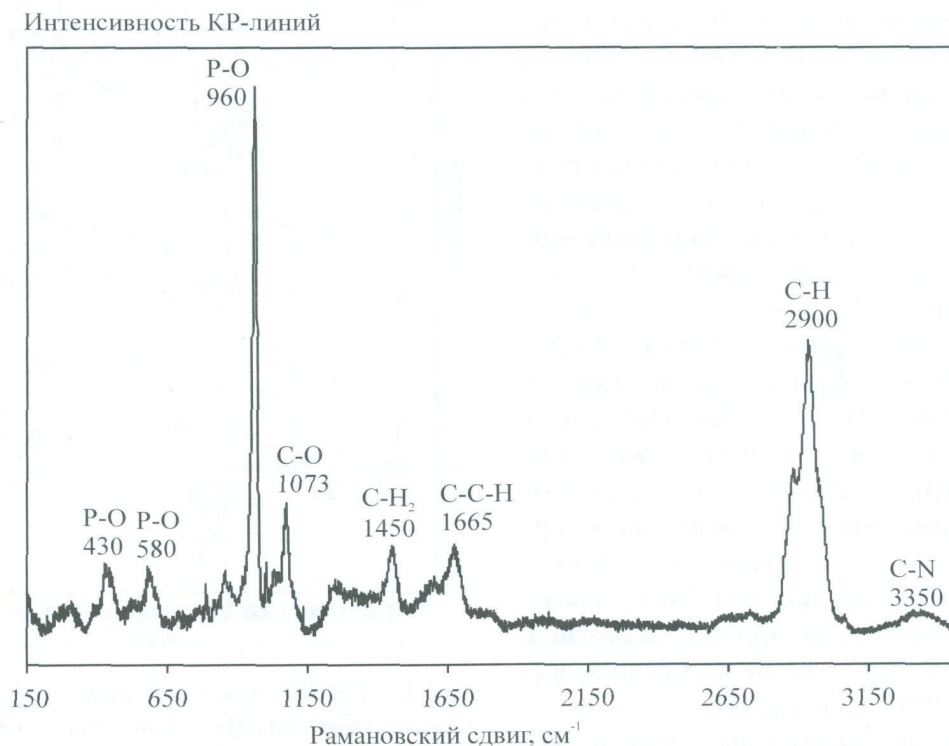


Рис.1.5. КР-спектры костного фрагмента современного человека (КР-спектрометр LabRam HR с возбуждением лазерной линией 632 нм, мощность 7 мВт) (Вотяков и др., неопубликованный материал).

ной и органической составляющих дентина и эмали. В работе (Вотяков и др., неопубликованный материал) проведены исследования рамановских спектров здоровой и пораженной коксартрозом костной ткани современного человека; на рис. 1.5 приведен типичный рамановский спектр костного фрагмента человека в диапазоне 150–3400 см⁻¹, а в табл. 1.2 — интерпретация линий спектра по данным (Tarnowski et al., 2002; Ager et al., 2006).

По положению линии ν_1 на рамановских спектрах, соответствующей симметричному валентному колебанию Р-О в тетраэдрах PO_4^{3-} , выделяют три основных типа минерализованных тканей, различающихся степенью кристалличности (совершенства) решетки и наличием (типом) изоморфных замещений в структуре апатита: (1) кристаллический «незамещенный» гидроксипатит, для которого линия ν_1 фиксируется в области 962–964 см⁻¹; (2) карбонат-apatит В-типа, в решетке которого карбонат-ионы замещают фосфат-ионы ($\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$), и линия ν_1 сдвинута до 955–959 см⁻¹; (3) апатит с разупорядоченной фосфатной решеткой, в его КР-спектре линия ν_1 сдвинута до 945–950 см⁻¹ (Tarnowski et al., 2002). Для последнего авторы цитированной работы используют термин «разупорядоченный фосфат», однако вопрос о том, происходит ли сдвиг линии из-за присутствия аморфного фосфата кальция или вследствие замещений А-типа

($\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^-$) остается открытым. В общем случае, в костной и зубной ткани полоса ν_1 является суперпозицией трех составляющих с максимумами 945–950, 955–959 и 962–964 см⁻¹; обычно она имеет несимметричную форму из-за различного вклада этих составляющих; по ее ширине возможно проведение оценки степени кристалличности («качество») минеральной составляющей ткани.

Колебания, связанные с органической матрицей, фиксируемые на КР-спектре в области 1400–1800 см⁻¹, обусловлены, в основном, двумя разновидностями связей: во-первых, связью -СО-НН-, формирующей белковую основу, и во-вторых, связью, обусловленной боковыми цепочками аминокислот. На КР-спектрах наиболее интенсивны линии белковых связей амидной группировки -CONH₂, имеющих девять колебательных мод: колебания в амиде I (1655–1675 см⁻¹, главным образом, валентное колебание С=О); колебания в амиде II (1560 см⁻¹, деформационное колебание N-H, валентное С-N); колебания в амиде III (1240–1260 см⁻¹, валентное С-N, деформационное N-H) (Ager et al., 2006). Низкоинтенсивное плечо пика 1620 см⁻¹ авторы цитированной работы соотносят с колебаниями боковой цепочки тирозина Y8a. Пик 1450 см⁻¹ соответствует деформационному крутильному колебанию СН₂ в коллагене (Draper et al., 2005). Во многих публикациях интенсивность линии коле-

Таблица 1.2. Интерпретация полос в КР-спектре костной (зубной) ткани, согласно (Tarnowski et al., 2002; Ager et al., 2006)

Полоса, см ⁻¹	Структурный фрагмент и тип колебаний, с которым связана полоса
430	Р-О деформационное в PO_4^{3-} , ν_4^*
580	Р-О деформационное в PO_4^{3-} , ν_4^*
855	Бензольное кольцо пролина
876	Бензольное кольцо гидроксипролина
950-964	Р-О симметричное валентное в PO_4^{3-} , ν_1^*
1001-1003	Дыхательная мода бензольного кольца фенилаланина
1030	Р-О асимметричное валентное в PO_4^{3-} , ν_3^*
1065-1070	С-О плоскостное валентное в CO_3^{2-} (замещение В-типа), ν_1^*
1245-1270	С-N-H валентное в амиде III
1445	СН ₂ деформационное крутильное
1555-1565	С-N-H валентное в амиде II
1610-1620	Колебания побочной цепочки тирозина Y8a
1665	С-С-N валентное в амиде I
2880-2935, 3070	Колебания С-H
3350	Колебания С-N

Примечание. * полосы минеральной составляющей.

баний амида 1665 см^{-1} используется для оценки относительного содержания органической матрицы и расчета соотношения минерал-органическая матрица (Tarnowski et al., 2002; Ager et al., 2006). В работе (Ager et al., 2006) исследовано влияние возраста костной кортикальной ткани и дентина на амплитуду этой линии амида; показано, что с увеличением возраста интенсивность линии увеличивается.

Подводя итоги многолетних исследований биогенных апатитов костной и зубной ткани методами спектроскопии твердого тела, можно констатировать, что в них реализуется три основных типа изоморфных замещений — замещение X-анионов (OH^- , F^-), M-катионов металлов (Ca^{2+}) и Z-фосфатной группы PO_4^{3-} . Замещения анионов X и вакансий (Vac) описываются следующими схемами (Pan, Fleet, 2002): $\text{X}^- \rightarrow \text{F}^-(\text{OH}^-); \text{Vac} + \text{X}^{2-} \rightarrow 2 \text{F}^-(\text{OH}^-); \text{Vac} + \text{M}^+ \rightarrow \text{F}^-(\text{OH}^-) + \text{Ca}^{2+}; 2 \text{Vac} + \text{Vac} \rightarrow 2 \text{F}^-(\text{OH}^-) + \text{Ca}^{2+}; \text{Vac} + \text{ZO}_4^{2-} \rightarrow \text{F}^-(\text{OH}^-) + \text{PO}_4^{3-}; \text{X}^{2-} + \text{M}^{3+} \rightarrow \text{F}^-(\text{OH}^-) + \text{Ca}^{2+}$. Взаимные замещения OH^- , F^- и Cl^- широко распространены в природных магматических и метаморфических апатитах; Br^- и I^- встречаются только как примесные. В биогенных апатитах широко развиты замещения одновалентных анионов на CO_3^{2-} и на нейтральные молекулы H_2O , O_2 , CO_2 (Ivanova et al., 2001), в том числе органического происхождения (глицин, ацетат). Различные одно- (Na^+), двух- (Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} и др.), трех- (TR^{3+}), четырех- (Th^{4+} и U^{4+}) и шестивалентные (U^{6+}) катионы присутствуют в апатитах в значимых количествах и замещают в структуре кальций (Pan, Fleet, 2002). Дефицит по кальцию (наличие вакансий) характерен для биогенных апатитов (Elliott, 2002; Ivanova et al., 2001); основные схемы замещения Ca, согласно (Pan, Fleet, 2002), следующие: $\text{M}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}; \text{Vac} + 2\text{Vac} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-(\text{OH}^-); \text{Vac} + 2\text{ZO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}; \text{M}^+ + \text{Vac} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{F}^-(\text{OH}^-); 2\text{M}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Vac}; \text{M}^+ + \text{M}^{3+} \rightarrow 2\text{Ca}^{2+}; \text{M}^+ + \text{ZO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}; \text{M}^{3+} + \text{X}^{2-} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{F}^-(\text{OH}^-); \text{M}^{3+} + \text{ZO}_4^{4-} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}; 2\text{M}^{3+} + \text{Vac} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+}; 2\text{M}^{3+} + \text{ZO}_4^{5-} \rightarrow 2\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}; \text{M}^{4+} + \text{Vac} \rightarrow 2\text{Ca}^{2+}$. Причем примесные катионы Na^+ , K^+ , Li^+ , Rb^+ , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} замещают кальций преимущественно в позиции Ca1; напротив катионы Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} , Eu^{2+} , TR^{3+} , Y^{3+} , Sb^{3+} , Cr^{3+} — кальций преимущественно в позиции Ca2; катионы Fe^{2+} — как Ca1, так и Ca2; схемы изоморфизма катионов Th^{4+} , U^{4+} остаются от-

крытыми (Pan, Fleet, 2002).

PO_4^{3-} -группа в апатитах замещается на тетраэдрические анионные группы ZO_4^{3-} (AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , MnO_4^{3-} , CrO_4^{3-} и др.), а также на карбонатную группировку $\text{CO}_3^{2-}; \text{ZO}_4^{3-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}; 2 \text{ZO}_4^{2-} + \text{Vac} \rightarrow 2\text{PO}_4^{3-} + \text{Ca}^{2+}; \text{ZO}_4^{2-} + \text{M}^+ \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{Ca}^{2+}; \text{ZO}_4^{2-} + \text{ZO}_4^{4-} \rightarrow 2\text{PO}_4^{3-}; \text{ZO}_4^{4-} + \text{Vac} \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{F}^-(\text{OH}^-); \text{ZO}_4^{4-} + \text{M}^{3+} \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{Ca}^{2+}; \text{ZO}_4^{5-} + 2\text{M}^{3+} \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + 2\text{Ca}^{2+}$.

Широко распространенные традиционные методы исследования костных и зубных тканей минералов (химический и термический анализы) часто оказываются недостаточно эффективными при анализе реальной дефектной структуры этих биоминеральных образований; в связи с этим актуальной представляется задача применения методик спектроскопии твердого тела к данной проблематике. Спектроскопические исследования биогенных минералов интересны и в связи с фундаментальной проблематикой — выяснением механизмов дефектообразования при pT-параметрах живого организма, когда идет постоянный обмен веществ, особенно активный для ионов кальция и фосфора.

1.1.3. Структурная химия углерода

Большое число публикаций посвящено «проблеме углерода» в кальцинируемых тканях живых организмов (костей, зубов): с этим элементом связаны важные функциональные особенности биологических тканей (Данильченко, 2007); при этом его содержание в их минеральной составляющей достаточно значимо, оно превышает только элементами, принадлежащими собственно апатиту. Присутствие углерода в биогенных минералах не ограничено только функциями регулирования растворимости и ингибирования роста кристаллов, оно многофункционально и тесно связано с важнейшими биохимическими и физиологическими процессами (Elliott, 1994; Wopenka, Pasteris, 2005). Подтверждением этого является разнообразие вариантов вхождения углерода и углеродсодержащих молекул в биогенные апатиты костной и зубной ткани (Elliott, 2002; Le Geros, 2002), а также способность их к взаимным миграциям и трансформациям (Elliott, 1994, Брик и др., 2007). Проблема кристаллохимического вхождения углерода в структуру апатита привлекала внима-

ние многих исследователей (см. например, (Гилинская и др., 2001)). В частности, было показано, что реализуется вхождение CO_3^{2-} ионов как с замещением OH^- -групп в каналах с их расположением вдоль оси c (А-тип карбонатсодержащих апатитов), так и с замещением PO_4^{3-} тетраэдров (В-тип апатитов, рис. 1.6), причем следуя (Ivanova et al., 2001) считается, что в последнем случае CO_3^{2-} ионы могут с равной вероятностью заселять две смежные грани тетраэдра PO_4^{3-} (рис. 1.7).

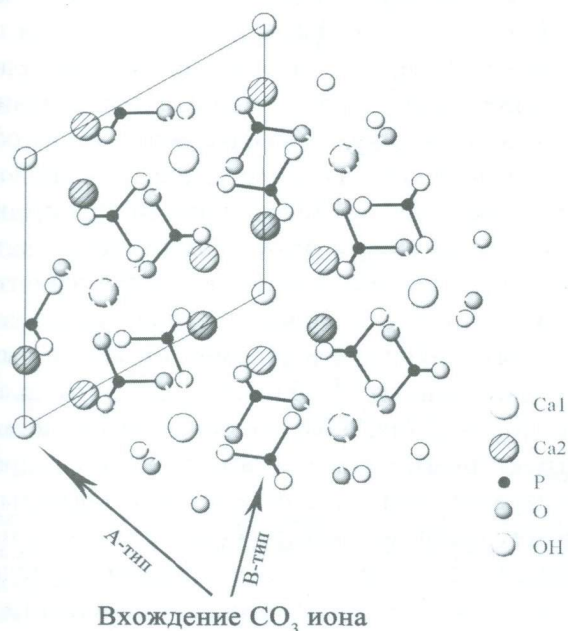


Рис. 1.6. Схемы вхождения А и В-типа ионов CO_3^{2-} в структуру гидроксиапатита.

Несмотря на обилие публикаций по «проблеме углерода» в биоапатитах, до сих пор остаются неясными механизмы его влияния на физико-химические свойства материала — на его растворимость, реакционную способность, кристалличность, термическую стабильность и др.

1.2. ИК-спектроскопические методики исследования

В настоящей работе ИК-исследования в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ выполнены на ИК-Фурье-спектрометрах IR Prestige 21 (фирма Shimadzu) и Nexus-870 (фирма ThermoNicolet) в стандартном (интегральном) режиме; в этом случае пробы массой $3\text{--}5\text{ мг}$ измельчались до порошкообразного состояния и прессовались в таблетки с KBr ; ИК-спектры обрабатывались с использованием программного обеспечения спектрометров и программы PeakFit.v4.11.

Представляется, что дальнейшие успехи в приложении ИК-спектроскопии к изучению минерализованных тканей — биогенных апатитов костей и зубов связаны с развитием аппарата анализа данных и улучшением инструментального обеспечения микроскопических методов, позволяющих получать спектры от микронных участков ткани (см. например, (Elliott, 2002)). В настоящей работе ИК-микроскопические исследования отдельных участков костных тканей выполнены на ИК-спектрометре Nexus-870, оснащённом микроскопом Continuum для выполнения локальных измерений (Институт минералогии УрО РАН,

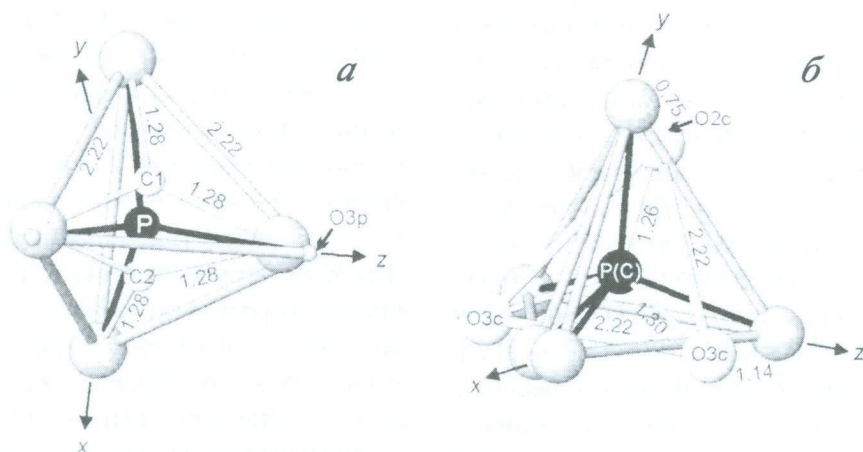


Рис. 1.7. Локализация карбонат-иона в кристаллической структуре апатита (Ivanova et al., 2001, 2004): а — атомы углерода смещены из позиции фосфора на $\sim 0.6\text{ \AA}$, CO_3^{2-} — треугольники статистически распределены на двух смежных гранях PO_4^{3-} тетраэдра параллельных оси $[001]$, содержание карбонат-ионов $4.4\text{ мас.}\%$; б — атомы углерода статистически заселяют позицию фосфора, плоскость CO_3^{2-} — треугольников, параллельная оси $[001]$, пересекает PO_4^{3-} — тетраэдры; содержание карбонат-ионов в пробе $7.7\text{ мас.}\%$.



г. Миасс). Спектры получены в области 4000–400 см^{-1} в режиме отражения при 1024 сканированиях, растре 75x75 мкм и разрешении 4 см^{-1} ; результаты обрабатывались в программе PeakFit.v4.11.

1.3. Особенности неорганической составляющей в ископаемых остатках из различных местонахождений

1.3.1. Анализ общего вида ИК-спектров и их интерпретация

В настоящей работе выполнены ИК-исследования в области 400–4000 см^{-1} для 17 проб костных и зубных остатков (резцов) разных видов грызунов из опорных местонахождений в карстовых полостях Урала: Навес Старик (поздний плейстоцен-поздний голоцен), Идрисовская пещера (поздний плейстоцен, 21–36 тыс. лет), Грот Филин (современность), Дыроватый Камень, р. Чусовая, (конец позднего плейстоцена, 12–13 тыс. лет), Жилище Сокола (поздний плейстоцен, около 40 тыс. лет); современных погадок полярных сов, собранных на о. Врангеля; а также из олигоценового местонахождения Атамбазчинк (около 30 млн. лет) и эоплейстоценового аллювиального местонахождения Скородум (около 1 млн. лет). Подробное описание местонахождений, материал из которых использован в настоящей работе, приведено в первой части монографии (Смирнов и др., 2009). На рис. 1.8 приведены типичные ИК-спектры для ископаемых костных и зубных остатков из различных местонахождений как для проб в исходном состоянии, так и после лабораторного отжига при 600 °С. Видно, что каждый спектр является наложением большого числа существенно перекрывающихся достаточно широких полос; явно выделяется четыре области (I–IV), в которых сосредоточены полосы: 400–750 (I), 800–1200 (II), 1300–1700 (III) и 2500–3800 см^{-1} (IV). Фиксируемые на спектрах полосы связаны с разными физическими типами колебаний основных структурных фрагментов неорганической компоненты костных и зубных остатков — ортофосфорных группировок PO_4^{3-} , молекулярной воды H_2O и OH^- -группировок, а также карбонат-ионов CO_3^{2-} в двух различных

А и В-позициях структуры минерала карбонат-гидроксиапатита, замещающих PO_4^{3-} -тетраэдры и OH^- группировки, соответственно (табл. 1.1).

Напомним, что в первом приближении ИК-спектр твердого природного (синтетического) образца минерала можно охарактеризовать несколькими численными параметрами — количеством полос на спектре, формой каждой из них и значениями их максимумов, ширин и площадей. Значение максимума полосы несет информацию о структурном фрагменте (его искажении, деформации и др.) и типе колебаний, с которым связана данная полоса, в то время как ширина полосы в первом приближении определяется степенью упорядочения ближайшего окружения фрагмента. Таким образом, анализируя сдвиги максимумов полос, их относительные интенсивности (площади) и значения ширин, можно охарактеризовать некоторые физико-химические характеристики материала — содержание и свойства его различных структурных фрагментов. Из данных, представленных в табл. 1.1., видно, что полосы поглощения, обусловленные различными структурными фрагментами карбонат-гидроксиапатита, могут существенно перекрываться между собой на спектре (частично накладываться друг на друга), что затрудняет количественный анализ экспериментальных данных.

Качественное сопоставление всех полученных нами ИК-спектров ископаемых проб (см. рис. 1.8) показывает, что в рамках изученной выборки положения максимумов полос колебаний ортофосфорных группировок PO_4^{3-} , молекулярной воды H_2O , OH^- -группировок, карбонат-ионов CO_3^{2-} значительно не меняются, т.е. структурные фрагменты и типы их колебаний остаются неизменными. При этом явно видно, что варьируют относительные интенсивности полос и степень их перекрытия между собой вследствие вариаций ширин линий. Для кристаллохимического анализа и интерпретации результатов нами проведены оценки ряда количественных характеристик спектров костных остатков — степени упорядочения (кристалличности) неорганической фосфатной компоненты и степени ионности ковалентности Р-О-связи в ее орто-фосфорной группировке, а также относительного содержания и межпозиционного распределения карбонат-ионов.

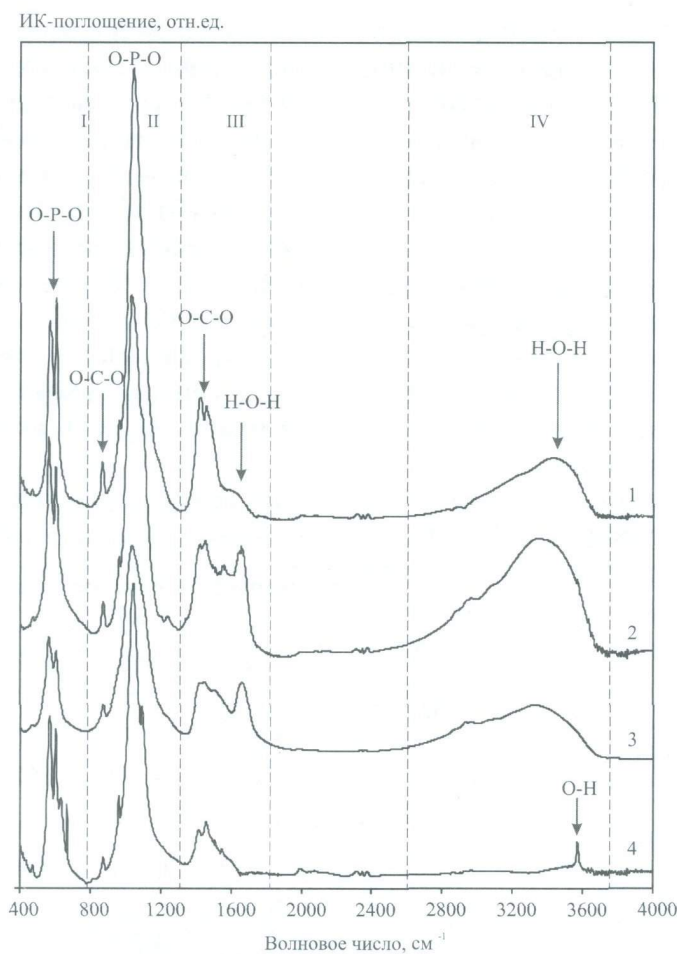


Рис. 1.8. Типичные ИК-спектры ископаемых костных и зубных остатков: 1 — резец (местонахождение Атамбазинк, олигоцен); 2 — костная ткань (местонахождение Дыроватый Камень, р. Чусовая, плейстоцен); 3 — костная ткань (остров Врангеля, современность); 4 — резец (местонахождение Дыроватый Камень, р. Чусовая, плейстоцен) после лабораторного отжига при 600°C. 1, 2, 4 — спектрометр IR Prestige 21; 3 — спектрометр Nexus-870.

1.3.2. Степень упорядочения (кристалличности) неорганической компоненты костных остатков

Разупорядочение (снижение степени кристалличности матрицы), как правило, сопровождается уширением ИК-полос. Очевидно, что наиболее сильное влияние эффект разупорядочения фосфатной матрицы должен оказывать на характеристики полос, обусловленных колебаниями связей в орто-фосфорных группировках. Действительно, в работах (Surovell, Stiner, 2001; Shi et al., 2005) было установлено, что при изменении степени кристалличности наиболее значимо изменяются две полосы ИК-поглощения с максимумами 564 и 604 см⁻¹, обусловленные антисимметричными деформационными колебаниями ν_4 связи O-P-O: при снижении кристалличности полосы уширяются и хуже разрешаются между собой; при этом уменьшается значение так называемого

параметра инфракрасного расщепления (далее IRSF=IR splitting factor, согласно (Weiner, Bar-Yosef, 1990)), определенного в первом приближении (без разложения спектра на элементарные составляющие) как отношение суммы интенсивностей в области максимумов 564 и 604 см⁻¹ к амплитуде «седловины» между ними: $IRSF = I(564 \text{ см}^{-1}) + I(604 \text{ см}^{-1}) / I(584 \text{ см}^{-1})$ (рис. 1.9).

С использованием данного подхода нами была рассчитана степень кристалличности структуры неорганической компоненты ископаемых костных и зубных остатков (параметр IRSF); полученные значения для серии из 17 проб приведены в табл. 1.3 и на рис. 1.11; степень кристалличности по пробам костных остатков варьирует от 2,44 до 2,91 отн.ед.; для зубных остатков этот параметр несколько выше и варьирует от 2,88 до 3,51 отн.ед.; лабораторный отжиг последних при 600 °C приводит еще к некоторому росту их степени кри-

сталличности, что вполне понятно, т.к. при этом происходит переход нестехиометричного биогенного карбонат-гидроксиапатита кости в стехиометричный за счет удаления летучих компонентов, преимущественно углекислого газа.

1.3.3. Степень ионности-ковалентности связей в орто-фосфорной группировке

Известно, что характеристики спектра в области 870–1150 см⁻¹, соответствующей ва-

лентным колебаниям связей Р–О в PO₄³⁻, чувствительны к кристаллохимическим особенностям фосфор-кислородного тетраэдра — степени его искажения, особенностям химического связывания, ближайшему окружению. В работе (Кнубовец, Кисловский, 1975) сделано предположение, что расщепление асимметричного валентного колебания (полосы с максимумом 1100 см⁻¹) на полосы 1125, 1100 и 1150 см⁻¹ связано с неэквивалентностью атомов кислорода, окружающих атом фосфора (атомы O₁, O₂ и O₃ неэквивалентны по типу

Таблица 1.3. Интенсивности максимумов полос на ИК-спектрах поглощения, значения параметра IRSF и отношения CO₃²⁻/PO₄³⁻ для ископаемых костных и зубных остатков

№	Местонахождение, образец, возраст	ИК-спектрометр	Интенсивность максимума полосы ν см ⁻¹ , отн.ед.					Параметр	
			563	604	590	1415	1035	IRSF	CO ₃ ²⁻ /PO ₄ ³⁻
Костные остатки									
1	Навес Старик, гор. 16, проба 1, поздний плейстоцен-голоцен	Nexus-870	0,871	0,796	0,662	0,657	1,426	2,52	0,46
2	Навес Старик, гор. 16, проба 2, поздний плейстоцен-голоцен	«-»	1,128	1,013	0,831	1,068	1,822	2,58	0,59
3	О.Врангеля, проба 3, современность	«-»	0,653	0,577	0,493	0,417	1,118	2,50	0,37
4	О.Врангеля, проба 4, современность	«-»	0,846	0,746	0,649	0,544	1,387	2,45	0,39
5	Идрисовская пещера, проба 5, плейстоцен	«-»	1,000	0,923	0,710	0,687	1,738	2,71	0,40
6	Грот Филин, современность	IR Prestige 21	0,395	0,348	0,275	0,235	0,712	2,70	0,33
7	Дыроватый Камень, поздний плейстоцен	«-»	1,250	1,098	0,809	0,706	1,984	2,91	0,36
8	Жилище Сокола, плейстоцен	«-»	1,094	0,957	0,802	0,716	1,704	2,56	0,42
9	Навес Старик, гор.1, поздний голоцен	«-»	1,230	1,087	0,949	0,772	1,788	2,44	0,43
10	Навес Старик, гор.11, голоцен	«-»	1,145	1,009	0,870	0,674	1,777	2,48	0,38
Зубные остатки (резцы)									
11	Грот Филин, современность	«-»	0,656	0,563	0,414	0,298	1,218	2,94	0,25
12	Дыроватый Камень, поздний плейстоцен	«-»	0,226	0,188	0,118	0,080	0,382	3,51	0,21
13	Жилище Сокола, плейстоцен	«-»	1,092	0,936	0,682	0,573	2,334	2,97	0,25
14	Атамбазчинк, олигоцен	«-»	1,069	1,190	0,689	0,680	2,370	3,28	0,29
15	Скородум, эоплейстоцен	«-»	0,610	0,566	0,409	0,352	1,056	2,88	0,33
16	Грот Филин*, современность	«-»	0,289	0,321	0,184	0,087	0,833	3,31	0,10
17	Дыроватый Камень*, поздний плейстоцен	«-»	0,877	0,810	0,449	0,299	1,554	3,75	0,19

Примечание. * пробы после отжига при 600 °С.

кристаллографической позиции и расстояния P-O). В цитированной работе предположено также, что более высокоэнергетические колебания соответствуют более коротким связям P-O, которые, вероятно, являются и более ковалентными. Согласно рентгенографическим данным (Ivanova et al., 2001, 2004) длины связей фосфор-кислород P-O₁, P-O₂ и P-O₃ в карбонат-апатитах составляют 1,536 (самая короткая), 1,543 и 1,556 Å (самая длинная), соответственно. В связи с этим, в первом приближении отношение интенсивностей полос 1100 и 1055 см⁻¹ можно рассматривать в качестве некоторого показателя степени искажения симметрии тетраэдра PO₄³⁻ и степени ионности ковалентности связей P-O₃/P-O₁ в ортофос-

форной группировке. Из сложного, суперпозиционного вида экспериментальных спектров в области 870–1150 см⁻¹ (рис. 1.10) однозначно следует, что для количественной оценки интенсивностей полос 1055 и 1100 см⁻¹ в спектре необходимо провести его разложение на элементарные составляющие. На рис.1.10 представлены результаты подобного разложения на семь элементарных составляющих лоренцевой формы с максимумами при 870, 960, 1000, 1040, 1055, 1100 и 1150 см⁻¹ с использованием программного пакета PeakFit; в табл. 1.4 представлены парциальные вклады (в %) этих элементарных полос поглощения для разных проб ископаемых костных остатков и резцов, а на рис. 1.11 — вариации расчи-

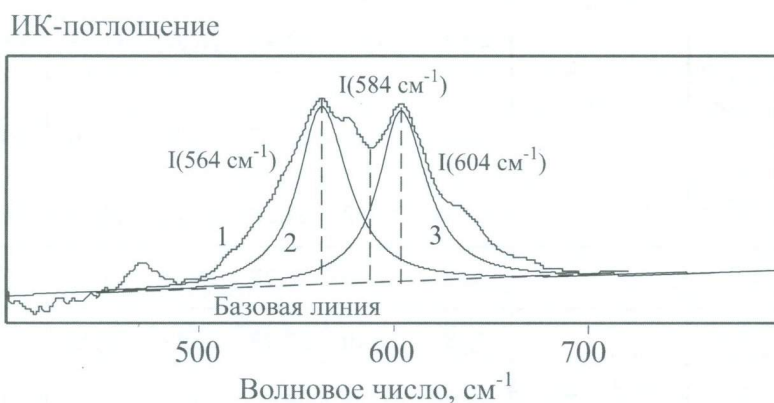


Рис.1.9. ИК-спектр поглощения костного остатка в области колебаний O–P–O ортофосфорной группировки PO₄³⁻ (кривая 1), его разложение на индивидуальные линии лоренцевой формы (2, 3) и упрощенная схема расчета фактора инфракрасного расщепления для оценки степени кристалличности апатита, согласно (Weiner, Bar-Yosef, 1990). Пунктир – интенсивности максимумов при 564 и 604 см⁻¹ и амплитуды «седловины» при 584 см⁻¹ между ними. Проба 5, Идрисовская пещера, плейстоцен.

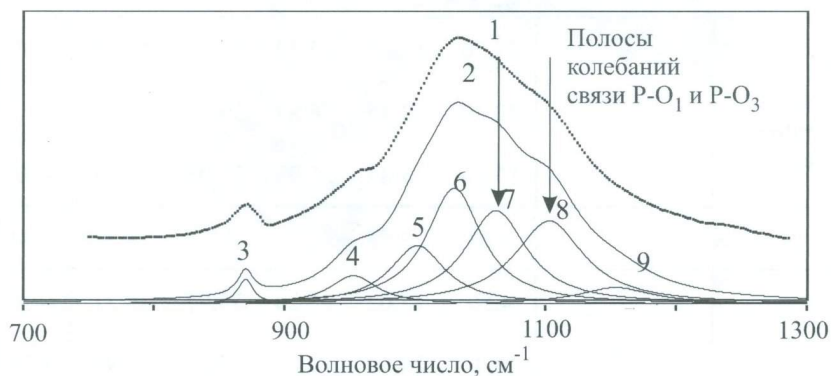


Рис. 1.10. Экспериментальный ИК-спектр (кривая 1) костной ткани (проба 1, местонахождение о. Врангеля, современность) в области колебаний ортофосфорной группировки PO₄³⁻ (800–1300 см⁻¹) и его разложение на элементарные лоренцевы компоненты (3–9). Кривая 2 – расчетная суперпозиция элементарных составляющих с максимумами 870 (3), 960 (4), 1000 (5), 1040 (6), 1055 (7), 1100 (8) и 1150 см⁻¹ (9).

танного показателя степени ионности-ковалентности связей в ортофосфорной группировке (отношения I_{1100}/I_{1055}) и степени кристалличности карбонат-гидроксиапатита. Из рис. 1.11 видно, что для точек, соответствующих костной ткани (зона I), наблюдается обратно пропорциональная зависимость между степенью ионности-ковалентности связей в PO_4^{3-} тетраэдрах и степенью кристалличности. С лабораторным отжигом относительное чис-

ло удлиненных связей PO_4 -тетраэдров уменьшается, и тетраэдры становятся более симметричными. Поскольку известно, что наиболее симметричным тетраэдр является в бескарбонатном гидроксиапатите ($P-O_1=1,537 \text{ \AA}$, $P-O_2=1,545 \text{ \AA}$, $P-O_3=1,529 \text{ \AA}$ по данным (Sudarsanan, Young, 1969)), то наблюдаемый результат может быть связан с диффузией карбонат-ионов из положений фосфора в каналы или на поверхность кристалла и, вследствие

Таблица 1.4. Парциальные вклады полос поглощения ортофосфорной группировки PO_4^{3-} в ИК-спектр и значение степени ионности-ковалентности связей $P-O_3/P-O_1$ в ископаемых костных и зубных остатках

№	Местонахождение, образец, возраст	ИК-Спектрометр	Парциальный вклад полос $\nu \text{ см}^{-1}$, %							Параметр $P-O_3/P-O_1$
			1150	1100	1055	1040	1000	960	870	
Костные остатки										
1	Навес Старик, гор. 16, проба 1, поздний плейстоцен-голоцен	Nexus-870	4,92	23,86	23,84	26,64	13,45	5,60	1,68	1,00
2	Навес Старик, гор. 16, проба 2, поздний плейстоцен-голоцен	-«-	5,83	23,29	22,87	26,46	14,06	5,49	2,00	1,02
3	О.Врангеля, проба 3, современность	-«-	6,91	21,22	23,28	27,78	14,43	5,03	1,35	0,91
4	О.Врангеля, проба 4, современность	-«-	7,18	21,40	22,78	26,58	14,73	5,79	1,55	0,94
5	Идрисовская пещера, проба 5, плейстоцен	-«-	7,18	21,40	22,78	26,58	14,73	5,79	1,55	0,94
6	Грот Филин, современность	IR Prestige 21	28,19	19,18	18,57	20,14	12,46	1,10	0,37	1,03
7	Дыроватый Камень, поздний плейстоцен	-«-	10,47	14,17	26,60	31,51	15,17	1,52	0,55	0,53
8	Жилище Сокола, плейстоцен	-«-	9,53	13,70	20,28	27,14	23,27	5,02	1,07	0,68
9	Навес Старик, гор.1, поздний голоцен	-«-	23,92	18,95	19,21	20,72	13,45	2,60	1,14	0,99
10	Навес Старик, гор. I I, голоцен	-«-	26,88	19,85	18,41	20,23	11,77	2,05	0,82	1,08
Зубные остатки (резцы)										
11	Грот Филин, современность	-«-	24,20	16,44	17,22	27,73	12,57	1,37	0,48	0,96
12	Дыроватый Камень, поздний плейстоцен	-«-	12,49	12,35	16,83	29,52	20,05	5,15	3,61	0,73
13	Жилище Сокола, плейстоцен	-«-	15,36	13,84	21,98	33,07	13,69	1,32	0,75	0,63
14	Атамбазчинк, олигоцен	-«-	3,20	25,52	21,96	27,05	19,23	2,04	0,99	1,16
15	Скородум, эоплейстоцен	-«-	4,50	17,02	23,24	33,97	13,21	6,94	1,12	0,73
16	Грот Филин*, современность	-«-	10,46	24,90	10,33	17,32	31,94	3,77	1,28	2,41
17	Дыроватый Камень*, поздний плейстоцен	-«-	5,42	21,11	17,31	41,33	11,20	3,30	0,33	1,22

Примечание. * пробы после отжига при $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

этого, с ростом степени кристалличности древних (или отожженных) костных остатков. Заметим, что данное наблюдение согласуется с результатами радиоспектроскопических измерений, на основании которых нами было сделано предположение о доминировании «структурных» CO_3 группировок в молодых ископаемых (и современных) костях и «поверхностных» CO_2 групп в более древних пробах. Таким образом, спектроскопические результаты указывают на изменение преобладающего типа вхождения углерода в структуру биоапатита костных остатков при их лабораторном отжиге.

1.3.4. Содержание и межпозиционное распределение карбонат-ионов

Данные ИК-спектроскопии для костных остатков могут быть использованы также и для анализа карбонатных группировок, в частности, для оценки относительного содержания последних (соотношения $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$) в минеральной компоненте остатков; для этого в работе (Garvie-Lok et al., 2004) было предложено использовать отношение полос ИК-поглощения с максимумами при 1035 и 1415 cm^{-1} , связанных с колебаниями С–О и Р–О во фрагментах CO_3^{2-} и PO_4^{3-} , соответственно. Следуя данному подходу, нами проведены оценки параметра $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ для серии из 17 проб костных и зубных остатков

(см. табл. 1.3, рис. 1.12); видно, что вариации по пробам этого параметра весьма значимы — от 0,39 до 0,58 (для костных остатков) и от 0,25 до 0,33 отн.ед. (для зубных остатков). Отмечено, что параметр $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ после лабораторного отжига проб при 600°C существенно уменьшается (для резцов до 0,10–0,19) из-за потерь при отжиге минеральной фракцией — карбонат-гидроксиапатитом летучих компонентов, преимущественно углекислого газа. Обращает на себя внимание следующий факт: при увеличении содержания карбонат-ионов в ископаемых костных и зубных остатках степень их кристалличности уменьшается в ряду от отожженных резцов через резцы к костной ткани (рис. 1.12).

Хорошо известно, что карбонат-ионы CO_3^{2-} могут занимать две различные А и В-структурные позиции в апатите, замещая PO_4^{3-} -тетраэдры и (или) OH^- -группы (соответствующие схемы изоморфизма принято обозначать как А и В). На ИК-спектрах с колебаниями связи О–С–О в карбонат-ионах CO_3^{2-} обоих типов связаны сильно перекрывающиеся полосы в области 1350–1800 cm^{-1} ; заметим, что в этой же области спектра фиксируется интенсивная широкая полоса поглощения молекулярной воды с максимумом 1650 cm^{-1} , что существенно усложняет численные оценки межпозиционного распределения карбонат-ионов. Для количественной оценки интенсивностей полос А и В-карбонат-ионов в области

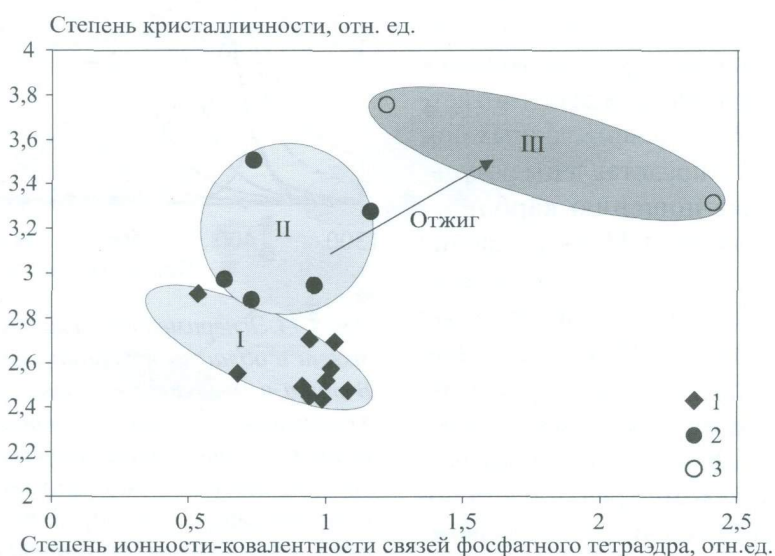


Рис.1.11. Соотношение степени кристалличности и степени ионности-ковалентности связей ортофосфорного тетраэдра PO_4^{3-} в ископаемых костных (1, зона I) и зубных (2, 3 и зоны II и III) остатках (3 — после лабораторного отжига при 600°C).

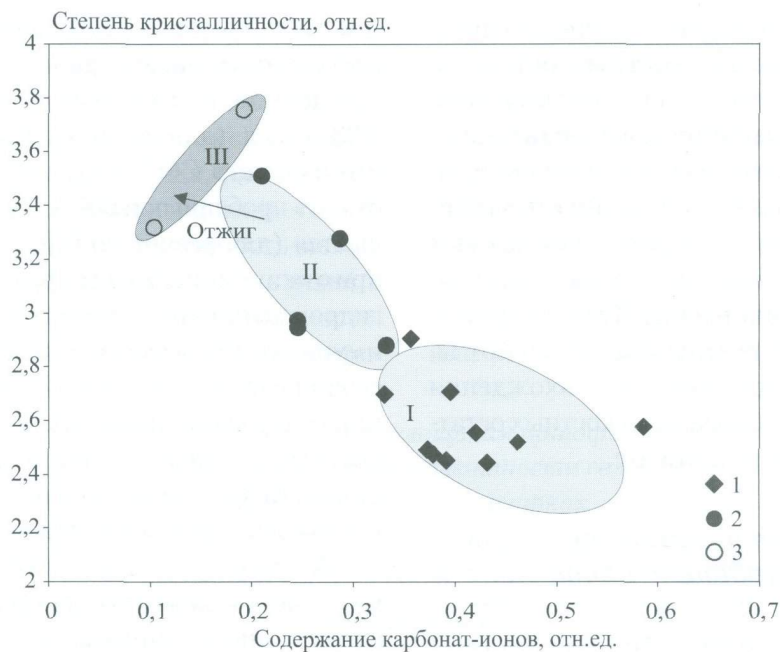


Рис. 1.12. Соотношение степени кристалличности и содержания карбонат-ионов в ископаемых костных (1, зона I) и зубных (2 и 3, зоны II и III) остатках (3 — после лабораторного отжига при 600 °С).

1350–1800 см^{-1} необходимо разложение сложного экспериментального спектра на элементарные составляющие; ранее (Shi et al., 2005) в этой области выделялось до шести элементарных полос лоренцевой формы; нами отмечено, что с использованием программного пакета PeakFit удовлетворительное согласие модельного и экспериментального спектра достигается при введении девяти лоренцевых компонент (рис. 1.13). Для оценки содержания карбонат-ионов использовалось отношение «интегральных» интенсивностей карбонат-ионов А- и В-типов, которые рассчитывались путем суммирования площадей всех соответствующих полос А и В-типа, полученных при разложении. В табл. 1.5 представлены результаты расчетов по соотношению карбонат-ионов А и В-типа, а на рис.1.14 соотношение общего содержания карбонат-ионов и их межпозиционного распределения в ископаемых костных и зубных остатках. Из рис.1.14 явно видно, что все точки образуют не перекрывающиеся между собой группы, соответствующие костной ткани, резцам и отожженным резцам, и подчиняются некому тренду роста общего содержания карбонат-ионов, сопровождаемого ростом их доли в PO_4^{3-} -тетраэдрах, причем этот тренд начинается с данных для отожженных в лабораторных условиях зубных тканей, продолжается точками для исходных

зубных тканей и завершается точками, соответствующими костным тканям (рис. 1.14).

На спектрах костных и зубных остатков фиксируются также полосы, связанные с

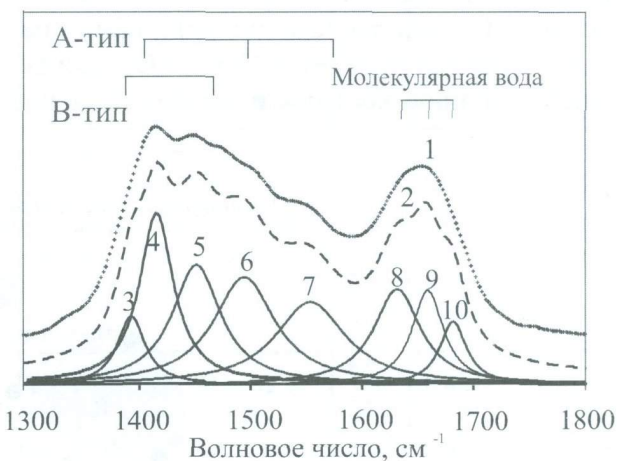


Рис. 1.13. Экспериментальный ИК-спектр (1) костной ткани в области колебаний CO_3^{2-} группировок А-, В-типа и молекулярной воды и его разложение на элементарные лоренцевы компоненты (кривые 3–10). Кривая 2 — расчетная суперпозиция элементарных составляющих с максимумами, связанными с колебаниями C–O в CO_3^{2-} А-типа (полосы 4, 6, 7 — 1415, 1490, 1550 см^{-1}) и В-типа (полосы 3, 5 — 1390, 1450 см^{-1}), а также с колебаниями Н–О–Н молекулярной воды (полосы 8, 9, 10 — 1630, 1660, 1690 см^{-1}). Образец из местонахождения Жилище Сокола, поздний плейстоцен.

Таблица 1.5. Соотношение карбонат-ионов CO_3^{2-} А и В-типа по данным ИК-спектроскопии в ископаемых костных и зубных остатках

№	Местонахождение, образец, возраст	ИК-спектрометр	$\text{CO}_3^{2-}(\text{A})/\text{CO}_3^{2-}(\text{B})$
Костные остатки			
1	Навес Старик, гор. 16, проба 1, поздний плейстоцен-голоцен	Nexus-870	2,75
2	Навес Старик, гор. 16, проба 2, поздний плейстоцен-голоцен	-«-	2,78
3	О.Врангеля, проба 3, современность	-«-	2,15
4	О.Врангеля, проба 4, современность	-«-	2,71
5	Идрисовская пещера, проба 5, плейстоцен	-«-	2,50
6	Грот Филин, современность	IR Prestige 21	2,22
7	Дыроватый Камень, поздний плейстоцен	-«-	2,09
8	Жилище Сокола, плейстоцен	-«-	2,14
9	Навес Старик, гор.1, поздний голоцен	-«-	2,23
10	Навес Старик, гор.11, голоцен	-«-	2,12
Зубные остатки (резцы)			
11	Грот Филин, современность	-«-	1,79
12	Дыроватый Камень, поздний плейстоцен	-«-	1,69
13	Жилище Сокола, плейстоцен	-«-	1,97
14	Атамбазчинк, олигоцен	-«-	1,44
15	Скородум, эоплейстоцен	-«-	1,51
16	Грот Филин*, современность	-«-	1,11
17	Дыроватый Камень*, поздний плейстоцен	-«-	0,93

Примечание. * пробы после отжига при 600 °С.

колебаниями различных структурных форм воды — молекулярной H_2O и OH^- -группировок. Нами предприняты попытки выполнить оценки вариаций интенсивностей соответствующих полос по пробам, однако каких-либо закономерностей установлено не было. Заме-

тим, что анализ состояния воды в органо-минеральных агрегатах, особенно в костных тканях — сложная методическая задача, поскольку соответствующие полосы поглощения на спектрах могут носить вторичный характер, обусловленный процессами «паразитной» гид-

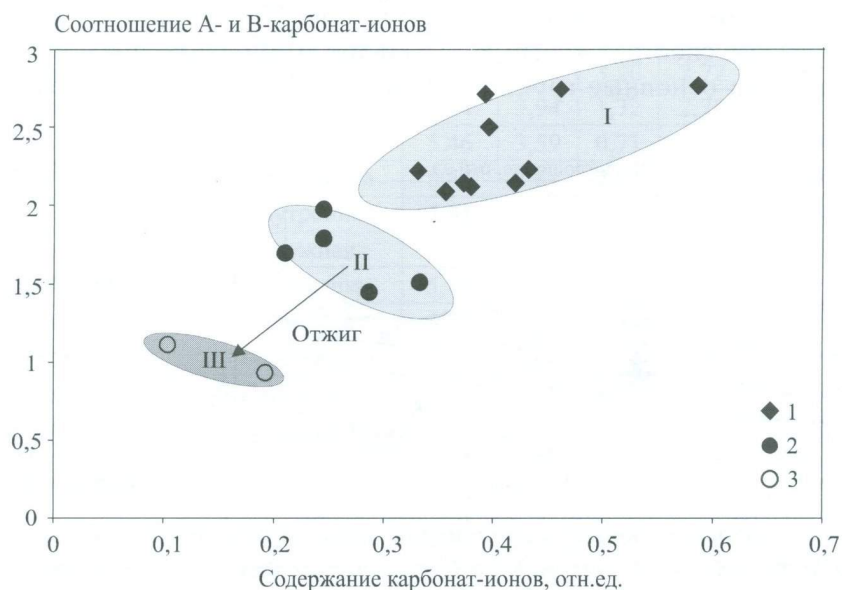


Рис. 1.14. Соотношение содержания карбонат-ионов и их межпозиционного распределения (А и В-типов) в ископаемых костных (1, зона I) и зубных (2 и 3, зоны II и III) остатках (3 — после лабораторного отжига при 600 °С)

ратации проб (особенно для костных тканей), а также они могут быть связаны с влиянием лабораторных условий — неконтролируемых вариаций влажности лабораторных помещений. Исследования в области ИК-поглощения воды требуют продолжения.

1.3.5. Анализ общего вида локальных ИК-микроскопических спектров

ИК микроскопические спектры отражения ископаемых костных остатков получены нами как для наружной поверхности, соприкасавшейся при фоссилизации с внешними грунтовыми водами, воздухом, вмещающей породой и др., так и для внутренней, «вскрытой» после эксгумации остатка в лабораторных условиях. В последующем спектры отражения были пересчитаны на спектры поглощения (рис. 1.15) с использованием стандартного программного пакета, входящего в комплект поставки ИК-микроскопа.

Сопоставление ИК-спектров, полученных в стандартном (интегральном) режиме (рис. 1.16) для поликристаллических проб, запрессованных в таблетки с КВг, и в локальном режиме ИК-микроскопии, свидетельствует об их значительном различии, в первую очередь по величине спектрального разрешения и реализуемого отношения сигнал/шум: для ИК-микроскопических спектров эти показатели значительно ниже, и, как следствие, их «качество» по сравнению со стандартными ИК-спектрами поглощения значительно хуже. На ИК-микроскопических спектрах костных остатков выделяются три основные группы

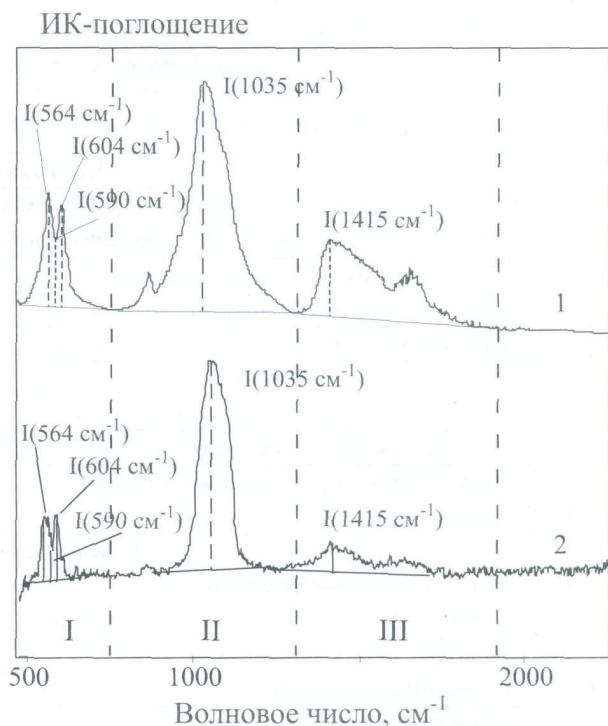


Рис. 1.16. Типичные ИК-спектры поглощения ископаемого костного остатка (1 — в стандартном интегральном режиме записи, 2 — в локальном режиме ИК-микроскопии) и упрощенная схема оценки степени его кристалличности и относительного содержания карбонат-ионов (соотношение CO_3/PO_4) по амплитудам 564, 585, 604, 1035 и 1415 cm^{-1} . Проба 5, Идрисовская пещера, плейстоцен; спектрометр Nexus-870 с микроскопом Continuum.

плохоразрешенных полос поглощения 450–600, 750–1200 и 1350–1550 cm^{-1} , интерпретация соответствующих колебаниями ортофосфорного иона PO_4^{3-} и других фрагментов минеральной компоненты представлена в табл. 1.1; полос поглощения от молекулярной воды и

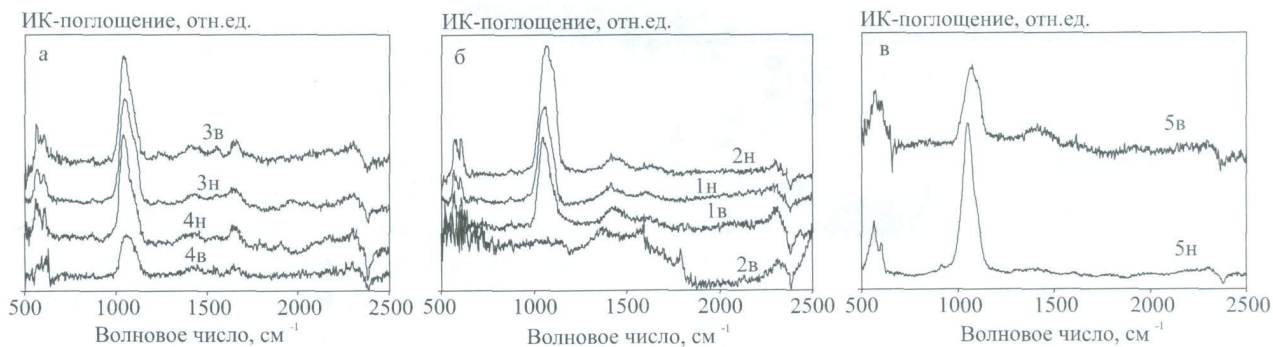


Рис. 1.15. ИК-микроскопические спектры поглощения фрагментов плечевых костей грызунов из местонахождений разного возраста (а — пробы 3,4, о. Врангеля, современность; б — пробы 1,2, Навес Старик, гор.16, поздний плейстоцен-голоцен; в — проба 5, Идрисовская пещера, плейстоцен), пересчитанные из спектров отражения проб, полученных для наружной (н) и для внутренней (в) поверхности, «вскрытой» после эксгумации остатка в лабораторных условиях.

ОН-группировок не фиксируется. Отмечено, что качество спектров, полученных от внутренней части костных тканей, несколько хуже по сравнению с таковым для внешней, что, по-видимому, отражает различную отражательную способность поверхностей. По локальным ИК-микроскопическим спектрам, полученным от внешних поверхностей костных остатков, нам удалось оценить три численных параметра — индекс их кристалличности (величину инфракрасного расщепления IRSF), степень ионности-ковалентности связей в орто-фосфорной группировке и относительное содержание карбонат-ионов (соотношение CO_3/PO_4) в минеральной компоненте

костных остатков (табл. 1.6).

Кроме того выполнена оценка степени ионности-ковалентности связей в ортофосфорной группировке по отношению элементарных составляющих с максимумами 1100 и 1055 cm^{-1} , для чего было проведено разложение профиля суммарного поглощения на элементарные компоненты лоренцевой формы (рис. 1.17). В табл. 1.7 приведены значения парциальных интенсивностей этих компонент для различных участков костных остатков, а на рис. 1.18 представлены данные по вариациям отношения интенсивностей полос поглощения 1100 и 1055 cm^{-1} — параметра $P-O_3/P-O_1$ для различных местонахождений.

Таблица 1.6. Интенсивности полос на ИК-микроскопических спектрах наружной и внутренней поверхности костных остатков *Arvicola terrestris* и *Dicrostonyx torquatus*, значения параметра IRSF и отношения CO_3/PO_4

№	Местонахождение, возраст	Поверхность	Интенсивности полос ν cm^{-1} , отн.ед.					Параметр	
			563	604	590	1415	1035	IRSF	CO_3/PO_4
1	Навес Старик, гор. 16, проба 1, поздний плейстоцен- голоцен	Наружная	0,18	0,14	0,07	0,03	0,52	4,51	0,07
2	Навес Старик, гор. 16, проба 2, поздний плейстоцен-голоцен	-«-	0,24	0,23	0,12	0,06	0,68	3,83	0,08
3	О. Врангеля, проба 3, современность	-«-	0,18	0,15	0,10	0,05	0,58	3,45	0,08
4	О. Врангеля, проба 4, современность	-«-	0,19	0,16	0,05	0,08	0,59	6,55	0,14
5	Идрисовская пещера, проба 5, плейстоцен	-«-	0,26	0,15	0,11	0,11	0,80	3,90	0,14
6	Кыбла 2, гор. 0, поздний голоцен	Наружная	9,60	5,80	3,03	2,18	12,02	5,08	0,18
		Внутренняя	6,94	3,13	1,13	2,33	12,71	8,94	0,18
7	Кыбла 2, гор.1, поздний голоцен	Наружная	8,21	4,73	3,20	2,72	13,89	4,04	0,20
		Внутренняя	7,14	3,94	1,72	2,78	15,73	6,43	0,18
8	Кыбла 2, гор. 5, поздний голоцен	Наружная	5,46	3,59	0,71	2,04	10,10	12,83	0,20
		Внутренняя	8,45	4,64	2,05	2,92	16,09	6,38	0,18
		Внутренняя	7,51	4,97	1,25	2,69	15,13	10,00	0,18
9	Навес Старик, гор. 1, поздний голоцен	Наружная	-	-	-	0,89	4,67	-	0,19
		Внутренняя	5,80	1,82	4,35	1,66	10,29	1,75	0,16
10	Навес Старик, гор. 3, поздний голоцен	Наружная	6,04	3,30	4,50	2,87	15,89	2,07	0,18
		Внутренняя	10,47	3,68	6,18	2,44	16,78	2,29	0,15
11	Навес Старик, гор. 5, поздний голоцен	Наружная	7,95	1,23	4,80	2,59	14,57	1,91	0,18
		Внутренняя	8,96	3,06	4,75	2,57	15,88	2,53	0,16
12	Навес Старик, гор. 11, голоцен	Наружная	8,12	0,75	3,33	2,91	16,09	2,67	0,18
		Внутренняя	7,96	2,68	5,38	2,14	13,26	1,98	0,16
		Внутренняя	7,036	1,77	1,96	2,19	12,79	4,48	0,17
13	Навес Старик, гор. 11, голоцен	Наружная	11,26	4,04	5,68	2,82	19,82	2,70	0,14
		Внутренняя	10,69	3,22	6,35	2,70	20,99	2,19	0,13

Примечание. Экспериментальные данные получены на спектрометре Nexus-870 с микроскопом Continuum.

Видно, что численные данные по степени кристалличности, относительному содержанию карбонат-ионов и степени ионности-ковалентности связей $P-O_3/P-O_1$, полученные в стандартном (интегральном) режиме (для поликристаллических образцов, запрессованных в таблетки с KBr) весьма значительно отличаются от таковых, полученных в режиме ИК-микроскопии для целых сохранившихся фрагментов костных остатков. Представляется, что это вызвано как чисто техническими особенностями двух режимов работы ИК-спектрометров, так и физико-химическими различиями свойств поверхности костного остатка и его объема. Исследования в данном направлении требуют продолжения.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее.

Получены ИК-спектры серии костных и зубных остатков; показано, что они являются наложением большого числа существенно перекрывающихся широких полос; выделены четыре области, в которых сосредоточены ли-

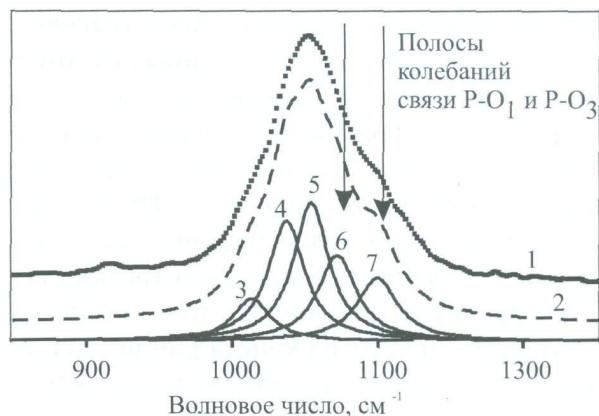


Рис. 1.17. ИК-микроскопический спектр (1) ископаемого костного остатка в области колебаний сложного фосфат-иона PO_4^{3-} и его разложение на элементарные лоренцевы компоненты (3–7) с максимумами 1040, 1055, 1070, 1090 и 1100 cm^{-1} . Кривая 2 – расчетная суперпозиция элементарных составляющих. Образец 5, Идрисовская пещера, плейстоцен.

нии ($400-750$, $800-1200$, $1300-1700$ и $2500-3800$ cm^{-1}), которые связаны с разными физическими типами колебаний основных струк-

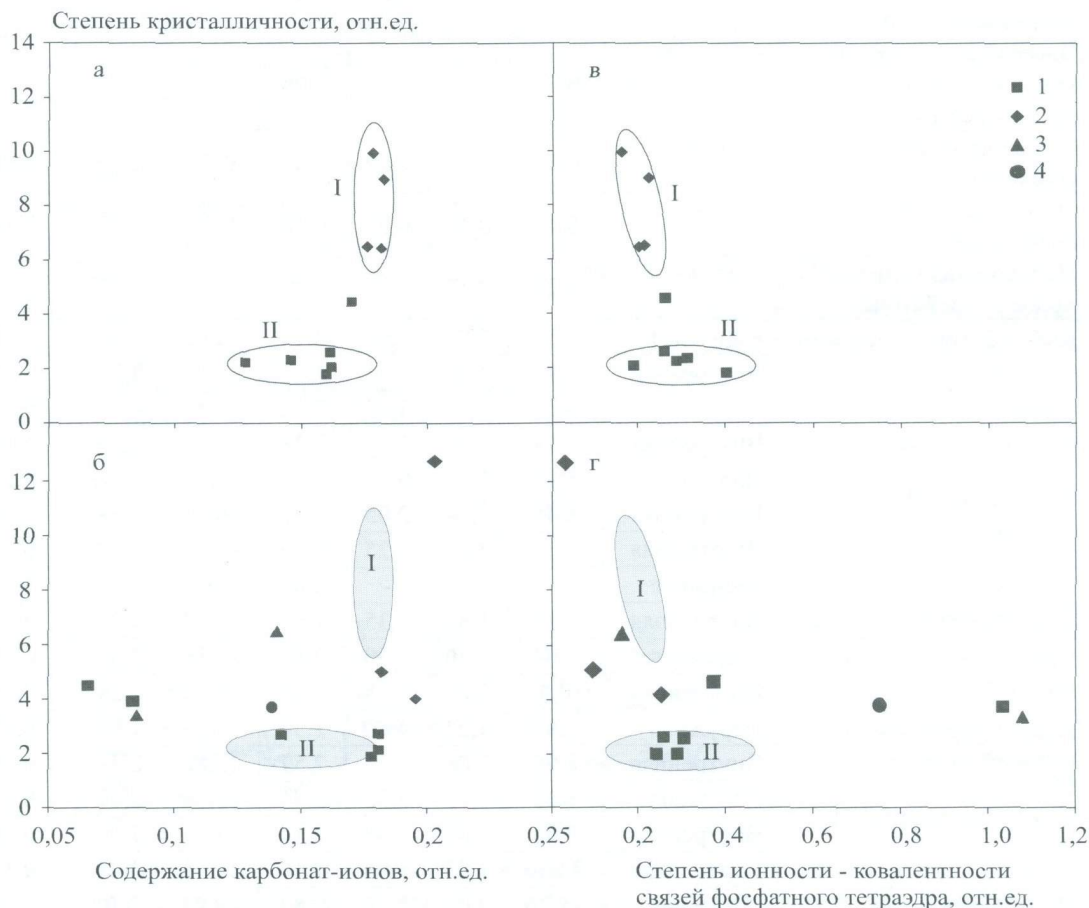


Рис. 1.18. Вариации степени кристалличности и относительного содержания карбонат-ионов (а,б), степени ионности-ковалентности связей фосфатного тетраэдра (в,г) для наружной (б,г) и внутренней (а,в, зоны I, II) поверхности костных остатков. 1 – Навес Старик, 2 – Кыбла 2, 3 – О. Врангеля, 4 – Идрисовская пещера.

Таблица 1.7. Парциальные вклады полос поглощения ортофосфорной группировки PO_4^{3-} на ИК-микроскопических спектрах поверхности костных остатков *Arvicola terrestris* и *Dicrostonyx torquatus* и значение степени ионности-ковалентности связей $P-O_3/P-O_1$

№	Местонахождение, возраст	Поверхность	Парциальный вклад полос ν cm^{-1} , %							Параметр $P-O_3/P-O_1$
			860	945	1020	1040	1055	1070	1100	
1	Навес Старик, гор. 16, поздний плейстоцен-голоцен	Наружная	0,9	0,1	36,4	24,2	18,5	12,6	7,1	0,38
		Внутренняя	2,7	0,2	12,5	20,4	23,4	24,9	15,8	0,68
2		Наружная	0,0	0,3	6,8	11,3	25,2	30,2	26,2	1,04
		Внутренняя								-
3	О. Врангеля, современность	Наружная	0,3	0,0	13,1	18,5	21,2	24,0	23,0	1,08
		Внутренняя	2,0	0,9	16,1	24,1	19,3	20,5	17,2	0,89
4		Наружная	1,8	0,0	33,0	29,7	19,4	12,7	3,3	0,17
		Внутренняя	2,9	0,2	19,2	22,2	25,3	18,2	12,1	0,48
5	Идрисовская пещера, плейстоцен	Наружная	0,0	0,6	16,9	20,7	21,3	24,6	15,9	0,74
		Внутренняя	2,5	0,0	15,8	31,1	25,2	17,2	8,3	0,33
6	Кыбла 2, гор. 0, поздний голоцен	Наружная	2,7	17,8	12,9	30,3	21,3	13,0	2,1	0,10
		Внутренняя	8,4	20,1	17,1	27,0	15,2	8,8	3,5	0,23
7	Кыбла 2, гор. 1, поздний голоцен	Наружная	2,7	17,4	21,9	24,0	17,2	12,1	4,5	0,26
		Внутренняя	1,9	16,8	22,3	33,7	16,1	5,8	3,4	0,21
8	Кыбла 2, гор. 5, поздний голоцен	Наружная	2,9	29,6	19,2	22,7	16,0	9,2	0,4	0,02
		Внутренняя	3,8	17,9	12,7	25,2	21,4	14,7	4,3	0,20
		Внутренняя	1,3	16,3	14,2	28,0	21,2	15,6	3,4	0,16
9	Навес Старик, гор. 1, поздний голоцен	Наружная	6,2	9,9	8,3	23,2	26,1	20,9	5,3	0,20
		Внутренняя	7,3	16,8	16,5	22,9	16,7	12,9	6,8	0,41
10	Навес Старик, гор. 3, поздний голоцен	Наружная	1,3	20,8	23,5	28,2	14,4	7,6	4,2	0,29
		Внутренняя	1,6	17,7	19,3	27,8	16,4	12,1	5,1	0,31
11	Навес Старик, гор. 5, поздний голоцен	Наружная	2,4	16,8	22,9	32,5	15,7	5,8	3,9	0,25
		Внутренняя	1,0	17,8	16,4	25,1	20,3	13,9	5,4	0,27
12	Навес Старик, гор. 11, голоцен	Наружная	3,8	19,4	19,4	29,3	14,0	9,9	4,2	0,30
		Внутренняя	1,9	16,8	13,6	27,5	21,8	14,2	4,3	0,20
		Внутренняя	1,8	17,4	18,0	28,1	17,8	12,2	4,8	0,27
13	Навес Старик, гор. 11, голоцен	Наружная	3,2	16,0	19,0	31,5	17,2	8,7	4,4	0,26
		Внутренняя	2,6	15,9	19,4	30,3	16,9	9,9	4,9	0,29

Примечание. Экспериментальные данные получены на спектрометре Nexus-870 с микроскопом Continuum.

турных фрагментов неорганической компоненты остатков — ортофосфорных группировок PO_4^{3-} (400–600, 960 и 1081 cm^{-1}), молекулярной воды H_2O и OH^- -группировок (1640 и 3400–3570 cm^{-1}), а также карбонат-ионов CO_3^{2-} в двух различных А и В-позициях структуры минерала карбонат-гидроксиапатита (879, 1452, 1498, 1547 cm^{-1} и 872, 1416, 1472 cm^{-1} , соответственно), замещающих PO_4^{3-} -тетраэдры

и OH^- -группировки, соответственно. На основании количественного анализа ИК-спектров остатков выполнены оценки степени упорядочения неорганической компоненты остатков, ионности химической связи, содержания и межпозиционного распределения карбонат-ионов в структуре остатков. Предложены две показательные диаграммы, связывающие численные параметры ИК-спектров и кристалло-

химические свойства материала: степень упорядочения — ионность химической связи (диаграмма I), содержание карбонат-ионов — их межпозиционное распределение (диаграмма II); установлено, что экспериментальные данные образуют на них достаточно протяженные поля, положение отдельных точек на которых определяется целым рядом факторов, в частности, вероятно, степенью фоссилизации остатков. Получены локальные ИК-микроскопические спектры костных остатков; установлено, что они содержат три группы плохо разрешенных полос поглощения в области 450–600, 750–1200 и 1350–1550 см⁻¹; полосы сопоставлены с таковыми для интегральных ИК-спектров («качество» последних — отношение сигнал/шум, интенсивности полос и их спектральное разрешение значительно выше); проанализированы вариации численных параметров локальных ИК-микроскопических спектров по внешним и внутренним участкам костных фрагментов.

1.3.6. Компьютерное моделирование атомного и электронного строения апатита

С целью интерпретации экспериментальных результатов в области спектроскопии выполнены квантовохимические расчеты электронного строения карбонат-фторапатита Ca₅(PO₄,CO₃)₃F неэмпирическим методом X_α-дискретного варьирования (Averill, et al., 1977). Используются рентгенографические данные о структуре карбонат-фторапатита (Perdikatsis, 1991), в соответствии с которыми в расчетах были заданы координаты атомных позиций структурно неэквивалентных атомов Ca1, Ca2, O1, O2, O3, F и P. Необходимо отметить, что в моделируемой структуре координаты атомов представляли собой некоторые взвешенные средние значения координат атомных позиций, заселенных, наряду с основными, также примесными атомами (в частности, атомами C в позиции P) и вакансиями, так как состав фторапатита в (Perdikatsis, 1991) отличался от стехиометрического (заселенности указанных позиций составляли 0,95 (Ca1); 0,92 (Ca2); 0,90 (O1); 0,98 (O2); 0,99 (F); 0,79 (P)).

Основу структуры апатита составляют девятивершинники (Ca1)O₉ в виде тригональ-

ных призм с «центрированными» гранями и семивершинники (Ca2)O₆F, расположенные по правилу трехзаходного винта вдоль оси b₃; призмы смыкаются одна с другой основаниями и образуют колонки; колонки призм связываются с семивершинниками посредством общих атомов кислорода и PO₄-тетраэдров; анионы фтора располагаются на оси b₃, образуя непрерывные цепочки; они координированы тремя катионами Ca2, образующими треугольник, плоскость которого перпендикулярна тройной оси. Для выявления различий химического связывания в координационных комплексах Ca1 и Ca2 нами рассчитаны 66-атомный кластер [(Ca_{II}O₉)Ca₈P₆F₆O₃₆]⁴⁸⁻ (с центральным катионом кальция Ca1 в девятимерном кислородном окружении и периферийными ионами Ca, F и P, формирующими вторую координационную сферу Ca_{II}) и 74-атомный кластер [(Ca_{II}O₆F)Ca₁₀P₅F₂O₄₉]⁶⁶⁻ (с центральным катионом Ca2 в окружении шести анионов кислорода и аниона фтора). Для анализа роли ионов фтора в химическом связывании биоапатитов рассмотрен кластер [F_{центр}Ca₃O₁₈]³¹⁻ (с центральным ионом F_{II} в планарном окружении трех катионов Ca2 и восемнадцати анионов кислорода из второй координационной сферы, рис. 1.3). Для анализа электронной структуры фосфоркислородного тетраэдра использован 54-атомный кластер [(P_{II}O₄)Ca₉F₄O₃₆]⁴⁸⁻ с центральным катионом P. Значения длин связей катионов кальция Ca1 и Ca2 со структурно-неэквивалентными анионами кислорода O1, O2 и O3 составляли Ca1-O1, O2, O3 = 2,42; 2,46, 2,78 Å, Ca2-O1, O2, O3 = 2,67; 2,40; 2,32 и 2,54 Å; межатомное расстояние Ca2-F = 2,29 Å; расстояния Ca2-Ca2 в треугольниках — 3,97 Å; расстояния в тетраэдрах — P-O1 = 1,47; P-O2 = 1,49 и P-O3 = 1,55 Å.

Спектры парциальных плотностей состояний атомов Ca1, Ca2, P, F и неэквивалентных атомов кислорода O1, O2 и O3 по данным расчетов кластеров [(Ca_{II}O₉)Ca₈P₆F₆O₃₆]⁴⁸⁻ и [(Ca_{II}O₆F)Ca₁₀P₅F₂O₄₉]⁶⁶⁻ приведены на рис. 1.19. По данным расчета обоих кластеров валентная полоса фторапатита сформирована 2s, 2p-состояниями атомов кислорода с примешиванием 3s, 3p-состояний фосфора; 2s, 2p-орбитали атомов фтора дают вклад в области середины O2s и O2p-подзон. Основные 3p-состоя-

ния атомов Ca1 и Ca2 энергетически незначительно различаются: для Ca2 они расположены на величину порядка 2,3 эВ, а для атомов Ca1 — на 2,1 эВ ниже дна O2s-подзоны. Электронные конфигурации Ca1 и Ca2 также несколько различны: Ca1 $4s^{0,28} 4p^{0,40}$ и Ca2 $4s^{0,27} 4p^{0,38}$; несколько более низкие заселенности орбиталей Ca2 указывают на более ионный характер его химической связи с окружающими анионами, что отражает структурные и размерные особенности кальциевых полиэдров в апатитах. Особенности энергетического спектра структурно-неэквивалентных атомов кислорода состоят в увеличении ширины зоны валентных состояний (E_1 и E_2) в ряду O1>O2>O3: по данным расчета кластера $[(Ca_{11}O_6F)Ca_{10}P_5F_2O_{49}]^{66-}$ значение E_1 увеличивается от 20,7 эВ до 21,7 эВ, E_2 — от 3,8 эВ до 4,2 эВ, E_3 — от 7,4 эВ до 7,9 эВ. Нижние вакантные состояния образованы P3s, 3p- и Ca1, Ca2 4s-орбиталями. Энергетический зазор между занятыми и ва-

кантными состояниями составляет около 10 эВ. Полученные закономерности формирования спектра качественно согласуются с результатами неэмпирических расчетов методом DFT-LDA (Galderin et al., 2003).

Особенности химического связывания атомов в апатите детально анализировали по величине заселенностей перекрывания 2p-состояний атомов кислорода и фтора с 4s, 4p-орбиталями ближайших атомов Ca и 3s, 3p-орбиталями атомов P (табл. 1.8). Как следует из полученных данных, в фосфоркислородном тетраэдре наибольшей степенью ковалентности обладает наиболее короткая (1,47 Å) связь P-O1, наименьшей степенью ковалентности — связь P-O3 с межатомным расстоянием 1,55 Å. Атом кислорода O1 образует и наиболее ковалентные связи с атомом Ca1; в случае катионов Ca2 наиболее ковалентной оказывается связь Ca2-O2. Заселенности перекрывания 2p-орбиталей атомов фтора с валентными состояниями его ближайших соседей Ca2 несколь-

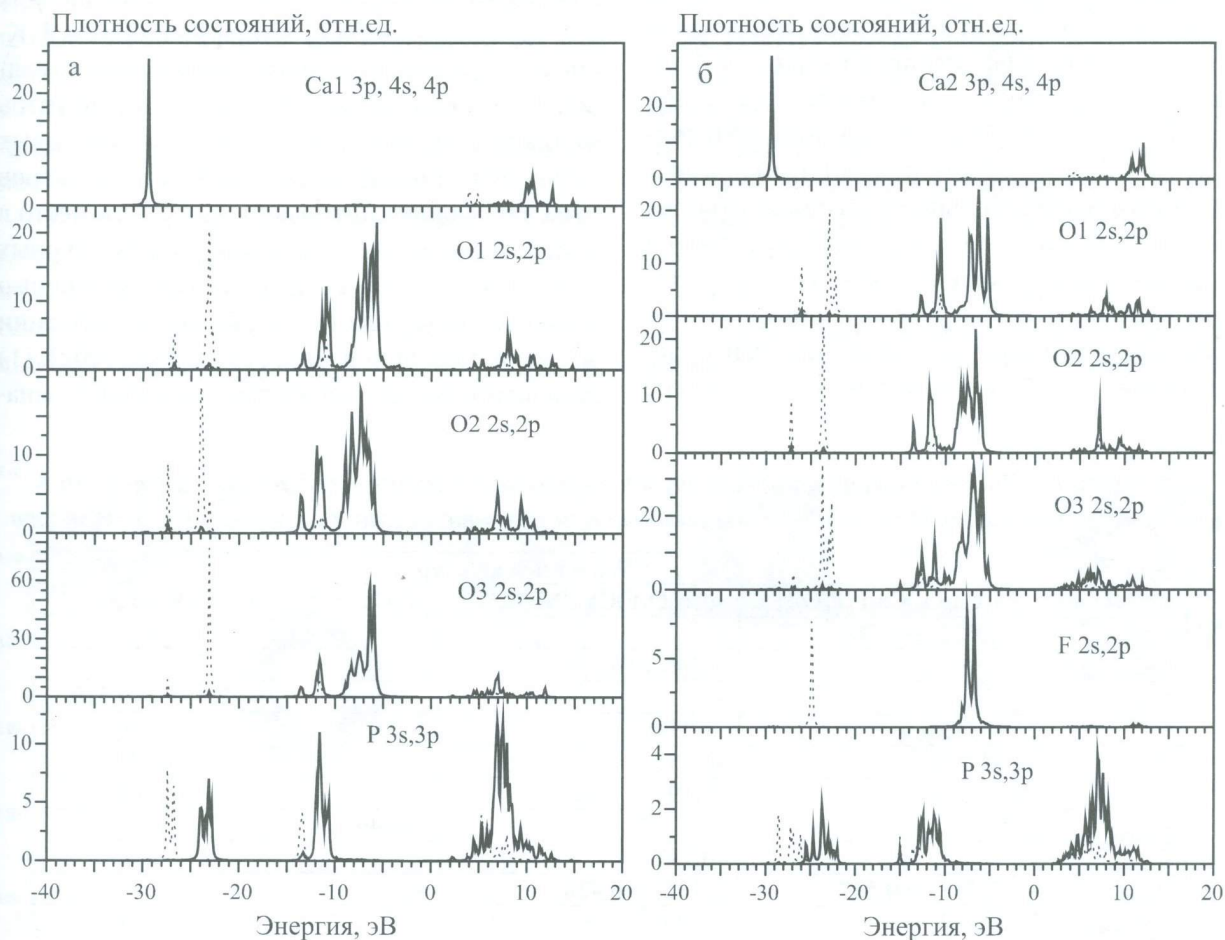


Рис.1.19. Спектры парциальных плотностей состояний атомов Ca1, Ca2, P, F и неэквивалентных атомов кислорода O1, O2 и O3 по данным расчетов кластеров $[(Ca_{11}O_6F)Ca_{10}P_5F_2O_{49}]^{66-}$ (а) и $[(Ca_{11}O_6F)Ca_{10}P_5F_2O_{49}]^{66-}$ (б).

Таблица 1.8. Заселенности перекрывания 2p-орбиталей атомов кислорода и фтора с валентными состояниями катионов по данным расчета кластеров $[(P_4O_4)Ca_9F_4O_{36}]^{48-}$ (для заселенностей перекрывания O-P), $[(Ca_4O_9)Ca_8P_6F_6O_{36}]^{48-}$ (для O-Ca1), $[(Ca_4O_6F)Ca_{10}P_5F_2O_{49}]^{66-}$ (для O-Ca1) и $[F_{центр}Ca_3O_{18}]^{31-}$ (для F-Ca2)

Состояния кислорода	Заселенности перекрывания O2p и F 2p с различными состояниями катионов, ед. зар. эл.					
	P3s	P3p	(Ca1)4s	(Ca1)4p	(Ca2)4s	(Ca2)4p
(O1)2p	0,0474	0,1257	0,0086	0,0144	0,0048	0,0083
(O2)2p	0,0475	0,1187	0,0078	0,0132	0,0087	0,0145
(O3)2p	0,0458	0,1125	0,0030	0,0059	0,0075	0,0128
F 2p	-	-	-	-	0,0091	0,0180

ко превышают заселенности перекрывания O2 2p-Ca2 4s,4p что указывает на существенно ковалентный характер связи Ca2-F и схожесть характеристик данной связи и Ca2-O2.

Пространственным интегрированием электронной плотности кластеров по методике (Рыжков, 1998) рассчитаны эффективные заряды атомов в апатите, характеризующие пространственную локализацию электронов на атомах (табл. 1.9). В табл. 1.9 приведены также величины степени ионности ϵ химической связи катионов с кислородом, оцениваемой как отношение эффективного заряда к формальной степени окисления катиона. Из табл. 1.9 видно, что степени ионности связи атомов Ca1 и Ca2 с окружающими анионами близки и значительно превышают степень ионности связи P-O; Ca2 характеризуются несколько более высокой степенью ионности. Этот результат согласуется с приведенными выше данными анализа заселенностей перекрывания о наиболее ковалентном характере

связи атомов фосфора в тетраэдрах PO_4 в структуре апатита. Зарядовая неэквивалентность атомов кислорода согласуется с их энергетической неэквивалентностью и различием характера химической связи с ближайшими катионами.

С точки зрения интерпретации экспериментальных спектроскопических данных по карбонат-апатитам (ИК, ЭПР), наибольший интерес представляет электронная структура фосфоркислородного тетраэдра и замещающих его группировок CO_3 . Обнаруженные в ИК-спектрах различия колебательных свойств связей P-O в структуре изученных биоапатитов являются, очевидно, проявлением некоторых вариаций кристаллохимических параметров этих тетраэдров, которые могут иметь место в апатитах несмотря на «жесткость» структурных единиц PO_4 , обусловленную высокой степенью ковалентности связи P-O. Указанные вариации могут быть обусловлены (Pan, Fleet, 2002): (1) замещениями одновалентных анионов в кана-

Таблица 1.9. Значения эффективных зарядов атомов в апатите (ед.зар.эл.) и степени ионности-ковалентности связи (ϵ), полученные при расчете различных модельных кластеров

Ион	Расчетный кластер			
	$[(Ca_4O_9)Ca_8P_6F_6O_{36}]^{48-}$	$[(Ca_4O_6F)Ca_{10}P_5F_2O_{49}]^{66-}$	$[F_{центр}Ca_3O_{18}]^{31-}$	$[(P_4O_4)Ca_9F_4O_{36}]^{48-}$
Ca1 _{центр} *	1,523, $\epsilon=0,762$	-	-	-
Ca2 _{центр}	-	1,560, $\epsilon=0,780$	-	-
P _{центр}	-	-	-	2,550, $\epsilon=0,510$
O1	-1,224	-1,259	-	-1,179
O2	-1,246	-1,252	-	-1,221
O3	-1,223	-1,196	-	-1,204
F _{центр}	-	-	-0,846	-
F _{периф} **	-	-0,797	-	-
P _{периф}	2,733, $\epsilon=0,547$	2,142, $\epsilon=0,428$	-	-
Ca1 _{периф}	1,512	1,493	-	1,473
Ca2 _{периф}	1,424	1,328	1,373	1,440

Примечание: * центр. — центральный атом в кластере, ** периф. — периферический, нецентральный атом в кластере.

лах с-оси структуры апатита (взаимные замещения OH-F-Cl ; появление вакансий и кластеров вакансий в каналах, замещений на нейтральные и органические молекулы); (2) накоплением изоморфных замещений в катионной подрешетке апатита (например, $\text{M} \rightarrow \text{Ca1, Ca2}$); (3) замещениями в анионной подрешетке (в частности, карбонатизацией) апатита. В частности, при карбонатизации гидроксиапатита по типу $\text{CO}_3 \rightarrow \text{PO}_4$ рентгенографически обнаруживается уменьшение его постоянной решетки a и изменение координат атомных позиций кислородных атомов уже при содержаниях CO_2 ~3–4 вес% (Ivanova et al., 2001).

Пространственное распределение электронной плотности и разностное распределение заряда (полученное вычитанием из заряда в каждой точке кластера величины заряда в данной точке для невзаимодействующих нейтральных атомов) внутри тетраэдра PO_4 для плоскости сечения, проходящей через атомы O3, P, O1 , показано на рис. 1.20. Рисунок иллюстрирует смешанный ионно-ковалентный тип связи P-O : распределение электронной плотности отличается как от типичного для ионной связи сферически симметричного, так и от характерного для ковалентной связи распределения со скоплением электронной плотности в межатомном промежутке.

Особенности химической связи P-O наглядно иллюстрируют разностные распределения заряда, весьма информативные при описании химической связи в молекулах и твердых телах (Бейдер, 2001; Gibbs et al., 2002).

Распределения разностной зарядовой плотности вдоль линий связи P-O имеют следующие особенности: в непосредственной близости от позиций атомов кислорода на линиях связи P-O видны локальные области избыточного отрицательного заряда, обусловленные формированием ковалентной составляющей связи, при этом видно, что электронная плотность оттянута с внешней стороны кислородного тетраэдра. Распределения заряда на линиях P-O3 и P-O1 различны: электронная плотность в промежутке P-O3 понижена по сравнению с P-O1 , что является проявлением меньшей степени ковалентности связи P-O3 . Неэквивалентность характеристик химической связи фосфора с O1 и O3 является причиной несимметричного распределения заряда на атоме фосфора; за атомом фосфора на линии, продолжающей отрезок P-O3 , наблюдается локальный максимум избыточного отрицательного заряда. Можно предполагать, что наблюдаемое в ИК-спектрах биоапатитов (см. пп. 1.3.3) расщепление полосы асимметричного валентного колебания ~1100 cm^{-1} на полосы 1125, 1100 и 1150 cm^{-1} связано с неэквивалентностью распределения заряда вдоль линий связи фосфор-кислород и различной степенью их ионности связей P-O3 , с одной стороны, и P-O1 и P-O2 , с другой стороны.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее.

Для теоретической интерпретации особенностей микро- и наноструктуры биофосфатов костной ткани проведено компьютер-

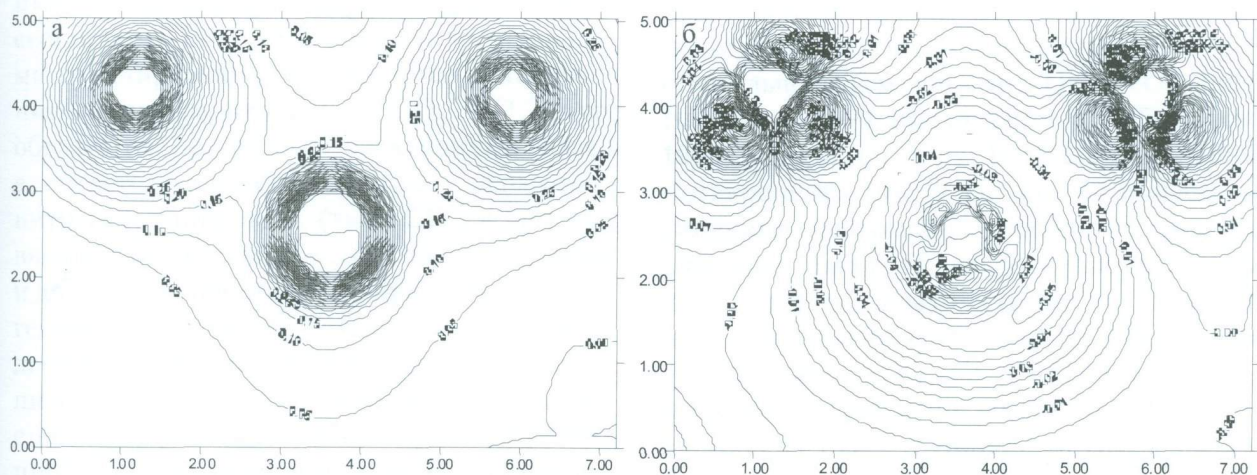


Рис. 1.20. Контурные карты пространственного распределения электронной плотности (а) и разностной зарядовой плотности (б) в тетраэдре PO_4 в плоскости атомов O3, P, O1 .

ное моделирование электронного строения неорганической составляющей костной ткани (минерала карбонат-фторапатита) неэмпирическим методом X_α -дискретного варьирования. Проанализированы энергетические и пространственные распределения электронной плотности; рассмотрены закономерности химических связей в различных кристаллохимических позициях катионов Ca_1 , Ca_2 и P. Пространственным интегрированием электронной плотности рассчитаны эффективные заряды ионов и величины степени ионности химической связи катионов с анионами; показано, что степень ионности связи Ca_2 с анионами выше, чем у Ca_1 . Показано, что из числа трех кристаллографически неэквивалентных анионов кислорода O_1 , O_2 , O_3 наи-

меньшей степенью ковалентности химической связи с катионами характеризуется атом O_3 ; данный эффект может быть ответственным за наблюдаемые особенности колебательного спектра тетраэдров PO_4 , в частности, за расщепление полосы $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$. Отметим, что с точки зрения интерпретации экспериментальных результатов по биогенным апатитам большой интерес представляют расчеты изоморфных замещений в катионной и анионной подрешетках — (TR, Mn, Mg, Sr, Pb) \rightarrow Ca1 (Ca2) и $CO_3 \rightarrow OH$ и PO_4 , а также кальциевых и фосфорных вакансий (для Ca и P-дефицитных костных тканей); первоначальную основу для таких расчетов составляют выполненный нами анализ электронной структуры идеализированных фрагментов апатита.

Глава 2

ПАРАМАГНИТНЫЕ ИОН-РАДИКАЛЫ В КОСТНЫХ ОСТАТКАХ

2.1. Общие сведения о радиоспектроскопии как методе исследования вещества костных остатков

2.1.1. Парамагнитные примеси и дефекты неорганической компоненты

Важную независимую информацию об искажениях локальной структуры и парамагнитных точечных дефектах в органоминеральных агрегатах, в частности, в костных и зубных тканях, дают радиоспектроскопические методы исследования. Большое число публикаций посвящено исследованию спектров ЭПР минерала апатита, в том числе и биогенного происхождения (см. например, (Крутиков, 1991; Гилянская, Занин, 1998)). Полученные сигналы на ЭПР спектрах интерпретированы как связанные с примесными изоморфными ионами Mn^{2+} , Fe^{3+} и другими, с различными парамагнитными ион-радикалами — карбонатными CO_2^- , CO_3^- , CO_3^{3-} фосфатными и сернистыми PO_2^{2-} , PO_2^0 , SO_2^- , гидроксильными группировками, ионами фтора. Парамагнитные ион-радикалы CO_2^- , CO_3^{3-} , PO_2^{2-} и др. образуются при разрыве электронных связей в соответствующих предцентрах — непарамагнитных группировках (типа CO_3^{2-} и др.) при внешних воздействиях на образцы — облучении и др. Следует отметить, что при изучении биогенных апатитов, входящих в состав эмали, дентина и костных тканей, радиоспектроскопическими методами, как правило, используется предварительное лабораторное облучение проб с целью наведения в них парамагнитных ион-радикалов CO_2^- , CO_3^- и др.; только в отдельных образцах необходимости в этом

искусственном облучении *in vitro* не возникает, поскольку в них достаточно велика доза естественного природного облучения *in vivo*.

Из числа биогенных объектов со структурой апатитов ранее наиболее детально методом ЭПР были исследованы зубные ткани современного человека; установлено, что соответствующие ЭПР спектры обусловлены различными карбонатными ион-радикалами CO_n^{m-} , образующимися при облучении проб за счет естественного гамма-фона *in vivo* или в лабораторных условиях *in vitro* вследствие радиационно-стимулированной перезарядки различных карбонатных CO_n^{m-} -группировок («предцентров»), присутствующих в структуре апатита или на его поверхности; была показана их высокая чувствительность к радиации, что нашло широкое применение в ретроспективной палеодозиметрии — при использовании эмали в качестве биологического палеодозиметра для оценки полученной дозы облучения на основе данных радиоспектроскопии; было проанализировано влияние патогенных изменений (кариозного и некариозного поражения зубной ткани) на ее спектры ЭПР и радиационную чувствительность (см. например, (Ikeya et al., 1984; Ishii, Ikeya, 1990; Бриллиант и др., 1990; Брик, 1994; Брик и др., 1997; Вотяков и др., 1999; Вотяков и др., 1998)). На рис. 2.1 приведены типичные спектры ЭПР карбонатных ион-радикалов в эмали зуба современного человека; на спектрах наблюдаются три интенсивные линии, обусловленные суперпозицией сигналов от карбонатных CO_2^- , CO_3^- , CO_3^{3-} ион-радикалов, образующихся при замещении CO_n^{m-} комплексов на PO_4^{3-} -группировки (изоморфизм А-типа) или на анионы OH^- (F^- , Cl^-) в каналах структуры гидроксилapatита (изоморфизм В-типа).

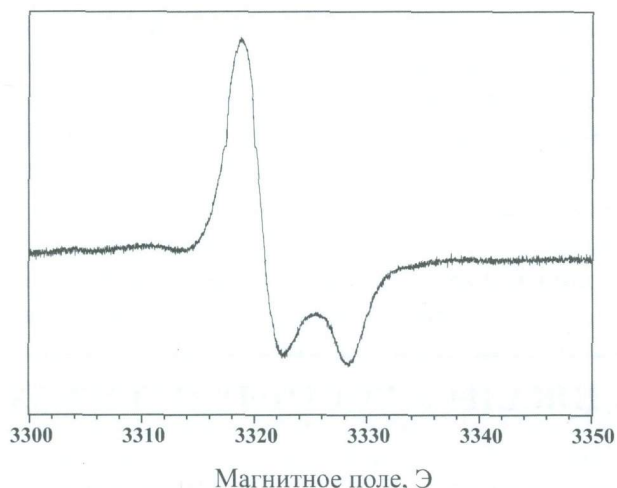


Рис. 2.1. Типичный спектр ЭПР карбонатных ион-радикалов в эмали зуба человека, облученной в лабораторных условиях, согласно (Вотьяков и др., 1998).

Кроме современных зубных тканей методом ЭПР были детально исследованы ископаемые биоапатиты из фосфоритов (см. например, (Крутиков, 1991)).

В работах Гилинской Л.Г. с соавторами (см. например (Гилинская и др., 2001)) предпринято детальное исследование ион-радикалов в матрице апатита; в табл. 2.1 приведена краткая сводка данных по параметрам ЭПР спектров карбонатных радикалов; отмечалась ключевая роль в определении уникальных физико-химических свойств апатита комбинации молекул CO_2 и H_2O ; по мнению авторов, кроме локализации в структуре в форме $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ углерод в виде CO_2 способен закрепляться на поверхности апатита, причем количество поверхностного углерода зависит от количества структурно-связанной воды в молекулярной форме H_2O (рис. 2.2).

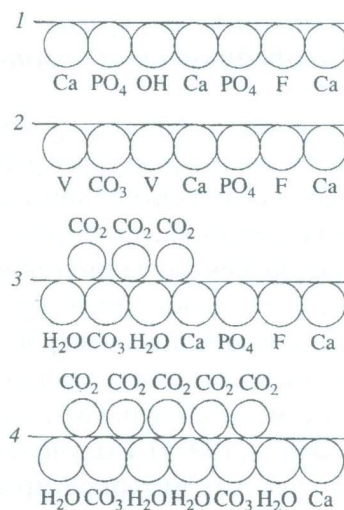


Рис.2.2. Поверхность апатитов различных типов: исходного (1), с изоморфным замещением CO_3^{2-} - PO_4^{3-} с вакансиями (V) в соседних позициях Ca- и OH-ионов (2) и с молекулярной водой (3, 4) (Гилинская и др., 2001).

Таблица 2.1. Параметры спектров карбонатных ион-радикалов в апатитах (Гилинская и др., 2001)

Тип	Модель центра, симметрия, локализация	Главные значения g-фактора			Ширина линии, Э
I	CO_2^- (орторомбический, поверхностный)	2,0034	2,0016	1,9970	3-8,6
II	CO_2^- (изотропный, поверхностный-объемный?)	2,0007			2,2-3,6
III	CO_3^- (орторомбический, поверхностный)	2,0178	2,0106	2,0072	8-12
IV	CO_3^- (орторомбический, объемный)	2,0140	2,0058	2,0045	3,5-5,2
V	CO_3^- (изотропный, поверхностный)	2,0092			6-8
VI	CO_3^- (изотропный, объемный)	2,0076			4
VII	CO_3^{3-} (орторомбический, объемный)	2,0040	2,0030	1,9997	1,4-2,7
VIII	CO_3^{3-} (изотропный, объемный)	2,0025			2-4

стабилизируется связанной водой в форме H_2O ; структурные радикалы CO_3^- — ионами фтора, а CO_3^{3-} — ионами фтора и магния. Связанная вода и ионы натрия являются дестабилизирующими факторами для CO_3^- -радикала.

Костные остатки мелких млекопитающих — современные и ископаемые, в том числе Четвертичного периода, ранее методом ЭПР систематически не исследовались.

2.1.2. Ион-радикалы органической компоненты

По радиоспектроскопическим данным во многих твердых и жидких природных органических веществах фиксируются свободные ион-радикалы, часто они образуются в ходе термохимических реакций, происходящих в веществе при его отжиге. Установлено, что парамагнетизм природных соединений ископаемого углерода может быть обусловлен как электронами проводимости (графит), так и неспаренными электронами в составе свободных радикалов (древесный уголь, антрацит), или комплексов переходных металлов (нефть, битум) (см. например, (Conard, 1984; Алиев, 1978)). Представляется перспективным использование метода ЭПР для изучения ископаемого органического вещества — установления его природы и оценки степени его преобразованности, в частности, при фоссилизации в различных условиях. Заметим, что основные результаты ЭПР исследований были получены ранее для концентрированных форм нахождения органических веществ в природе для почв, торфов, нефтей, битумов и углей, или для проб, обогащенных органическим веществом путем растворения в кислотах минеральной части пород (керогена). Сигнал ЭПР свободных радикалов в этих углеродных материалах представляет собой наложение нескольких, различающихся по значениям g -факторов (2,0026–2,0040), ширине (0,5–30 Гс) и форме (лоренцева и гауссова) линий, относящихся к разным компонентам органических веществ. Отнесение отдельных составляющих спектра к тем или иным конкретным органическим компонентам представляет собой практически неразрешимую задачу в связи с тем, что химический состав исходных организмов и продуктов их метаболизма, а также процессы хи-

мического и биохимического преобразования исключительно разнообразны. Хотя свыше 90% сухой массы организмов построено из атомов углерода, водорода и кислорода, сами эти соединения весьма многочисленны, входят в состав трудноразделимых смесей и часто плохо идентифицируются. Состав и свойства всего набора ископаемых органических остатков очень сильно варьируют в зависимости от видов исходных организмов, геологического возраста и условий преобразования в течение длительного времени.

В последние годы появился ряд публикаций, посвященных исследованиям рассеянного органического вещества в древних породах земного и космического происхождения (метеоритах) с целью выявления древнейших форм жизни на основе радиоспектроскопических методов без использования специальных схем его химического концентрирования (Binet et al., 2002; Courier et al., 2004; Skrzypczak et al., 2005); было показано, что ширина сигнала ЭПР ион-радикала от нерастворимого органического вещества из кремней и метеоритов обратно пропорционально зависит от их возраста в интервале 0,01–3,6 млрд. лет. Рассеянное органическое вещество постоянно присутствует в осадочных, в том числе, в карбонатных породах морского генезиса современных и древних бассейнов. В работах (Галеев и др., 2001; Муравьев и др., 2004) выполнены исследования образцов осадочных пород верхнего палеозоя на территории Республики Татарстан и реконструкция условий минералообразования по спектрам ЭПР минеральной и органической составляющей природных ассоциаций; на основе массовых измерений спектров ЭПР пород было выявлено присутствие органической компоненты; показано, что сигнал ЭПР углеродного радикала наблюдается в образцах только после отжига при 350–600 °С; он представлен линией лоренцевой формы с $g=2,0027$ и шириной порядка 1 Гс; показано, что использование инертной или восстановительной атмосферы для термообработки пород увеличивает интенсивность сигналов за счет удаления кислорода, являющегося как основным химическим окислителем, так и молекулярной примесью, определяющей уширение линий. В работе (Вотяков и др., 2006) выполнено исследование радиоспектроскопических харак-

теристик органического вещества в строматолитсодержащих известняках и доломитах рифея Южного Урала; впервые в данном типе пород обнаружен сложный сигнал ЭПР, являющийся наложением нескольких сигналов, различающихся по значениям g -фактора, ширины и формы линии; обоснована связь сигналов со структурными ион-радикалами во фрагментах рассеянного органического вещества. Проанализированы параметры линии ЭПР этих ион-радикалов; рассмотрены пространственные (внутри строматолитовых построек) и возрастные вариации формы, ширины и интенсивности линии ион-радикалов; в отдельных пробах установлена изотропная форма линии ЭПР, близкая к лоренцевой, что свидетельствует о делокализации неспаренных электронов в пределах кластеров углеродных сеток органического вещества и усреднении времени взаимодействия электронов с различными локальными полями. Показано влияние отжига в лабораторных условиях на параметры спектров ион-радикалов органического вещества; установлены температурные границы, при превышении которых наблюдается термическое разрушение радикалов, что свидетельствует о перестройке химических связей органического вещества при этих температурах; сопоставлением с отжигами в вакууме и инертной среде показано, что основным фактором, вызывающим изменения параметров линий, служит кислород, который определяет интенсивное разрушение парамагнитных радикалов и окисление углеродной матрицы. Полученные экспериментальные данные однозначно свидетельствуют о том, что первичные условия формирования органических остатков, а также вся последующая история их эволюции отражается на свойствах углеродного ион-радикала.

В работах (Брик и др., 1997; Вотяков и др., 1999; Вотяков и др., 1998) отмечалось, что на ЭПР спектрах зубных тканей наряду с линиями карбонатных ион-радикалов выделяется ещё одна широкая кривая дисперсионной формы со значением g -фактора 2,0, обозначаемая как R-центр; она наблюдается как в дентине, так и в эмали; ее интенсивность в среднем на порядок ниже таковой для карбонатных ион-радикалов; предполагалась модель R-центра, как связанного с органической составляющей

— коллагеновыми волокнами.

Ранее систематических исследований органической компоненты ископаемых костных остатков мелких млекопитающих с использованием метода ЭПР не проводилось; тем не менее, представляется, что метод ЭПР — современный неразрушающий метод исследования микроструктуры минералов и пород, не требующий специального концентрирования органической компоненты, рассеянной и существенно преобразованной в процессе фоссилизации, может давать новую дополнительную информацию о структуре и свойствах органической компоненты, в том числе и в связи с проблемой оценки возраста ископаемых костных остатков.

2.2. Радиоспектроскопическая методика исследования

В настоящей работе ЭПР-исследования проводились на спектрометре трехсантиметрового диапазона ESR 70/DX при температуре 20 °С; радиационные карбонатные ион-радикалы, связанные с неорганической компонентой, исследовались на порошковых образцах; термохимические ион-радикалы органической компоненты — на цельных фрагментах костных тканей. Концентрации ион-радикалов определялись с использованием аттестованной ВНИИФТРИ меры количества парамагнитных центров на основе MgO:Mn²⁺ с концентрацией парамагнитных центров $(1,07 \pm 0,1) \times 10^{15}$ с/г с шириной линии сигнала ЭПР $0,64 \pm 0,03$ Гс (сертификат о калибровке № 910/04–07 от 20.06.2006 г.).

Для индуцирования ион-радикалов в органической составляющей костных остатков они отжигались в лабораторных условиях на воздухе при температурах от 50 до 800 °С продолжительностью 10 мин (скорость линейного нагрева 20 °С/мин); последнее вызывало термохимические преобразования — разрыв связей в сложных органических молекулах, формирующих каркас костных остатков, с образованием нескомпенсированных зарядов на фрагментах молекул (ион-радикалов) и парамагнитных свойств у материала. Для наведения радиационных ион-радикалов исходные и отожженные образцы непосредственно перед измерением ЭПР спектров облучались на ус-

корителе КЛАВИР (Соломонов, Михайлов, 2003) импульсами электронов длительностью 1 нс с энергией 140 кэВ, ток в импульсе 1000 А, количество импульсов — 300. Радиационные ион-радикалы исследовались на порошковых образцах, а термоиндуцированные — на цельных фрагментах костных тканей. Моделирование суперпозиционных ЭПР спектров проводилось с использованием программы EasySpin (Stoll, Schweiger, 2006).

2.3. Особенности парамагнитных свойств ископаемых остатков из различных местонахождений

Изучены челюсти разных видов грызунов из местонахождений различного возраста — от современных до олигоценовых (30 млн. лет); для большинства образцов проанализированы свойства различных участков челюстей — ве-

чных отростков, резцов, диастемальных частей (см. табл. 2.2).

2.3.1. Анализ ЭПР-спектров ископаемых костных остатков после лабораторного облучения: радиационные ион-радикалы

У исходных проб парамагнитного поглощения (сигналов ЭПР) не обнаружено, что однозначно свидетельствует о том, что пренебрежимо мала доза их природного облучения за время фоссилизации, а также малозначимы и термохимические преобразования органической составляющей проб (см. ниже). Напротив, после лабораторного облучения проб электронами в них появляется сигнал ЭПР в области g-фактора 2,00, имеющий сложную суперпозиционную форму (типичные спектры венечных отростков и резцов после их

Таблица 2.2. Исследованные методом ЭПР образцы костных остатков мелких млекопитающих

№	Местонахождение	Возраст	Вид	Образец
1	Грот Филин, поверхность	Современность	<i>Arvicola terrestris</i>	Н.ч.3, венечный отросток
				Н.ч.3, резец
				Н.ч.3, фрагмент д. ч., образец 1
				Фрагмент д. ч., образец 2
2	Навес Старик, гор. 1	Поздний голоцен, не более 1000 лет	<i>Arvicola terrestris</i>	Н.ч.1, венечный отросток
				Н.ч.1, венечный отросток
				Н.ч.1, фрагмент д. ч., образец 1
				Фрагмент д.ч., образец 2
3	Кыбла 2, гор. 5, почвенное захоронение	Поздний голоцен, не более 1000 лет	<i>Microtus sp.</i>	Фрагмент д.ч.
4	Навес Старик, гор. 11	Вероятно, средний-поздний голоцен, несколько тыс. лет	<i>Arvicola terrestris</i>	Н.ч.2, венечный отросток
				Н.ч.2, венечный отросток
				Н.ч.2, фрагмент д.ч.
5	Навес Старик, гор. 18	Вероятно, ранний-средний голоцен, 3-10 тыс. лет	<i>Arvicola terrestris</i>	Фрагмент
6	Дыроватый Камень на р. Чусовой	Конец позднего плейстоцена, около 13 тыс. лет	<i>Dicrostonyx torquatus</i>	Н.ч.2, венечный отросток
				Н.ч.2, резец
				Н.ч.2, фрагмент д.ч. (образец 1)
				Фрагмент д.ч. (образец 2)
7	Жилище Сокола	Первая половина позднего плейстоцена, около 40 тыс. лет	<i>Dicrostonyx gulielmi</i>	Резец
				Фрагмент д.ч.
8	Скородум	Эоплейстоцен, около 1 млн. лет	<i>Arvicolinae</i> , вид не определен	Резец
				Фрагмент д. ч.
9	Атамбазчинк	Олигоцен, около 30 млн. лет	<i>Cylindrodontidae</i> , вид не определен	Резец
				Фрагмент д.ч.

облучения представлены на рис. 2.3). Напомним, что облучение материала костных остатков стимулирует появление в нем свободных носителей (дырок или электронов), их последующий захват так называемыми «предцентрами», в качестве которых могут выступать объемные или поверхностные карбонатные группировки (молекулы CO_2 , адсорбированные на поверхности кристаллов костного апатита, и карбонат-ионы CO_3^{2-} , замещающие фосфатные тетраэдры или гидроксильные группировки в структуре апатита (Гишинская, Занин, 1998; Гишинская и др., 2001)). Это вызывает появление парамагнитных свойств у материала и соответствующих сигналов на спектрах ЭПР.

Установлено, что ЭПР спектры всех облученных образцов костных остатков качественно близки и обусловлены наложением нескольких сигналов; основные экстремумы на всех спектрах фиксируются при следующих значениях g -фактора: $g_1 = 2,004$, $g_2 = 2,002$, $g_3 = 1,998$. Кроме перечисленных ос-

новных линий на спектрах фиксируются менее интенсивные экстремумы (или перегибы) при $g_4 = 2,007$, $g_5 = 2,015$, $g_6 = 1,995$, $g_7 = 2,012$; появление последних достаточно нерегулярно по пробам, в частности, для всех вечных отростков и резца челюсти *Arvicola terrestris* из местонахождения Грот Филин фиксируется экстремум при g_4 , для вечных отростков челюсти *Arvicola terrestris* местонахождения Навес Старик, горизонты 1 и 11 — при g_4 , g_5 , g_6 и g_7 , для резцов *Arvicola terrestris* местонахождения Навес Старик, горизонт 11 — при g_7 и (в виде слабого перегиба) при g_6 .

Напомним, что в первом приближении спектр ЭПР каждого ион-радикала можно охарактеризовать тремя параметрами — положением и формой линии на спектре (главными значениями g -фактора), шириной линий ΔH и ее площадью, пропорциональной концентрации ион-радикала в пробе. Значения g -фактора (и их пространственная анизотропия при исследовании монокристаллических проб) несут информацию о структурной и электрон-

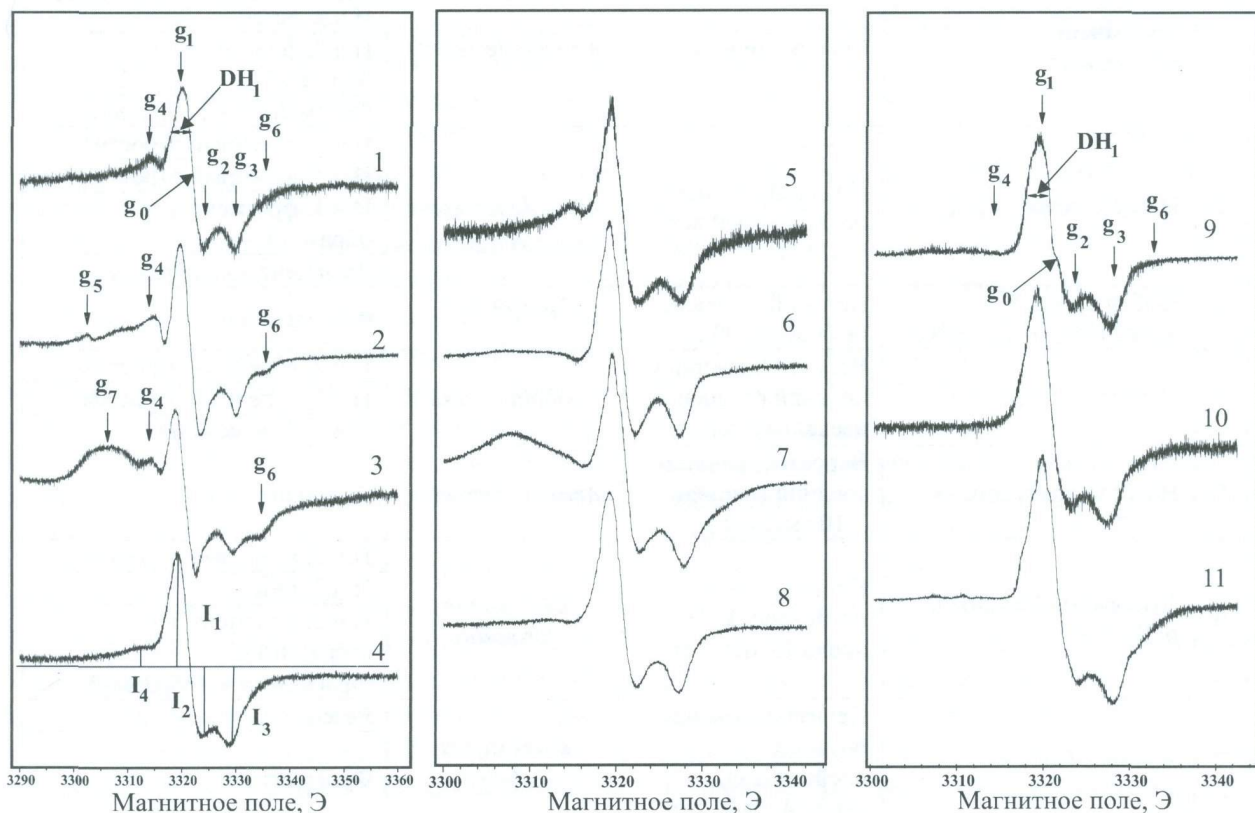


Рис. 2.3. Типичные спектры ЭПР вечных отростков (1–4) и резцов (5–11) после их лабораторного облучения пучком электронов: 1, 5 — *Arvicola terrestris*, Грот Филин; 2, 6 — *Arvicola terrestris*, Навес Старик, гор. 1; 3, 7 — *Arvicola terrestris*, Навес Старик, гор. 11; 4, 8 — *Dicrostonyx torquatus*, Дыроватый Камень, р. Чусовая; 9 — *Dicrostonyx gulielmi*, Жилище Сокола; 10 — *Arvicolinae*, Скородум; 11 — *Cylindrodontidae*, Атамбазчик. Радиоспектрометр ESR 70/DX.

ной конфигурации атомов, слагающих ион-радикал, а также о позиции ион-радикала в объеме кристалла (или в приповерхностном слое). Значения ширины линии дают информацию о степени упорядочения ближайшего окружения радикала: разупорядочение, как правило, сопровождается уширением линий. В табл. 2.3 представлены три перечисленные характеристики ион-радикалов — значения эффективных g -факторов экстремумов огибающей, значения ширины на половине высоты ΔH_1 доминирующей линии с g_1 , а также оценочные величины концентраций ион-радикалов. Видно, что в пределах погрешности измерения значения g_1-g_4 -факторов практически совпадают для всех образцов, что указывает на однотипный качественный состав ион-радикалов во всех пробах; концентрации последних

по порядку величины (10^{17} спин/г) также близки во всех образцах. Различия спектров проб проявляются по наличию-отсутствию экстремумов в области g_5-g_7 (последние наиболее явно зарегистрированы только в пробах челюсти *Arvicola terrestris* из горизонтов 1, 11 местонахождения Навес Старик), а также по соотношению интенсивностей трех основных линий (I_{1-3}) и четвертой более второстепенной I_4 в области g_4 (рис. 2.3, табл. 2.3). Отмечено, что доля последней весьма значительно различается для разных проб (рис. 2.3): линия хорошо проявляется для образцов из челюсти *Arvicola terrestris* из местонаждений Грота Филин и Навес Старик, при этом она практически отсутствует в пробах *Dicrostonyx torquatus* (Дыроватый Камень), *Dicrostonyx gulielmi* (Жилище Сокола), *Arvicolineae* (Скородум) и

Таблица 2.3. Параметры спектров ЭПР и концентрации ион-радикалов (C) в костных остатках

Местонахождение, образец	Параметры спектра – g -фактор, интенсивность и ширина линии								C, 10^{17} спин/г
	g_1 , I_1	g_2 , I_2 ^{*)}	g_3 , I_3	g_4 , I_4	g_5 , I_5	g_6 , I_6	g_7 , I_7	ΔH_1 , Э	
Челюсти, венечные отростки									
Грот Филин, н.ч.3, <i>Arvicola terrestris</i> ,	2,0043 1,0	2,0018 0,65	1,9984 0,67	2,0078 0,28	- 0	- 0	- 0	3,4	3,58
Навес Старик, Гор.1, н.ч.1, <i>Arvicola terrestris</i>	2,0045 1,0	2,0022 0,78	1,9982 0,62	2,0075 0,31	2,0150 0,15	1,9951 0,21	- 0	2,7	4,64
Навес Старик, Гор.11, н.ч.2, <i>Arvicola terrestris</i>	2,0043 1,0	2,0021 1,12	1,9979 0,84	2,0072 0,38	- 0	1,9950 0,64	2,0117 0,53	2,5	3,13
Дыроватый Камень, р. Чусовая, н.ч.2, <i>Dicrostonyx torquatus</i>	2,0041 1,0	2,0016 0,60	1,9984 0,68	2,0079 0,19	- 0	- 0	- 0	3,6	3,67
Резцы									
Грот Филин, нч3, <i>Arvicola terrestris</i>	2,0041 1,0	2,0018 0,52	1,9983 0,52	2,0074 0,21	- 0	- 0	- 0	2,3	2,01
Навес Старик, Гор.1, <i>Arvicola terrestris</i>	2,0038 1,0	2,0017 0,59	1,9979 0,61	- 0	- 0	- 0	2,0126 ~0,03	2,98	
Навес Старик, Гор.11, <i>Arvicola terrestris</i>	2,0041 1,0	2,0019 0,70	1,9982 0,83	- 0	- 0	- 0	2,0125 0,32	2,74	
Дыроватый Камень, р. Чусовая, н.ч.2 <i>Dicrostonyx torquatus</i>	2,0038 1,0	2,0015 0,45	1,9980 0,48	2,0083 0,05	- 0	- 0	- 0	2,9	9,21
Жилище Сокола, <i>Dicrostonyx gulielmi</i>	2,0037 1,0	2,0008 0,46	1,9978 0,58	- 0	- 0	- 0	2,0114 ~0,03	3,45	
Скородум, <i>Arvicolineae</i>	2,0039 1,0	2,0011 0,48	1,9981 0,61	- 0	- 0	- 0	- 0	3,6	1,83
Атамбазчинк, <i>Cylindrodontidae</i>	2,0036 1,0	2,0005 0,46	1,9977 0,61	- 0	- 0	- 0	- 0	3,69	

Примечание: *) интенсивности линий I_{2-7} приведены относительно основной линии I_1 . Экспериментальные данные получены на радиоспектрометре ESR 70/DX.

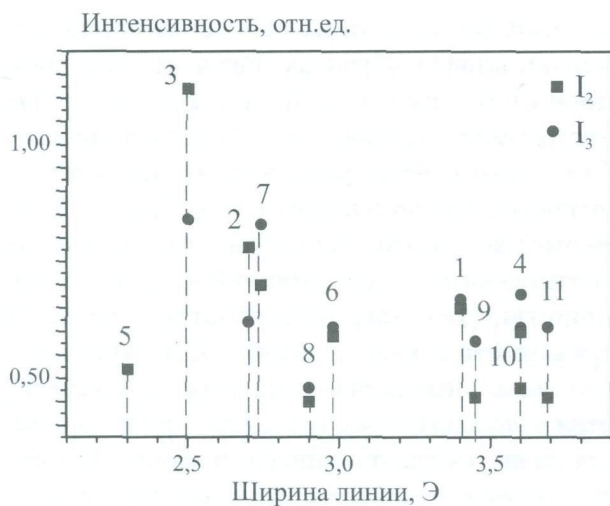


Рис. 2.4. Вариации относительных интенсивностей основных линий I_2 и I_3 сигнала ЭПР и ширины линии I_1 в венечных отростках нижних челюстей (1–4) и резцах (5–11) после их лабораторного облучения электронами. 1, 5 — *Arvicola terrestris*, Грот Филин; 2, 6 — *Arvicola terrestris*, Навес Старик, гор.1; 3, 7 — *Arvicola terrestris*, Навес Старик, гор.11; 4, 8 — *Dicrostonyx torquatus*, Дыроватый Камень, р. Чусовая; 9 — *Dicrostonyx gulielmi*, Жилище Сокола; 10 — *Arvicolineae*, Скородум; 11 — *Cylindrodontidae*, Атамбазчинк.

Cylindrodontidae (Атамбазчинк), соответствующих более древним захоронениям.

На рис. 2.4 приведены вариации для исследованной выборки проб интенсивностей основных линий I_2 и I_3 , нормированных на интенсивность I_1 , в зависимости от ширины основной линии I_1 (оггибающей спектра ΔH_1 в области g -фактора $g_1 = 2,004$). Видно, что в спектрах современных образцов — венечного отростка и резца *Arvicola terrestris*, Грот Филин — интенсивности I_2 и I_3 равны; в голоценовых пробах венечных отростков *Arvicola terrestris*, Навес Старик, гор.1 и гор.11 преобладает линия I_2 , во всех остальных образцах преобладает линия I_3 , причем наиболее отчетливо это выражено в образцах наиболее древних захоронений — резцах *Dicrostonyx gulielmi*, Жилище Сокола, *Arvicolineae*, Скородум и *Cylindrodontidae*, Атамбазчинк. Из рис. 2.3 видно, что в пробах, имеющих более широкий набор ион-радикалов (в челюстях *Arvicola terrestris*, Навес Старик, гор. 1 и 11), оггибающая сигнала в области g_1 является более узкой ($\Delta H_1 = 2,3$ – $2,7$ Э), чем в пробах, для которых характерно присутствие сигналов только в области g_1 – g_4 (в этом случае $\Delta H_1 = 3,4$ – $3,6$ Э).

Можно предположить, что определенное влияние на уширение спектров оказывает изменение степени кристалличности и совершенства структуры биогенных апатитов кости при вторичной минерализации (карбонатизации) и гидратации остатков; при этом нельзя исключить, что различия спектров обусловлены различным способом вхождения карбонат-ионов в структуру гидроксиапатита костных остатков. Более однозначный вывод может быть сделан после анализа моделей радиационных ион-радикалов.

2.3.2. Модели радиационных ион-радикалов

Физическая интерпретация полученных ЭПР-спектров костных остатков (построение структурных моделей ион-радикалов, оценка степени упорядочения их ближайшего окружения) является сложной задачей в связи с тем, что объекты исследования представляют собой поликристаллические органо-минеральные агрегаты, дефектная структура которых зависит от большого числа генетических факторов — условий захоронения: температурного режима, влажности, минерального состава воды и т.п. В первом приближении спектры могут быть интерпретированы по аналогии с известными данными по ЭПР биогенных апатитов облученной зубной ткани (дентина и эмаль) современного человека. Характеристики восьми разновидностей карбонатных ион-радикалов, полученные авторами работы (Гилинская и др., 2001) путем параметризации экспериментальных спектров природных апатитов различного генезиса, приведены в табл. 2.1. Соотношение между ион-радикалами двух основных типов — объемными, структурными (CO_3^{3-} и CO_3^- в позициях PO_4^{3-} или OH^- , F^- , Cl^-) и поверхностными (CO_2^- и CO_3^-) может варьировать в широких пределах в зависимости от типа апатитов; предполагается, что в биогенных образцах доминирует сигнал от CO_2^- радикалов. Несмотря на большое число публикаций по данной проблеме, структурные модели карбонатных ион-радикалов, а также интерпретация их спектров в органо-минеральных костных и зубных агрегатах остается дискуссионной и до настоящего времени, при-

чем одним из наиболее спорных моментов остается вопрос об отнесении аксиально-симметричного сигнала, доминирующего в спектрах большинства апатитов, к CO_3^{3-} или CO_2^- ион-радикалам, что связано с близостью значений их g -факторов.

Нами предпринята попытка аппроксимации экспериментальных спектров облученных ископаемых костных остатков суперпозицией рассчитанных (с использованием программного пакета Easyspin) сигналов от указанных восьми карбонатных ион-радикалов; при этом ширина индивидуальных линий принималась равной среднему значению из приведенного в табл. 2.1 диапазона ΔH . Огибающие суммарного сигнала приведены на рис. 2.5 для нескольких частных случаев, в частности при доминировании вклада орторомбических радикалов CO_2^- (кривая 1) и CO_3^{3-} (кривая 2); здесь же показаны модельные индивидуальные спектры (кривые 3–10). Видно, что потенциальное разнообразие карбонатных ион-радикалов позволяет интерпретировать все наблюдаемые особенности формы огибающей экспериментальных спектров и их вариации от образца к образцу. В частности, в рамках используемой модели можно полагать, что в спектрах проб *Arvicola terrestris*, местонахождение Навес Старик, значителен вклад структурных орторомбических CO_3^{3-} радикалов (интенсивные линии в области g_1 – g_3 -факторов); максимум (перегиб) на спектре в области g_6 обусловлен высокополевой компонентой орторомбических поверхностных CO_2^- радикалов, а максимумы в области g_4 , g_5 , g_7 связаны с присутствием различных типов CO_3^{3-} радикалов. Для плейстоценовых проб *Dicrostonyx torquatus* (Дыроватый Камень, р. Чусовая), а также проб более древних *Dicrostonyx gulielmi* (Жилище Сокола), *Arvicolinae* (Скородум), *Cylindrodontidae* (Атамбазчинк) экспериментальные спектры могут быть интерпретированы как преимущественно связанные с поверхностными CO_2^- радикалами с участием CO_3^{3-} центров, а вклад CO_3^{3-} радикалов пренебрежимо мал. Заметим, что, поскольку численные подгонки модельного спектра к экспериментальному варьированием индивидуальных вкладов носят достаточно ограниченный и субъективный характер, мы ограничились качественным анализом спектров. Ограниченность

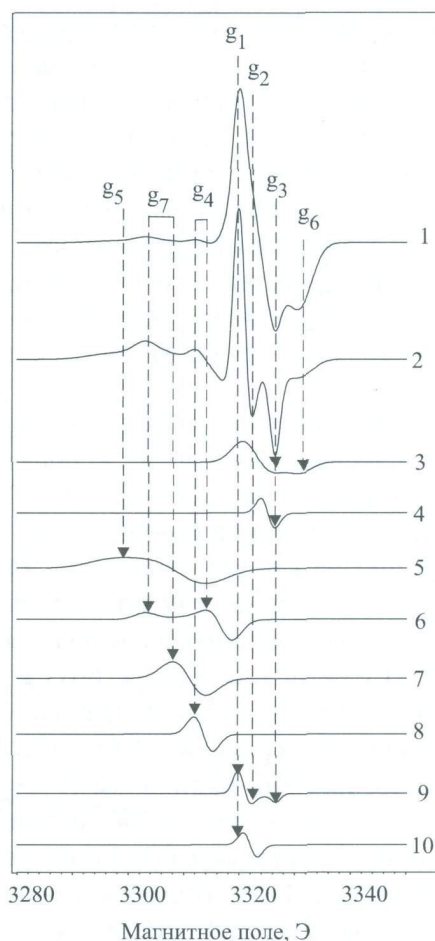


Рис. 2.5. Рассчитанные суперпозиционные (1, 2) и индивидуальные (3–10) спектры ЭПР различных карбонатных ион-радикалов в биогенных апатитах. 1, 2 – расчет для случая преобладающего вклада орторомбического радикала CO_2^- и сопоставимых вкладов от восьми различных карбонатных ион-радикалов; 3 – орторомбический поверхностный радикал CO_2^- I типа; 4 – изотропный поверхностный (объемный?) радикал CO_2^- II типа; 5 – орторомбический, поверхностный радикал CO_3^{3-} III типа; 6 – орторомбический объемный радикал CO_3^{3-} IV типа; 7 – изотропный поверхностный радикал CO_3^{3-} V типа; 8 – изотропный объемный радикал CO_3^{3-} VI типа; 9 – орторомбический объемный радикал CO_3^{3-} VII типа; 10 – изотропный объемный радикал CO_3^{3-} VIII типа. Стрелки – качественное соответствие экстремумов огибающей суперпозиционных спектров и вызывающих их индивидуальных компонент; параметры ион-радикалов согласно табл. 2.1.

модельных расчетов вызвана следующим: во-первых, они основаны на постулированных определенных соответствиях типов центров и их параметров, которые, строго говоря, не являются однозначными; во-вторых, в данном

подходе не учитывается вклад радиационных «органических» ион-радикалов ($R_{\text{рад}}$ -центров), поскольку их точные характеристики в литературе не описаны, и, кроме того, в ископаемых костных остатках они могут не совпадать с таковыми в зубной ткани современного человека. Все это сохраняет неоднозначность интерпретации спектров, тем не менее, представляется, что некоторые качественные выводы по спектрам облученных остатков сделать все-таки возможно.

Без сомнения, присутствующие в спектрах всех проб экстремумы с g_1, g_2, g_3 образованы суперпозицией радикалов CO_2^- и CO_3^{3-} (I, II, VII, VIII-типов); линия (перегиб) с g_4 может быть приписана как ион-радикалу CO_3^- (тип IV и VI), так и органическим ион-радикалам $R_{\text{рад}}$ или их суперпозиции (последнее предпочтительнее); слабая линия (перегиб) с g_6 также может соответствовать как вкладу высокополевой компоненты радикала CO_2^- (тип I), так и органическим ион-радикалам $R_{\text{рад}}$ или их суперпозиции; аналогично, слабые линии (перегибы) с g_5, g_7 могут быть приписаны ион-радикалу CO_3^- (III, IV, V-типов) и/или органическим ион-радикалам $R_{\text{рад}}$. Различное соотношение радиационных карбонатных ион-радикалов и органических $R_{\text{рад}}$ -центров в облученных костных остатках является следствием как различного содержания в пробах парамагнитных предцентров — карбонат-ионов CO_3^{2-} , так и различной эффективности радиационного разрушения материала — создания ион-радикалов при фиксированной дозе облучения. Можно предполагать, что особенностью современных остатков является доминирование объемных (структурных) карбонатных ион-радикалов CO_3^{3-} ; в более древних пробах может быть более значительным вклад поверхностных ион-радикалов CO_2^- . При этом у каждой из проб остаются некие индивидуальные особенности, обусловленные спецификой химического обмена неорганических компонент с осадочной средой и деградации органических; так, в частности, в пробах *Arvicola terrestris*, Навес Старик в силу невыясненных причин ярко проявляются карбонатные ион-радикалы дырочной природы поверхностного и объемного типа и/или органические ион-радикалы $R_{\text{рад}}$. Определенно установлено, что с ростом возраста костных остатков суперпозиционный вклад последних существенно уменьшается.

2.3.3. Анализ ЭПР-спектров ископаемых костных остатков после их лабораторного отжига: термохимические ион-радикалы

Представляется перспективным использование метода ЭПР для изучения органического вещества ископаемых костных и зубных остатков — установления его природы и оценки степени преобразованности материала, в частности, при фоссиллизации в различных условиях. С этой целью нами изучены парамагнитные свойства костных остатков — диастемальных фрагментов нижних челюстей разных видов грызунов из местонахождений различного возраста в процессе лабораторных отжигов проб на воздухе при температурах от 100 до 700 °С. Заметим, что этот отжиг не вызывает образования ион-радикалов в неорганической компоненте остатков, а преобразует только органическую составляющую; заметим, что согласно полученным нами термогравиметрическим данным (рис. 2.6) в интервале температур от 200 до 400 °С происходит испарение структурной (связанной) молекулярной воды и сгорание низкомолекулярных органических веществ, представленных неколлагеновыми белками с малой молекулярной массой (альбумин и др.), в интервале температур от 400 до 600 °С сгорание высокомолекулярных органических соединений (коллагена и др.) (Смирнов и др., 2009).

В исходных пробах парамагнитного поглощения (сигналов ЭПР от радикалов $R_{\text{тх}}$) обнаружено, что свидетельствует о том, что деградация органической составляющей остатков при фоссиллизации не сопровождается разрывом связей в молекулах с формированием стабильных нескомпенсированных зарядов на фрагментах молекул (ион-радикалов) и появлением парамагнитных свойств у материала. Напротив, после лабораторного отжига костных остатков при 200–236 °С во всех пробах фиксируется высокоинтенсивный сигнал ЭПР достаточно простой дисперсионной формы со значением g -фактора 2,005–2,006. Ранее не сообщалось о наблюдении подобного сигнала в ископаемых костных остатках четвертичного периода, отожженных в лабораторных условиях. Интенсивность сигнала на начальном этапе отжига возрастает, а затем уменьшается; после отжига при температурах выше 735 °С во всех

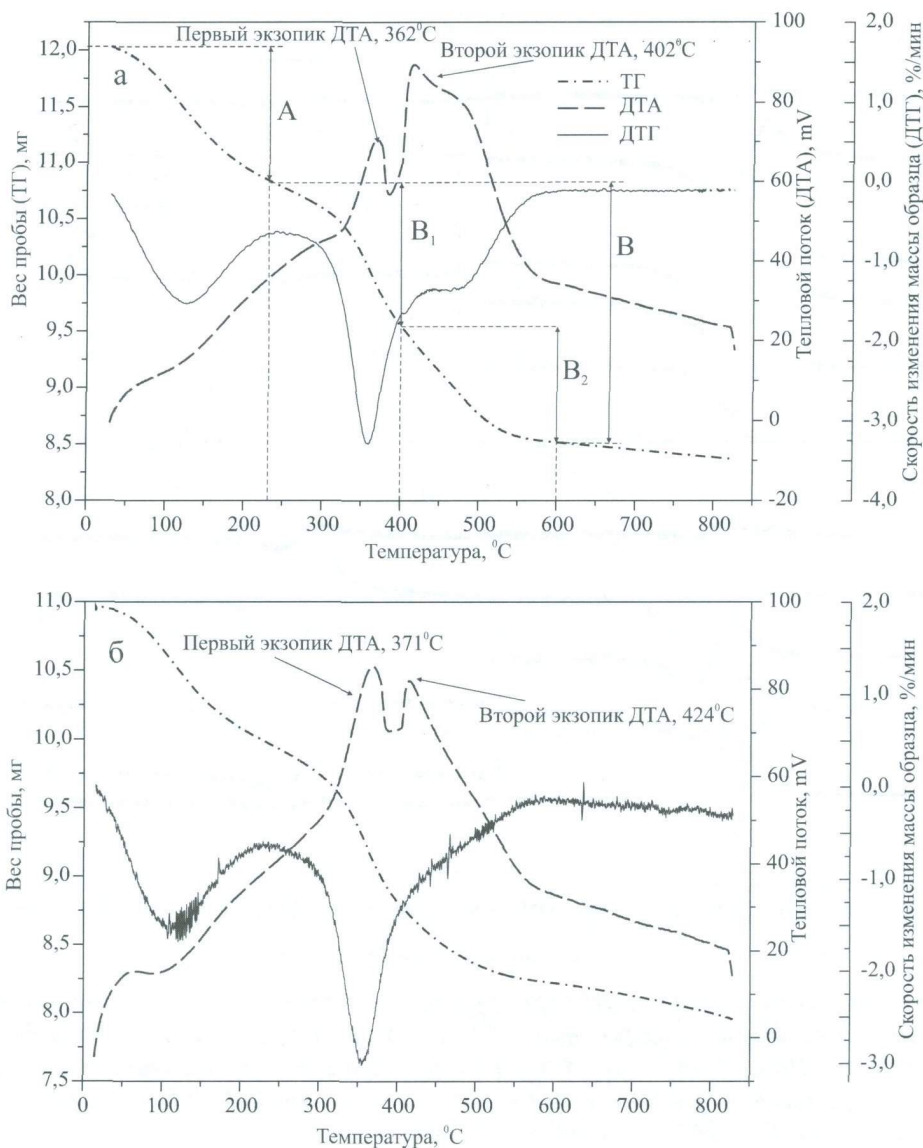


Рис. 2.6. Типичные дериватограммы фрагментов нижних челюстей *Arvicola terrestris*: а — местонахождение Кыбла 2, гор.1, б — Навес Старик, гор. 18.

пробах сигнал исчезает (спектры ЭПР для четырех типичных образцов после их отжига при разных температурах представлены на рис. 2.7). Сопоставление с дериватограммами тех же костных фрагментов (рис. 2.6) показывает, что динамика температурного изменения их спектров ЭПР во многом повторяет кривые сгорания органической составляющей кости, но при этом она достаточно индивидуальна для каждой из проб как по диапазону температур, при которых достигается максимум сигнала ЭПР, так и по величине максимума.

Для изучения свойств и природы ион-радикала $R_{\text{тх}}$ нами проанализирована форма его линии методом линейных анаморфоз (Тихомирова, Воеводский, 1959); установлено, что она близка к лоренцевой (рис. 2.8). Известно,

что лоренцева форма линии указывает на объемное (трехмерное) распределение радикалов, связанных между собой посредством обменных взаимодействий. Установлено также, что в процессе отжига происходит некоторое изменение формы линии ион-радикала, отражающее изменения его электронных и структурных параметров.

Сигнал ЭПР с близкими значениями g -фактора и ширины линии ранее наблюдался нами как в некоторых исходных, так и в подавляющем большинстве термообработанных (отожженных) строматолитсодержащих карбонатов рифейского возраста, содержащих рассеянное органическое вещество (Вотяков и др., 2007). В литературе подобные сигналы описаны и для проб микрокристаллического

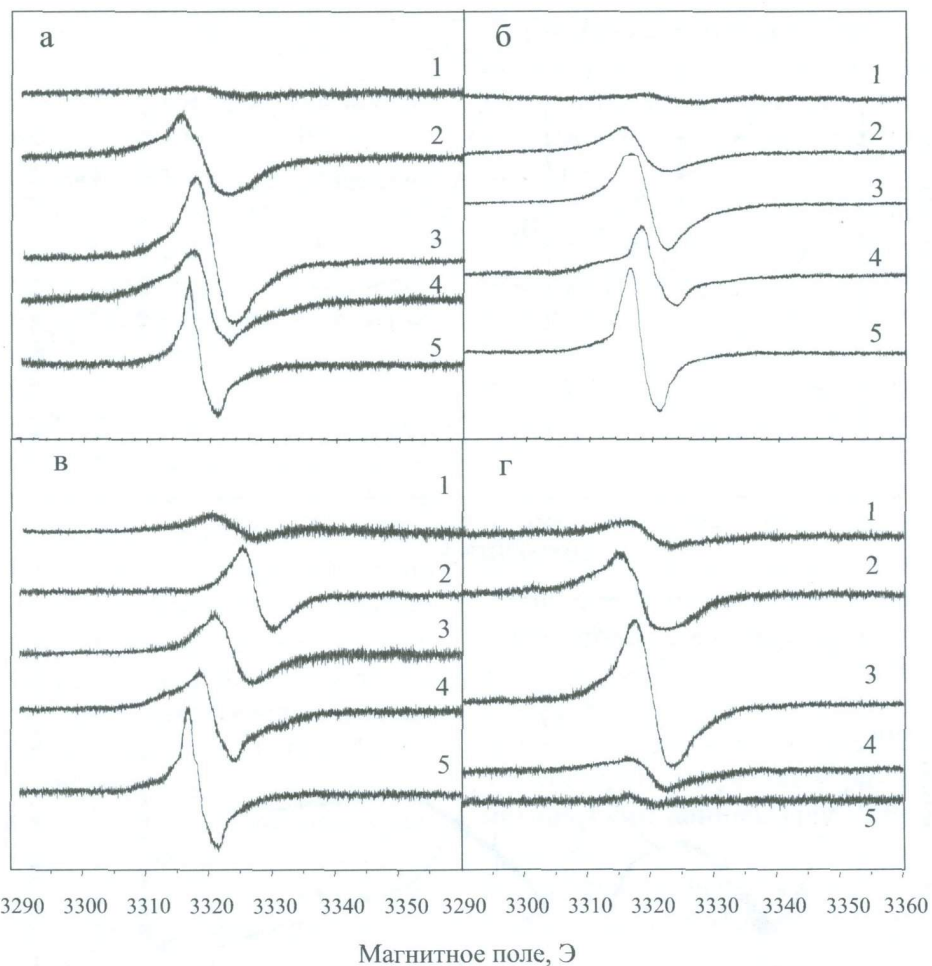


Рис. 2.7. Динамика изменения спектров ЭПР проб диастем (а-г) после их лабораторного отжига на воздухе при различных температурах (кривые 1–5). А – *Arvicola terrestris*, Грот Филин, н.ч.3; б, в – *Arvicola terrestris*, Навес Старик, гор.1, н.ч.1 и гор.11, н.ч.2; г – *Dicrostonyx torquatus*, Дыроватый Камень, р. Чусовая, н.ч.2. Спектр 1 – после отжига при 200–236, 2 – при 300–330, 3 – при 400–430, 4 – при 496–533, 5 – при 600–645 °С.

кварца, содержащего древние (45–3 500 млн. лет) микрофоссилии (Gouvier, 2004), а также для керогенов, шунгитов и углей (см. например, (Conard, 1984; Dickneider, 1997)), т.е. для природных объектов, содержащих в своем составе органическое вещество — как концентрированное, так и рассеянное, в том числе и в малых количествах. В большинстве работ данный сигнал интерпретирован как парамагнитный радикал, связанный с органическими макромолекулами, например, как радикал π -типа в нерастворимой органической матрице керогенов (Conard, 1984). По аналогии с цитированными работами наблюдаемый нами сигнал в отожженных ископаемых костных остатках соотносен нами с поглощением ион-радикалов $R_{\text{тх}}$, связанных с органической составляющей. Можно пред-

полагать, что появление и последующее исчезновение сигнала в процессе отжига обусловлены некими термоактивированными преобразованиями органической составляющей образцов, причем характерным свойством ион-радикала $R_{\text{тх}}$ является закономерное изменение его параметров в процессе отжига — некоторое уменьшение величины g -фактора, сужение линии (уменьшение ее ширины) и изменение его концентрации (рис. 2.9). Заметим, что все отмеченные процессы в диапазоне 100–700 °С идут на фоне уменьшения массы костной ткани в процессе ее отжига вследствие выгорания органических веществ, представленных коллагеном и неколлагеновыми белками с малой молекулярной массой, а также потери адсорбционной и структурной воды (рис. 2.9 г).

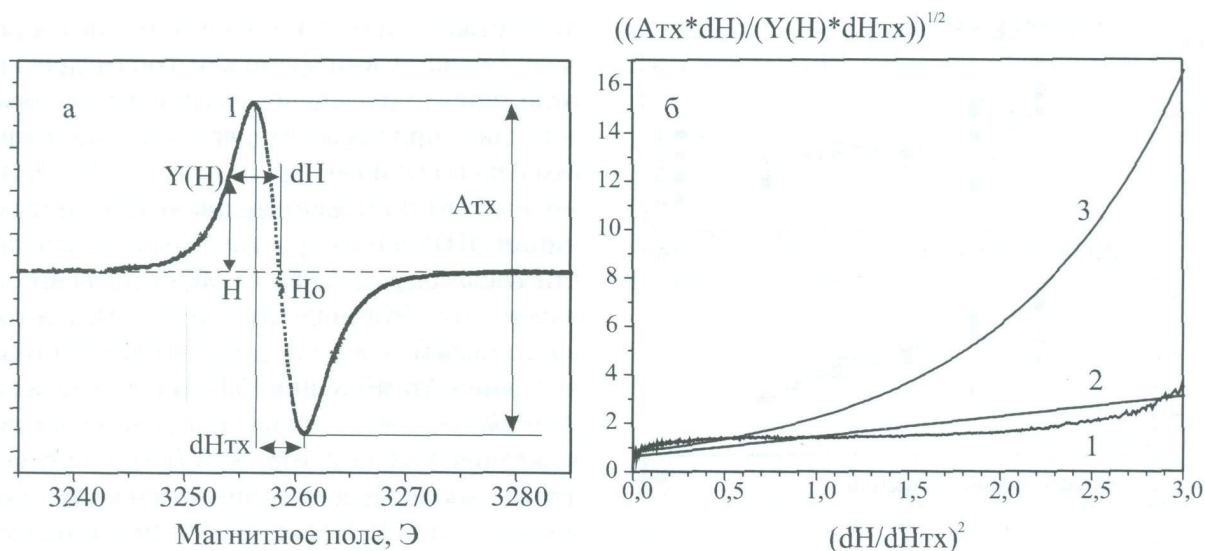


Рис. 2.8. Экспериментальный спектр термохимического ион-радикала R_{mx} в образце диастемальной части нижней челюсти *Arvicola terrestris*, Грот Филин, н.ч.3, отожженном при температуре 400 °С (а и б, кривая 1), и результаты анализа формы его линии методом линейных анаморфоз (б, кривые 2–3 – модельные линии лоренцевой и гауссовой формы). A_{tx} и dH_{tx} – амплитуда и ширина сигнала, $Y(H)$ – текущее значение интенсивности сигнала при значения поля H , $dH=H-H_0$, где H_0 – положение центра линии.

Таблица 2.4. Параметры спектров ЭПР и концентрации термохимических ион-радикалов в костных остатках (фрагментах диастемальной части челюсти), индуцированных лабораторным отжигом при температурах 100–700 °С

Местонахождение, образец	Концентрация C (10^{16} спин/г), ширина линии ΔH (Э) после отжига при T , °С							C_{600}/C_{400}
	115	220	315	415	515	620	720	
Грот У илин, н.ч.3, <i>Arvicola terrestris</i> , образец 1	0	0,773 8,3	6,06 7,5	8,98 6,2	3,85 5,9	3,91 4,52	0	0,43
Грот У илин, <i>Arvicola terrestris</i> , образец 2	0	4,26 7,2	2,89 5,8	3,51 5,3	1,63 5,4	3,96 4,5	0	1,11
Навес Старик, гор.1, н.ч.1, <i>Arvicola terrestris</i> , образец 1	0	0,519 7,89	4,25 6,92	8,19 5,97	5,56 5,49	7,45 4,64	0	0,91
Навес Старик, гор.1, <i>Arvicola terrestris</i> , образец 2	0	1,24 5,7	1,09 6,6	2,86 5,7	2,09 5,3	1,17 4,2	0	0,42
Ккбла 2, гор. 5, почвенное захоронение, <i>Microtus sp.</i>	0	8,31 6,7	4,34 6,3	2,05 5,3	2,64 5,6	0	0	0
Навес Старик, гор.11, н.ч.2, <i>Arvicola terrestris</i>	0	1,04 6,72	3,42 4,96	5,13 5,95	5,40 5,65	5,84 4,44	0	1,11
Навес Старик, гор. 18, <i>Arvicola terrestris</i> ,	0	0	1,90 7,9	13,4 6,0	5,83 5,8	3,78 4,5	0	0,29
Дкроваткй Камень, р. Чусовая, <i>Dicrostonyx torquatus</i> , н.ч.2, образец 1	0	1,36 5,81	7,43 7,17	13 6,15	1,89 6,04	1,11 4,47	0	0,08
Дкроваткй Камень, р. Чусовая, <i>Dicrostonyx torquatus</i> , образец 2	0	0	6,38 7,0	1,91 5,7	1,11 5,4	0	0	0
Жилище Сокола, <i>Dicrostonyx gulielmi</i>	0	1,61 5,5	8,81 7,2	15,2 6,2	22,1 6,0	1,29 4,5	0	0,08
Атамбазчинк, <i>Cylindrodontidae</i>	2,97 5,6	8,32 9,3	3,91 6,8	4,97 6,4	3,9 6,1	0	0	0

Примечание. Экспериментальные данные получены на радиоспектрометре ESR 70/DX.



Рис. 2.9. Типичные зависимости значений g -фактора (а), ширины линии ЭПР (б), абсолютной концентрации ион-радикалов $R_{\text{тх}}$ (в) и относительной массы M/M_0 (г) образцов диастем из местонахождений различного возраста от температуры их лабораторного отжига. Кривые 1, 3 – *Arvicola terrestris*, Навес Старик, гор. 1, н.ч. 1 и гор. 11, н.ч. 2; 2 – *Arvicola terrestris*, Грот Филин, н.ч. 3; 4 – *Dicrostonyx torquatus*, Дыроватый Камень, р. Чусовая, н.ч. 2. M_0 – исходная масса проб.

Некоторое снижение величины g -фактора ион-радикала $R_{\text{тх}}$ от $(2,0055-2,0059) \pm 0,0005$ до $2,0052 \pm 0,0005$ происходит после отжига при температурах до 400°C ; при последующем отжиге величина g -фактора стабилизируется. Ширина линии сигнала от $R_{\text{тх}}$ в процессе отжига существенно изменяется – от $5,8-8,3$ Э в момент появления сигнала после отжига при температурах порядка 200°C до $4,4-4,6$ Э в момент его исчезновения после отжига при температурах порядка 600°C . Установлено, что в современных образцах, а также в образцах из молодых захоронений сигнал от ион-радикала $R_{\text{тх}}$ более широкий: на начальных ста-

диях отжига проб ширина его линии составляет $7,8-8,3$ Э, в то время как в более древних отложениях – голоценовых и плейстоценовых – ширина при тех же температурах отжига несколько ниже и варьирует от $6,7$ до $5,8$ Э. Заметим, что пониженные значения ширины линии ЭПР зафиксированы нами и для челюсти *Dicrostonyx gulielmi* из более древнего захоронения в Жилище Сокола ($5,8$ Э), для костного фрагмента из олигоценового местонахождения Атамбазчинк ($5,6$ Э) и для челюсти *Arvicola terrestris* из почвенного слоя местонахождения Кыбла 2, гор. 5 ($6,7$ Э). Отмечено, что в наиболее древних олигоценовых отложениях сигнал ЭПР появляется после отжига уже при температуре порядка 100°C . Важным представляется установленный факт, что после отжига при 600°C образцы теряют свои индивидуальные свойства, и различия по параметру ширины линии сигнала ЭПР исчезают.

Ранее (Binet et al., 2002) было показано, что в породах, содержащих рассеянное органическое вещество и имеющих возраст десятки и сотни млн. лет, сигнал от органического ион-радикала фиксируется без их предварительной термической обработки; ширина линии зависит от возраста пород, уменьшаясь от $7,0$ до $1,4$ Э при увеличении возраста от 54 до $3\,500$ млн. лет; при этом наблюдается уменьшение значения g -фактора с возрастом древнейших отложений от $g=2,0049$ (для образцов с возрастом 54 млн. лет) до $g=2,003 \pm 0,003$ (для образцов с возрастом $3,5$ млрд. лет); этот результат был интерпретирован авторами как отражение снижения концентрации кислорода (отношения O/C) в органической компоненте с увеличением возраста отложений. Наши данные свидетельствуют о том, что аналогичная закономерность проявляется и для ион-радикала $R_{\text{тх}}$ в существенно более молодых ископаемых органоминеральных образованиях – костных тканях, имеющих возраст от нескольких десятков тысяч лет до современности, но предварительно подвергнутых термообработке при температурах до $100-200^\circ\text{C}$. Можно предполагать, что указанная закономерность отражает зависимость свойств парамагнитного радикала от степени деградации (преобразованности) органической компоненты органоминеральных образований. При этом начальную термообработку проб можно рассматривать как некий этап искусственного

«термохимического старения» молодых образцов, необходимый для наблюдения в них ион-радикала $R_{\text{тх}}$. Эффекты сужения линии ион-радикала $R_{\text{тх}}$ и некоторого уменьшения величины g -фактора в процессе отжига может быть проявлением термохимического преобразования органической компоненты образцов в процессе их отжига. Таким образом, ширина линии сигнала ЭПР от ион-радикала $R_{\text{тх}}$, регистрируемого в ископаемых костных остатках после начальной термообработки при 100–200 °С, и значение его g -фактора являются чувствительными характеристиками степени деградации органической составляющей образцов.

Концентрация ион-радикала $R_{\text{тх}}$ зависит от температуры отжига немонотонно, причем эта зависимость достаточно индивидуальна для каждого из образцов из местонахождений различного возраста (рис. 2.10). Для древних ископаемых остатков (*Dicrostonyx torquatus*, Дыроватый Камень, р. Чусовая; *Dicrostonyx gulielmi*, Жилище Сокола; *Cylindrodontidae*, Атамбазчинк) установлена тенденция сдвига максимумов концентрации на температурных зависимостях в область низких и средних температур (200–400 °С), тогда как для современных и голоценовых остатков максимальные концентрации достигаются при более высоких температурах отжига (400–600 °С). Этот результат, по-видимому, свидетельствует о различной степени преобразованности (деструкции, гидролитической деградации) органической компоненты костных остатков разного возраста. Можно предполагать, что для более древних отложений требуется меньшая энергия термической активации как для разрыва связей и перевода органических макромолекул в парамагнитное состояние, так и для разрушения парамагнитных ион-радикалов $R_{\text{тх}}$. В качестве критерия степени преобразованности органической компоненты может быть использовано отношение концентраций C_{600}/C_{400} (см. табл. 2.4) ион-радикалов $R_{\text{тх}}$ в пробах после их отжига при температурах 600 и 400 °С (чем выше параметр C_{600}/C_{400} , тем выше температура деструкции органики; для древних отложений этот параметр, как правило, имеет низкие значения).

На рис. 2.10 вариации параметра C_{600}/C_{400} в исследованных образцах сопоставлены с вариациями значения доли V_2/V высокотемпературной органики, оцененной по данным

термического анализа (Смирнов и др., 2009). Видно, что отношение C_{600}/C_{400} имеет пониженное значение в образцах с малой долей высокотемпературной органики (как правило, в образцах древних захоронений), при этом оно повышено в пробах с повышенным значением доли V_2/V (как правило, в образцах более молодых и современных захоронений). Установ-

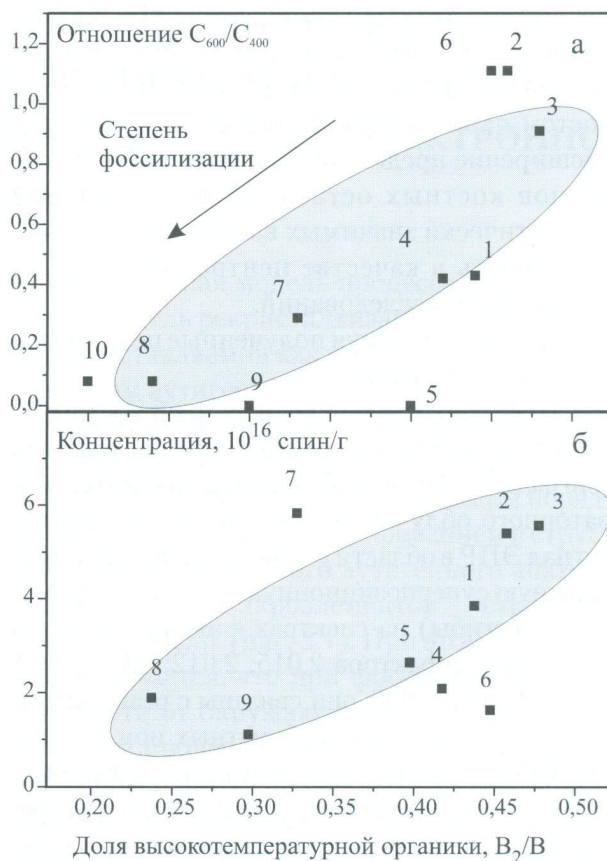


Рис. 2.10. Вариации отношения концентраций C_{600}/C_{400} (а) и абсолютной концентрации термохимического радикала после отжига при температуре 515 °С (б) в зависимости от доли высокотемпературной органики, оцененной по данным термического анализа (Смирнов и др., 2009) в образцах диастемальных фрагментов челюстей мелких млекопитающих: 1 – Грот Филин, н.ч.3, *Arvicola terrestris*, образец 1; 2 – Грот Филин, *Arvicola terrestris*, образец 2; 3 – Навес Старик, гор.1, н.ч.1, *Arvicola terrestris*, образец 1; 4 – Навес Старик, гор.1, *Arvicola terrestris*, образец 2; 5 – Кыбла 2, гор. 5, почвенное захоронение, *Microtus* sp.; 6 – Навес Старик, гор.11, н.ч.2, *Arvicola terrestris*; 7 – Навес Старик, гор. 18, *Arvicola terrestris*; 8 – Дыроватый Камень, р. Чусовая, *Dicrostonyx torquatus*, н.ч.2, образец 1; 9 – Дыроватый Камень, р. Чусовая, *Dicrostonyx torquatus*, образец 2; 10 – Жилище Сокола, *Dicrostonyx gulielmi*.

ленная корреляция позволяет говорить о возможной перспективности использования параметра C_{600}/C_{400} , характеризующего степень преобразованности органической составляющей образца, в качестве характеристики степени фоссилизации ископаемых костных остатков. Заметим, что аналогичная зависимость от доли высокотемпературной органики прослеживается и для значений абсолютных концентраций органического радикала после их отжига при температуре 515°C , оцененных методом ЭПР (рис. 2.10); имеется тенденция роста указанной концентрации с ростом параметра V_2/V . Представляется, что расширение представительности выборки образцов костных остатков, исследования статистически значимых выборок можно рассматривать в качестве центральной задачи дальнейших исследований.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее.

Показано, что у исходных проб костных и зубных остатков парамагнитного поглощения (сигналов ЭПР) не наблюдается; после их лабораторного облучения электронами наводится сигнал ЭПР в области g -фактора 2,00, имеющий сложную суперпозиционную форму; экстремумы (перегибы) на спектрах фиксируются при значениях g -фактора 2,015; 2,012; 2,007; 2,00; 2,004; 2,002 и 1,998; они связаны с разными типами радиационных карбонатных ион-радикалов CO_n^m , а также с ион-радикалом органического происхождения ($R_{\text{рад}}$, $g=2.00$). Рассмотрены модели карбонатных радикалов — CO_2^- (орторомбический, поверхностный), CO_2^- (изотропный, поверхностный-объемный?), CO_3^- (орторомбический, поверхностный), CO_3^- (орторомбический, объемный), CO_3^- (изотропный, поверхностный), CO_3^- (изотропный, объемный), CO_3^{3-} (орторомбический, объемный), CO_3^{3-} (изотропный, объемный). Предположено, что различное соотношение карбонатных радикалов и органического центра $R_{\text{рад}}$ в облученных костных остатках является следствием как различного содержания в пробах непарамагнитных предцентров — карбонатных группировок CO_n , так и различной эффективности радиационно-

го разрушения материала — создания ион-радикалов при фиксированной дозе облучения. Показано, что для молодых и современных остатков типично доминирование объемных (структурных) карбонатных ион-радикалов CO_3^{3-} ; в древних пробах может быть более значительным вклад поверхностных ион-радикалов CO_2^- . При этом у каждой из проб фиксируются достаточно индивидуальные особенности, обусловленные спецификой химического обмена неорганической компоненты с осадочной средой и деградации органической.

Установлено, что после отжига на воздухе в лабораторных условиях в интервале температур $200\text{--}650^\circ\text{C}$ у костных и зубных остатков регистрируется сигнал от парамагнитного центра в области g -фактора 2,00; предположено, что он связан с ион-радикалами $R_{\text{тх}}$, индуцированными термохимическими преобразованиями органической компоненты — ее термодеструкцией; проанализированы параметры формы и ширины линии ион-радикалов $R_{\text{тх}}$; отмечено, что ширина сигнала (регистрируемого в ископаемых костных остатках после начальной термообработки при $100\text{--}200^\circ\text{C}$) является чувствительной характеристикой возраста объектов: с увеличением возраста ширина линии уменьшается. Исследованы температурные эффекты возникновения-разрушения ион-радикалов органического вещества в присутствии кислорода воздуха, который определяет перестройку его химических связей, окисление углеродной матрицы и возникновение-разрушение ион-радикалов $R_{\text{тх}}$. Показано, что имеется тенденция роста термохимической «эффективности» образования ион-радикала $R_{\text{тх}}$ с увеличением возраста ископаемых остатков — в пробах древних захоронений радикал появляется после отжига проб при пониженных температурах. Установлена корреляция отношения концентраций C_{600}/C_{400} в пробах после их отжига при температурах 600 и 400°C с долей высокотемпературной органики, определяемой методом ДТА; показано, что данное соотношение можно использовать в качестве критерия степени преобразованности органической компоненты проб.

Глава 3

ЛОКАЛЬНЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА КОСТНЫХ ОСТАТКОВ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОФЛЮОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА, ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МИКРОАНАЛИЗА

3.1. Общие сведения о микроструктуре костных остатков и ее изменении при фоссилизации

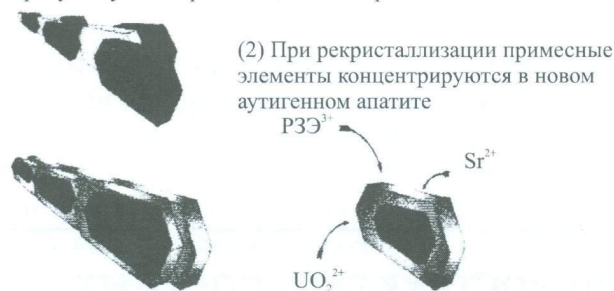
При захоронении костная ткань претерпевает сложный ряд посмертных диагенетических процессов, которые приводят к ее разрушению; тем не менее, довольно часто кости и зубы встречаются в горных породах. Известно, что благодаря исходной высокой пористости костей, неорганические компоненты, входящие в их состав, находятся в состоянии химического обмена с осадочной средой, что вызывает изменение при фоссилизации как их химического состава, так и формы и размера зерен, объема (формы) порового пространства, формирование вторичных минералов. Обширная литература посвящена анализу вопроса о физико-химической и кристаллохимической интерпретации процесса фоссилизации костных тканей (см. подробный обзор (Trueman, Tuross, 2002; Hedges, 2002)). По мнению ряда авторов (Kolodny et al., 1996), первичные микрокристаллы костного апатита в процессе фоссилизации растворяются, а на их месте формируются новые кристаллы аутигенного карбонат-фторапатита, т.е. фоссилизованная костная ткань рассматривается как псевдоморфозы первичного апатита с микросоставом, который практически не связан с первичным биоапатитом, а определяется условиями, при которых проходил процесс фоссилизации. Напротив, в работе (Hubert et al., 1996) пред-

полагается иная модель процесса фоссилизации — модель рекристаллизации костной ткани, представляемой как заполнение новообразованным аутигенным апатитом межкристаллического пространства в костной ткани, его наращивание на первичные микрокристаллы биогенного апатита, имеющего размеры порядка $40 \times 40 \times 10$ нм, с концентрированием в структуре новообразованного аутигенного апатита всех основных микроэлементов — стронция, урана, РЗЭ и др. (рис. 3.1). При этом авторами не исключается, что при фоссилизации в зависимости от окружающих условий возможны также процессы адсорбции микроэлементов на поверхности первичных микрокристаллов биогенного апатита, а также изоморфное вхождение некоторых катионов в структуру биоапатита (типа $TR^{3+} + Na^+ \rightarrow 2Ca^{2+}$). Ставился вопрос (Sillen, LeGeros, 1991) о выделении с использованием специальных схем химического разложения костных тканей микроэлементов, связанных как с первичным биоапатитом, так и с вторичным аутигенным. Однако однозначного ответа на поставленный вопрос о возможности подобного выделения нет и до настоящего времени.

Обзор данных, полученных в рамках микроскопических исследований кальцинированных тканей с использованием оптической, СЭМ, АСМ и других современных видов микроскопии, наиболее полно изложен в работе (Jones, 2001); заметим, что в АСМ методике реализуется не только микро-, но и наноразрешение. Наиболее широко для изучения

(1) Свежая кость:

Кристаллы апатита расположены параллельно коллагеновым волокнам; присутствуют межкристаллическая пористость



(3) Окаменелая кость:

Рост аутигенного апатита вокруг первичных кристаллитов кости; сохраняется первичное направление и зарастают межкристаллические поры

Рис. 3.1. Схематическая модель рекристаллизации кости посредством образования аутигенного апатита (Trueman, Tuross, 2002).

поверхностной структуры костных и зубных тканей используется СЭМ методика; с ее использованием получены данные по морфологии отдельных кристаллов и их ассоциаций — призм на различных стадиях формирования эмали (Elliott, 2002); проанализированы трехмерные СЭМ-изображения структуры кристаллов апатита с коллагеном в костных тканях (Landis et al., 1993); методом СЭМ проведена оценка сохранности структур зубной эмали и дентина ископаемых и современных свиней (Dauphin et al., 2007). В работе (Turner-Walker, Syversen, 2002) предлагается новый способ точной количественной оценки диагенетических изменений ископаемой костной ткани с использованием анализа СЭМ-изображений деминерализованных (темные участки) и гиперминерализованных зон (светлые участки) и зон диагенетической пористости; для измерения параметров авторы вводят понятие «индекса биоэрозии», представляющего собой процентное соотношение подвергшейся бактериальному воздействию костной ткани к исходной неповрежденной.

Просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ) использовалась для определения размеров и формы индивидуальных нанокристаллов костного и зубного апатита и вторичных минералов, а также позволила различить процессы тепловой рекристаллизации и роста кристаллов в растворе, происходящие в ходе диагенеза (Reiche et al., 2002). На электронных

микрофотографиях высокого разрешения выделены разнообразные дефекты кристаллической решетки апатита эмали — винтовые дислокации и др. (Cuisinier et al., 1992).

АСМ методика использовалась для анализа зубных тканей (см. например, (Batina et al., 2004; Jones, 2001)), для оценок размера и формы кристаллов апатита в костных тканях (Erpell et al., 2001), для исследования роста кристаллов и изучения влияния на процесс биоминерализации органического вещества — коллагеновых волокон (Chernoff et al., 1992; Revenko et al., 1994). В работе (Dauphin et al., 2007) метод АСМ использовался для установления диагенетических изменений в структуре ископаемой и современной зубной эмали свиней (рис.3.2); было показано, что эмаль также неустойчива к воздействию диагенетических и тафономических процессов; авторы цитированной работы исследовали как необработанные естественные, так и сколотые поверхности с разрешением порядка нескольких нанометров.

Основная проблема, которая возникает при микроскопических исследованиях кальцинированных тканей, это проблема их корректной пробоподготовки, наилучшего сохранения проб, внесения наименьшего количества повреждений. Анализ этой проблемы посвящена одна из последних публикаций (Fernandez-Jalvo, Monfort, 2008), где с помощью СЭМ исследованы изменения (модификация костной ткани, изменение ее целостности (рис. 3.3), молекулярного и химического состава), возникающие при использовании традиционных методик обработки костных и зубных остатков при их коллегировании — кислотных, щелочных обработок, промывания перекисью водорода, формалином, спиртом, ферментами, водой и др.; предпринято детальное исследование изменения микроструктуры костных тканей в процессе их диагенетических изменений (рис. 3.3); выполнены сопоставления процессов, происходящих в природных и модельных лабораторных условиях. Авторы цитированной работы продемонстрировали, что наилучших результатов, позволяющих избежать разрушения образца и обеспечить корректные наблюдения при электронной микроскопии, можно достичь лишь при исследовании остатков, вообще не подвергшихся лабораторной обработке, т.е. взятых непосредственно из захоронения; при обработке образ-

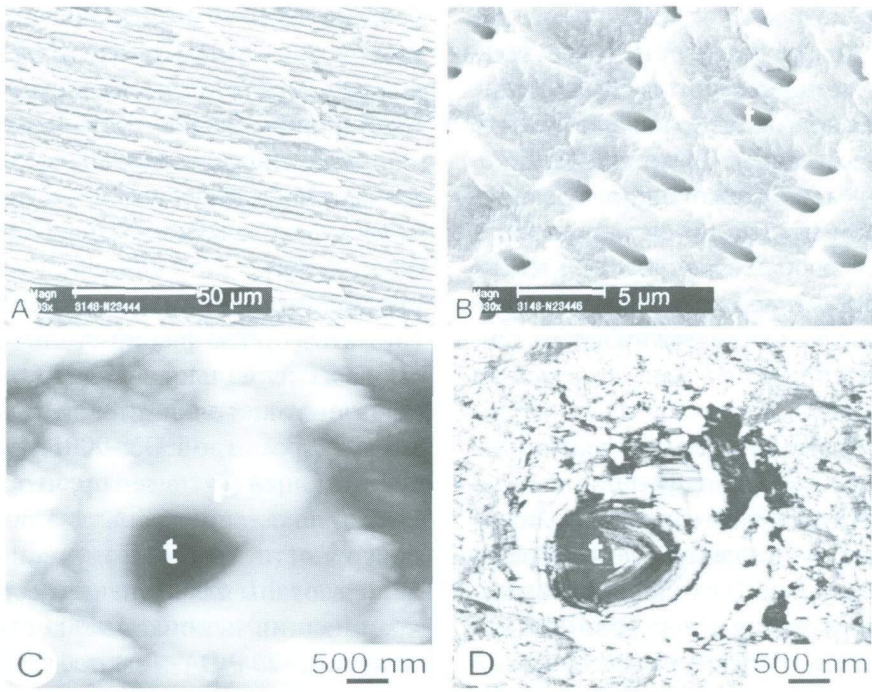


Рис. 3.2. Дентин современной свиньи *Sus scrofa*. А – необработанная естественная поверхность: параллельные и регулярные дентиновые трубочки в дентине (СЭМ). В – необработанный скошенный скол: дентиновые трубочки (t) и перитубулярный дентин (pt) (СЭМ). С – Необработанное сечение: круговое сечение трубочки (t), окруженное перитубулярным дентином (pt) (АСМ). D – АСМ-фазовое изображение этой же трубочки (t), слоистое строение перитубулярного дентина, интертубулярный дентин – неоднородный (Dauphin et al., 2007).

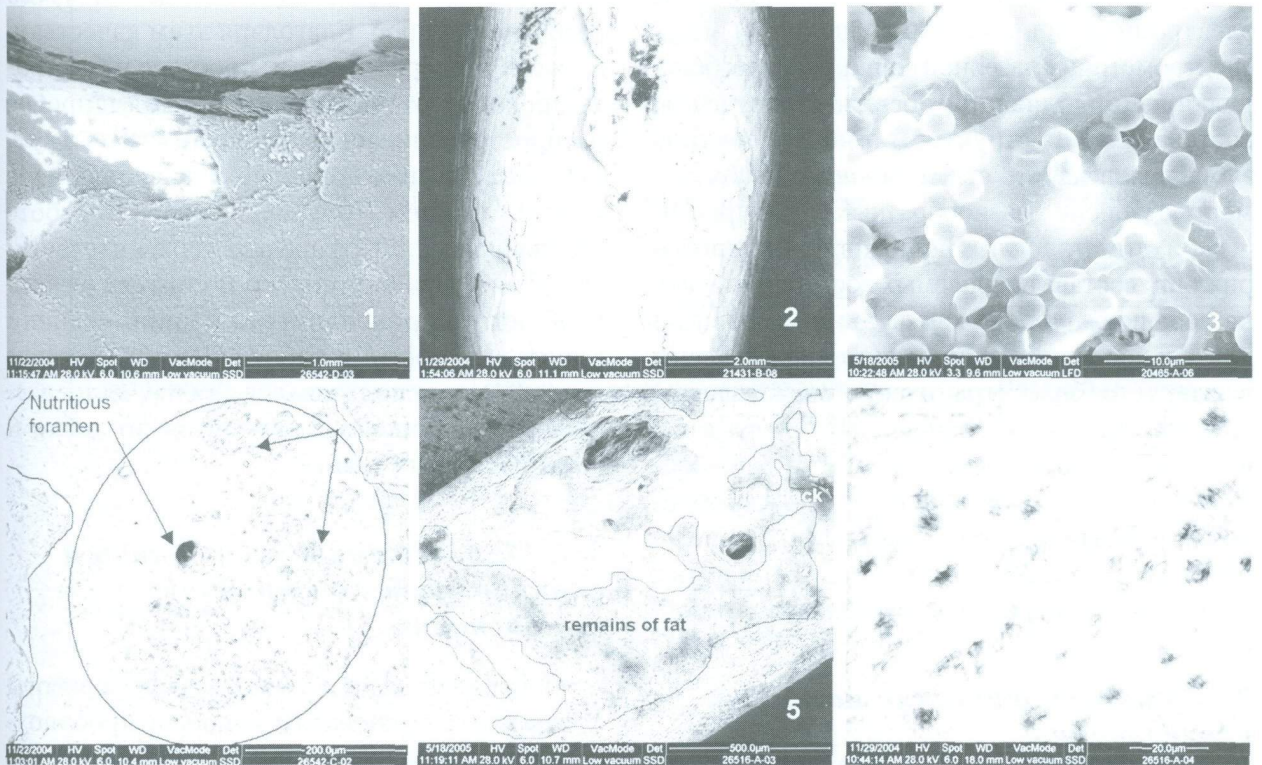


Рис. 3.3. Растровые электронные микрофотографии костных тканей после размачивания в воде: 1 – поверхность кости с темным слоем мягких тканей; 2 – «шелушение» костной ткани при гидратации; 3 – бактерии на кости; 4, 5 – участки кости, разъеденные бактериями (затронутые «бактериальной коррозией»); 6 – деструкция (увеличение пористости) после гидратации (Fernandez-Jalvo, Monfort, 2008).

цов ферментами существует риск повреждения костной ткани в реагенте при его длительной выдержке; только строгое соблюдение процедуры пробоподготовки позволяет почти полностью избавиться от мягких тканей; обработка в КОН также может привести к повреждению ткани остатков при передержке, однако данный способ обеспечивает приемлемые результаты и сохранность ДНК; для окаменелых образцов рекомендуется проклеивание с использованием клеев и адгезивов только на водной основе.

Процессы деградации органической компоненты и химического обмена неорганической компоненты с окружающей средой сильно зависят от химической и гидрологической среды, а также от температуры. Очевидно, что локальные методы исследования (электронно-зондовый микроанализ, сканирующая электронная и АСМ-микроскопия, масс-спектрометрия с лазерной абляцией проб) можно рассматривать как перспективные подходы к изучению локальных изменений костных тканей при фоссилизации. Для решения геоэкологических проблем состав современных костных и зубных тканей из организма человека и животных неоднократно исследовался с использованием электронно-зондового микроанализа и масс-спектрометрии с лазерной абляцией проб; большое число публикаций посвящено изучению состава и микроструктуры эмали и дентина зубов человека, что стимулировано необходимостью решения разнообразных задач практической стоматологии. Напротив, данные по вариациям состава ископаемых костных остатков на локальном уровне как функции условий и длительности их фоссилизации представлены в литературе более ограниченно; настоящая работа частично восполняет данный пробел, в ней исследованы на основе данных электронно-зондового микроанализа, сканирующей электронной и АСМ-микроскопии элементный состав и особенности микроструктуры ископаемых костных остатков из ряда местонахождений.

3.2. Микроскопические методики исследования

В настоящей работе структура поверхности ископаемых костных остатков исследована на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV в специальном низковакуумном

режиме для изучения биологических объектов (совместно с С. П. Главатских, ИГГ УрО РАН), а также на атомном силовом микроскопе N-tegra (совместно с И.В. Быков, г. Зеленоград).

Особенности локального химического состава различных участков костных тканей изучены методом РФА на энергодисперсионном спектрометре EDX-900HS, а также на электронно-зондовом микроанализаторе SX100 (при этом пробы фиксировались в эпоксидной смоле в специальных шашках, последние после шлифования напылялись углеродом). На спектрометре EDX-900HS использовался специальный коллиматор, что позволило добиться локальности анализа порядка 1 мм по поверхности пробы. Полученные результаты использованы для изучения особенностей прокрашивания ископаемых костных остатков. Заметим, что РФА — экспрессный, неразрушающий метод элементного анализа, обладающий высокой точностью и воспроизводимостью результатов; позволяющий качественно и количественно определять элементы от натрия (или от бора на современных приборах) до урана в порошкообразных, твердых и жидких пробах в диапазоне от низких (от 1,0–10 мкг/г) до высоких концентраций (вплоть до 100%) без разбавления проб. Благодаря этим качествам, а также универсальности, простоте и скорости пробоподготовки метод получил широкое распространение на практике. Костные и зубные остатки неоднократно исследовались с использованием РФА; в частности, в работе (Пальчик и др., 2003) проведен сравнительный анализ состава биогенного и синтетического карбонат-гидроксиапатита разной степени кристалличности; в работе (Цимбалстов и др., 2004) он использовался для изучения распределения основных элементов по эмали и дентину зубных тканей.

3.3. Микроструктура по данным сканирующей электронной микроскопии

Основные задачи данного раздела работы — решение методических вопросов пробоподготовки, получение и анализ СЭМ-изображений костных тканей, изучение степени их сохранности при фоссилизации в различных местонахождениях. Исследованы челюстные и пяточные кости разных видов грызунов, как

современные, так и ископаемые, подвергшиеся различным по природе и длительности внешним воздействиям (табл. 3.1). Заметим, что пяточные кости состоят из компактной костной ткани и отличаются целостностью и хорошей сохранностью в отложениях; челюстные кости имеют в своем составе как компактную, так и губчатую ткань, являются видоспецифичными и позволяют точно идентифицировать различные виды грызунов.

Серия нижних челюстей различных видов полевок включала в себя преимущественно современные и голоценовые остатки незначительного возраста из поверхностных отложений; самая древняя челюсть — из местонахождения Дыроватый Камень, р. Чусовая (поздний плейстоцен, около 13 тыс. лет). Исследованные современные образцы представляли местонахождения, внешние условия в которых существенно различались.

На рис. 3.4 – 3.9 представлены СЭМ-изображения серии костных остатков, полученные

на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV.

Челюсть копытного лемминга *Dicrostonyx torquatus*, свежий погадочный сбор с открытой поверхности, п-ов Ямал.

Образец прошел ферментативно-солянокислую обработку в желудке совы; для подобных костных остатков характерна хорошая сохранность благодаря короткому сроку нахождения под воздействием атмосферных факторов и упаковке костных остатков в плотном «чехле» из шерсти животных. Действительно, из СЭМ-изображений, представленных на рис. 3.4 а, б, видно, что образец хорошей сохранности; структура костной поверхности практически не изменена; мягкие ткани практически отсутствуют; помимо крупных питательных отверстий нижней челюсти хорошо видны поры — отверстия Гаверсовых систем диаметром порядка 10 мкм; на снимках, полученных при больших увеличениях (рис. 3.4 б), различима остеонная структура костной ткани.

Таблица 3.1. Ископаемые костные остатки, исследованные на сканирующем электронном микроскопе

№	Местонахождение	Вид*	Кость	Особенности образца	Возраст
1	П-ов Ямал	DT	Н.ч.	Свежие погадки полярных сов	Современность
2	Дыроватый Камень, р. Чусовая	DT	Н.ч.	Отложения, суглинок	Конец позднего плейстоцена, 13 тыс. лет
3	Окрестности биостанции УрГУ, г. Двуреченск	MA	Н.ч.	Помет лисицы	Современность
4	П.п. Оленьи Ручьи, долина р. Серги	MA	Н.ч.	Кость после вываривания	Современность
5	Грот Филин	AT	Н.ч.	Поверхность отложений	Поздний голоцен
6	Грот Филин	MA	Н.ч.	Поверхность отложений	Поздний голоцен
7	Кыбла 2, гор. 4	MSP	Н.ч.	Почвенный горизонт	Поздний голоцен
8	Идрисовская пещера, гор.8	AT	П.к.	Отложения, кость темной окраски	Поздний плейстоцен, 21-36 тыс. лет
9	Идрисовская пещера, гор.8	AT	П.к.	Отложения, кость светлой окраски	Поздний плейстоцен, 21-36 тыс. лет
10	Навес Старик, гор. 1, НСТ1	AT	П.к.	Отложения, супесь	Поздний голоцен
11	Навес Старик, гор. 19, НСТ19	AT	П.к.	Отложения, суглинистая супесь	Конец плейстоцена – начало голоцена
12	Жилище Сокола, гор. 30-45	Arvicolinae	П.к.	Отложения, суглинок	Плейстоцен, около 40 тыс. лет

Примечание. *DT – *Dicrostonyx torquatus*, MA – *Microtus arvalis*, AT – *Arvicola terrestris*, MSP – *Microtus sp.*

Челюсть обыкновенной полевки *Microtus arvalis*, помет лисицы, окрестности биостанции УрГУ, г. Дзуреченск. Образец прошел ферментативно-солянокислую обработку в желудке и кишечнике лисицы. На СЭМ-изображениях видно (рис. 3.4 в, г), что кроме переваривания под действием соля-

ной кислоты и пищеварительных ферментов челюсть подверглась бактериальному воздействию в процессе гниения помета: на изображении поверхности кости, полученном при 60-кратном увеличении, достаточно плохо различимы отверстия Гаверсовых систем; поверхность кости негладкая; при больших увели-

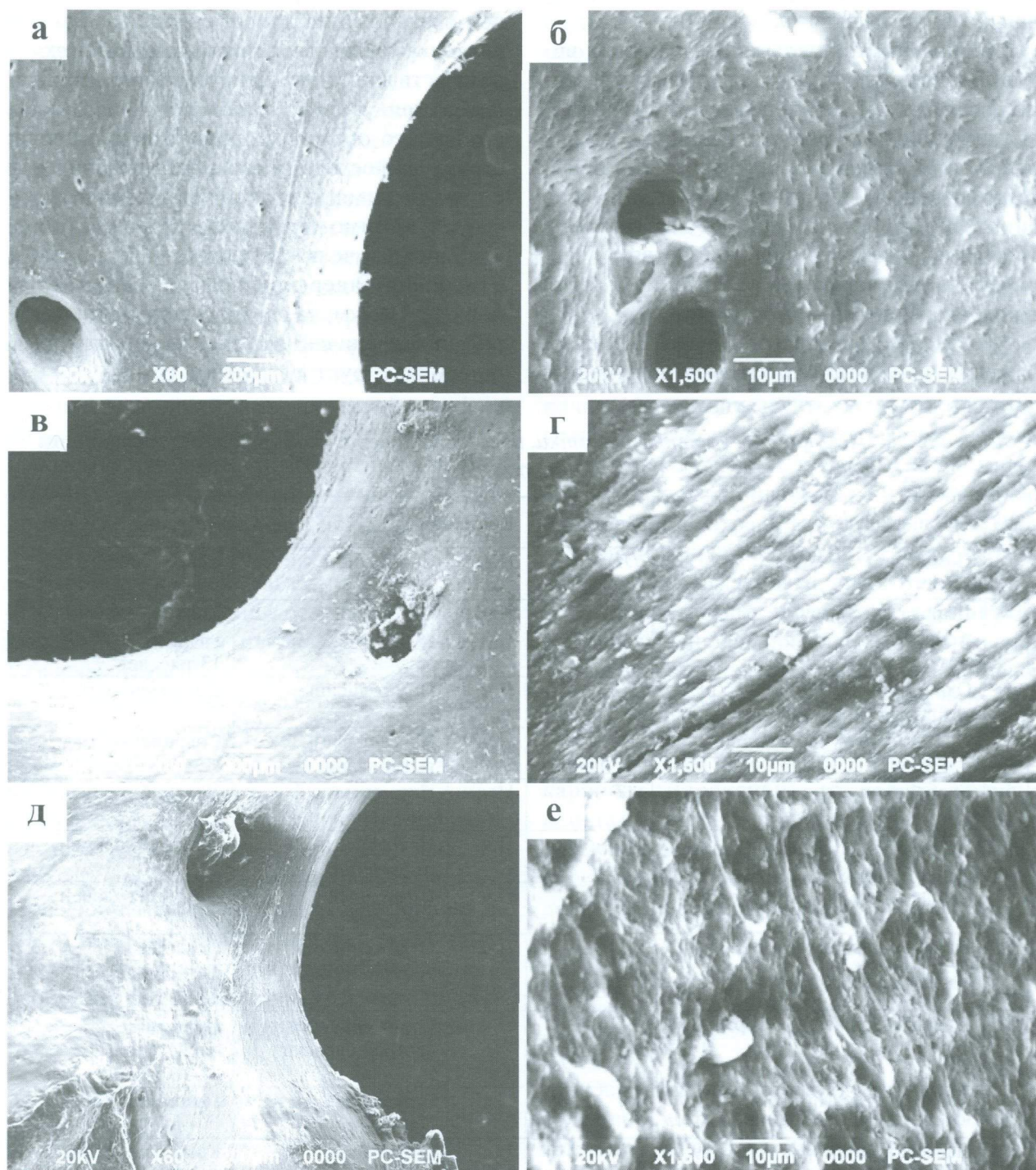


Рис. 3.4. Нижние челюсти современных мелких млекопитающих различных местонахождений: а, б — п-ов Ямал, *Dicrostonyx torquatus*; в, г — окрестности биостанции, *Microtus arvalis*; д, е — р. Серга, *Microtus arvalis*. СЭМ-изображения получены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV.

чениях видны поверхностные нарушения органо-минеральной матрицы; поверхность кости выглядит слегка шероховатой.

Челюсть обыкновенной полевки *Microtus arvalis*, п.п. Оленьи Ручьи, р. Серга, 5 минутное кипячение в воде и механическая очистка от мягких тканей. На СЭМ-

изображениях кости при малом (60-кратном) увеличении видны остатки мягких тканей, покрывающие ее поверхность (рис. 3.4 д, е); после термообработки в костной ткани изменяется структура органической компоненты — происходит «вываривание» коллагена, его денатурация с образованием желатина.

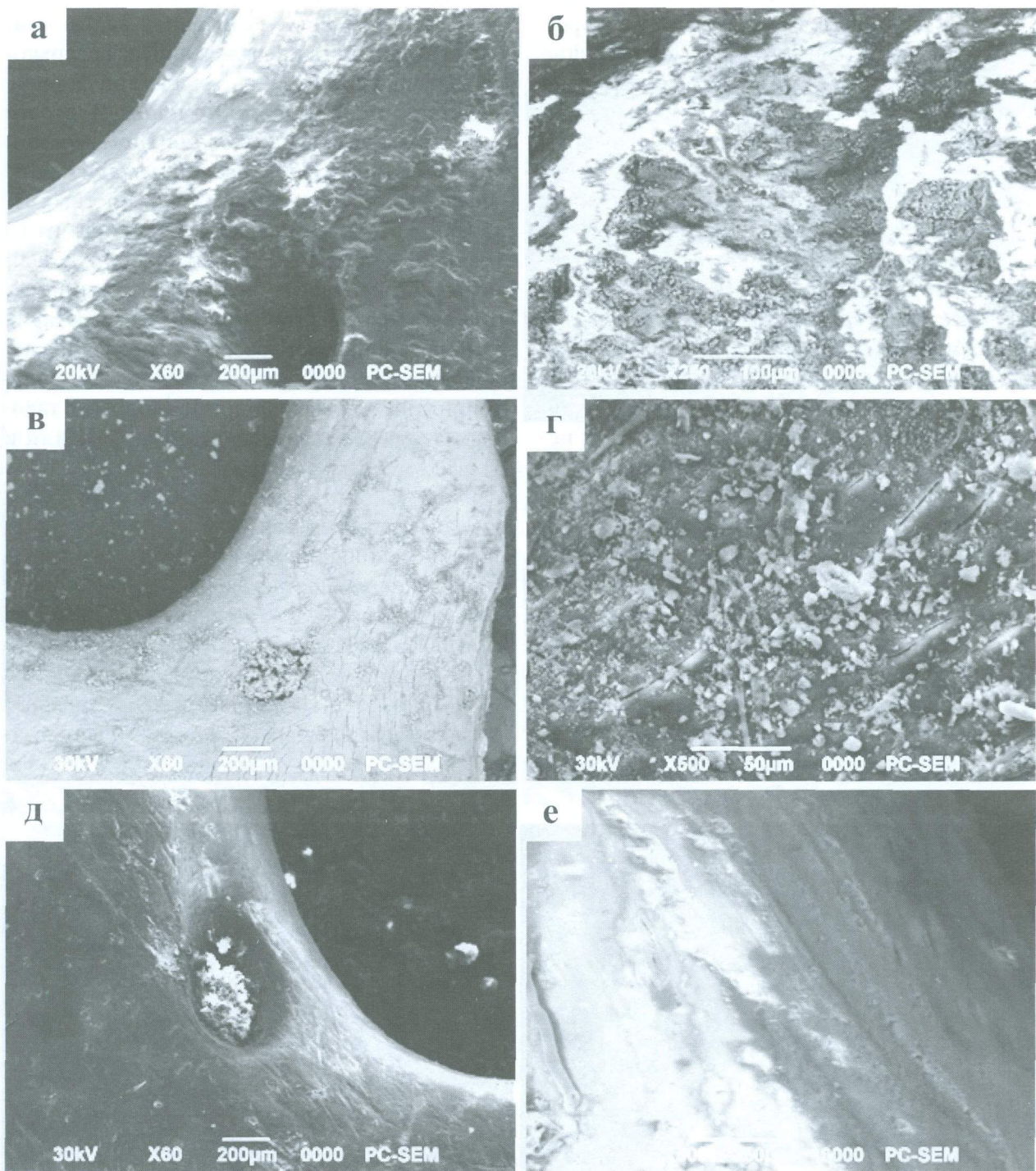


Рис. 3.5. Нижние челюсти мелких млекопитающих различных местонахождений голоценового возраста: а, б — Грот Филин, *Argicola terrestris*; в, г — Грот Филин, *Microtus arvalis*; д, е — Кыбла 2, *Microtus* sp. СЭМ-изображения получены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV.

Челюсть водяной полевки *Arvicola terrestris*, местонахождение Грот Филин, поверхность отложений из разложившихся погадок в гнезде филинов. Данные условия представляются неблагоприятными для сохранности костей, поскольку костные остатки подвержены всем атмосферным воздействиям, ведущим к быстрой потере органических веществ, к их бактериальному разложению; при этом кости находятся вне среды, из которой могут поступать вещества, способствующие фоссилизации. На СЭМ-изображении видно (рис. 3.5 а-г), что на поверхности костной ткани даже при небольшом увеличении фиксируются следы коррозии; поверхность неровная; отверстия Гаверсовых каналов и остеонная структура неразличимы.

Челюсть полевки *Microtus sp.*, местонахождение Кыбла 2, почвенный горизонт отложений в гнезде филинов. На СЭМ-изображениях видно (рис. 3.5 д,е), что поверхность кости сохранилась несколько лучше, чем у челюстей, находившихся на поверхности отложений. В то же время даже при небольших увеличениях на ее поверхности фиксируются неровности, вероятно, связанные с жизнедеятельностью почвенных микроорганизмов-деструкторов.

Челюсть копытного лемминга *Dicrostonyx torquatus*, местонахождение Дыроватый Камень на р. Чусовой. В данном местонахождении кости длительное время были захоронены в пещерном суглинке, образовавшемся в карстовой полости в результате

растворения известняка углекислотой, содержащейся в воде. Заметим, что эти суглинки, как правило, содержат некоторое количество известнякового щебня, покрытого кальцитом. Поротверстий Гаверсовых систем на СЭМ-снимках поверхности кости не фиксируется (рис. 3.6 а, б); крупные питательные отверстия полностью плотно забиты цементированными мелкими частицами грунта; поверхность кости шероховатая; при больших увеличениях видны признаки вторичной минерализации; на поверхности фиксируются кристаллы плоской формы.

Пяточные кости полевок *Arvicola terrestris*, местонахождения Грот Филин, Навес Старик, Идрисовская пещера и Жулице Сокола. Исследована серия костных остатков, которая включает в себя образцы из различных местонахождений преимущественно плейстоценового возраста (исключение составляет кость из горизонта 1 Навеса Старик поздне-голоценового возраста); последняя находилась в поверхностных условиях, неблагоприятных для сохранности, сходных с таковыми в местонахождении Грот Филин. На СЭМ-снимках видно (рис. 3.7 а, б), что поверхность кости изменена: наблюдаются продольные трещины, зарастивание крупных пор, нитевидные образования, вероятно, связанные с жизнедеятельностью микроорганизмов; при значительных увеличениях удается различить отдельные микрокристаллиты гидроскиапата (?), и их агрегаты размером порядка единиц мкм (рис. 3.7 в). Пяточная кость из горизонта 19 Навеса Старик, вероятно, относится к кон-

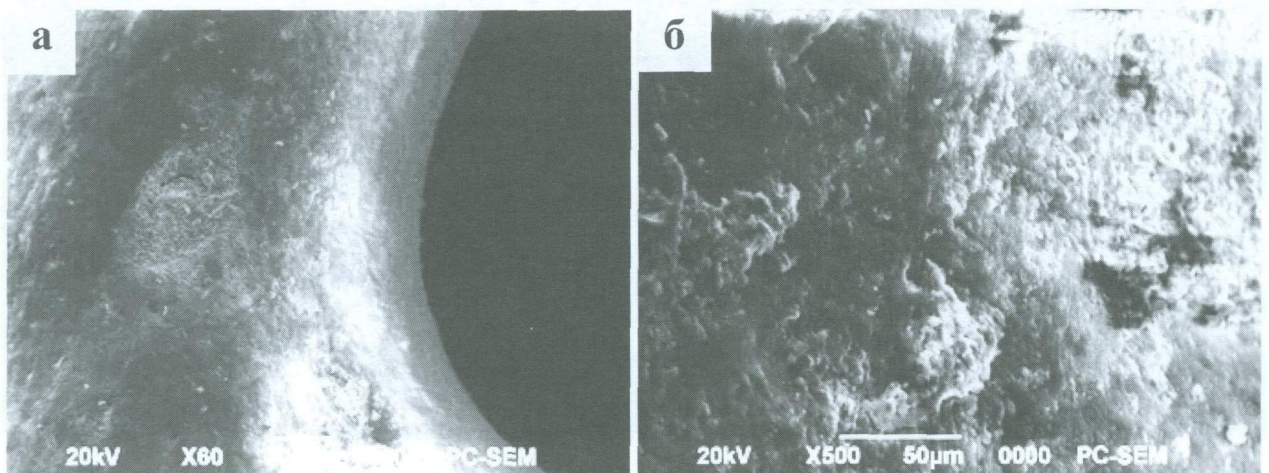


Рис. 3.6. Нижняя челюсть *Dicrostonyx torquatus*. Местонахождение Дыроватый Камень, р. Чусовая, плейстоцен. СЭМ-изображения получены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV.

цу плейстоцена-началу голоцена; на СЭМ-снимках видно (рис. 3.7 г-е), что ее поверхность шероховатая, покрыта густой сетью нитевидных образований, края пор зубчатые.

Для пяточных костей из Идрисовской пещеры характерно наличие незаполненных пор (Гаверовых каналов) (рис. 3.8 а, б); при большом увеличении проявляются следы вторич-

ной минерализации — кристаллы-дендриты, обрастающие поверхность кости (рис. 3.8 б, г). На СЭМ-снимках для обеих изученных костей разного цвета фиксируется сходный характер поверхности.

Поверхность пяточной кости из местонахождения Жилище Сокола неровная и подверглась заметному преобразованию, вероят-

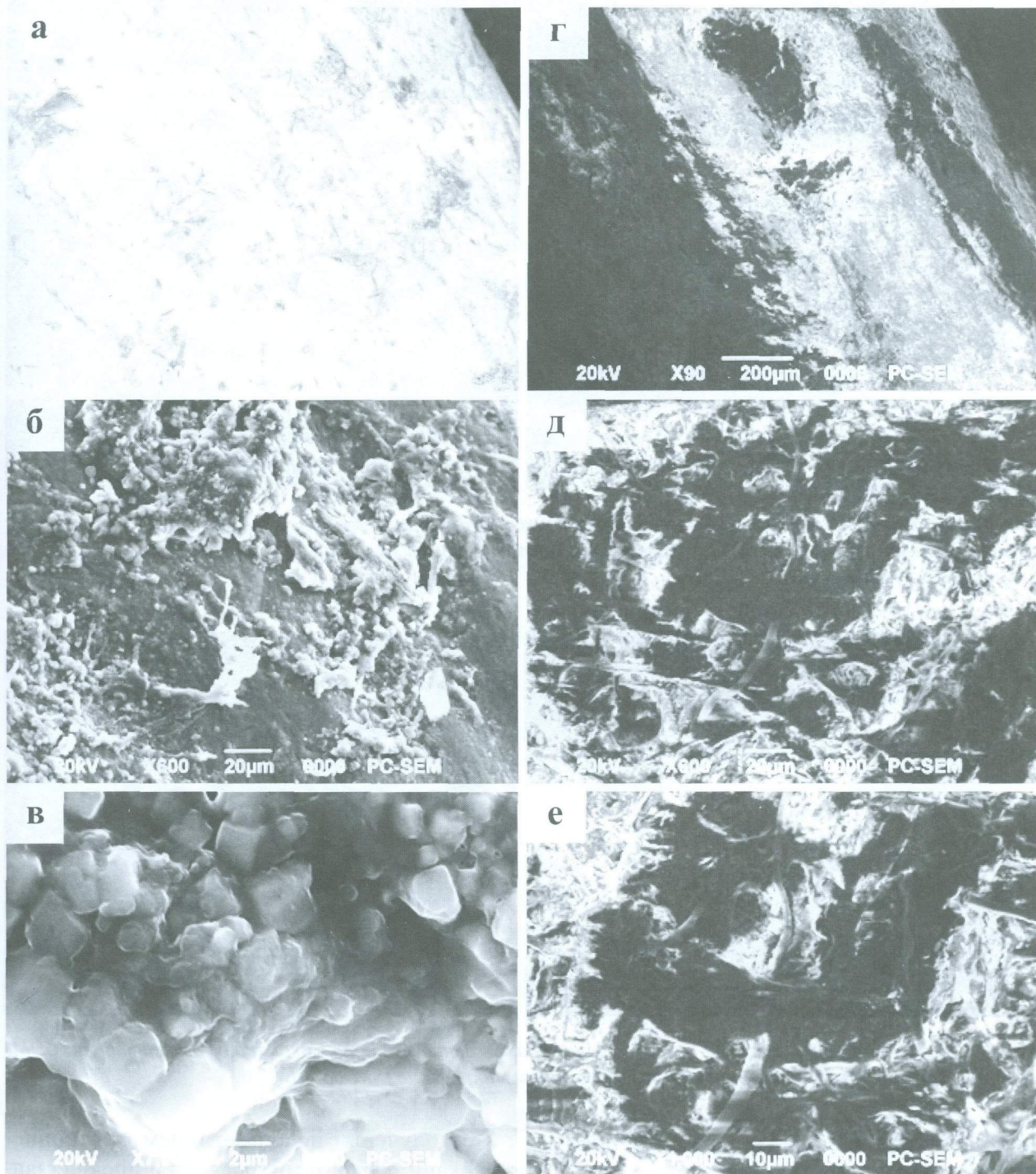


Рис. 3.7. Пяточная кость *Arvicola terrestris*. Местонахождение Навес Старик: а, б, в — горизонт 1, голоцен; г, д, е — горизонт 19, плейстоцен. СЭМ-изображения получены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV.

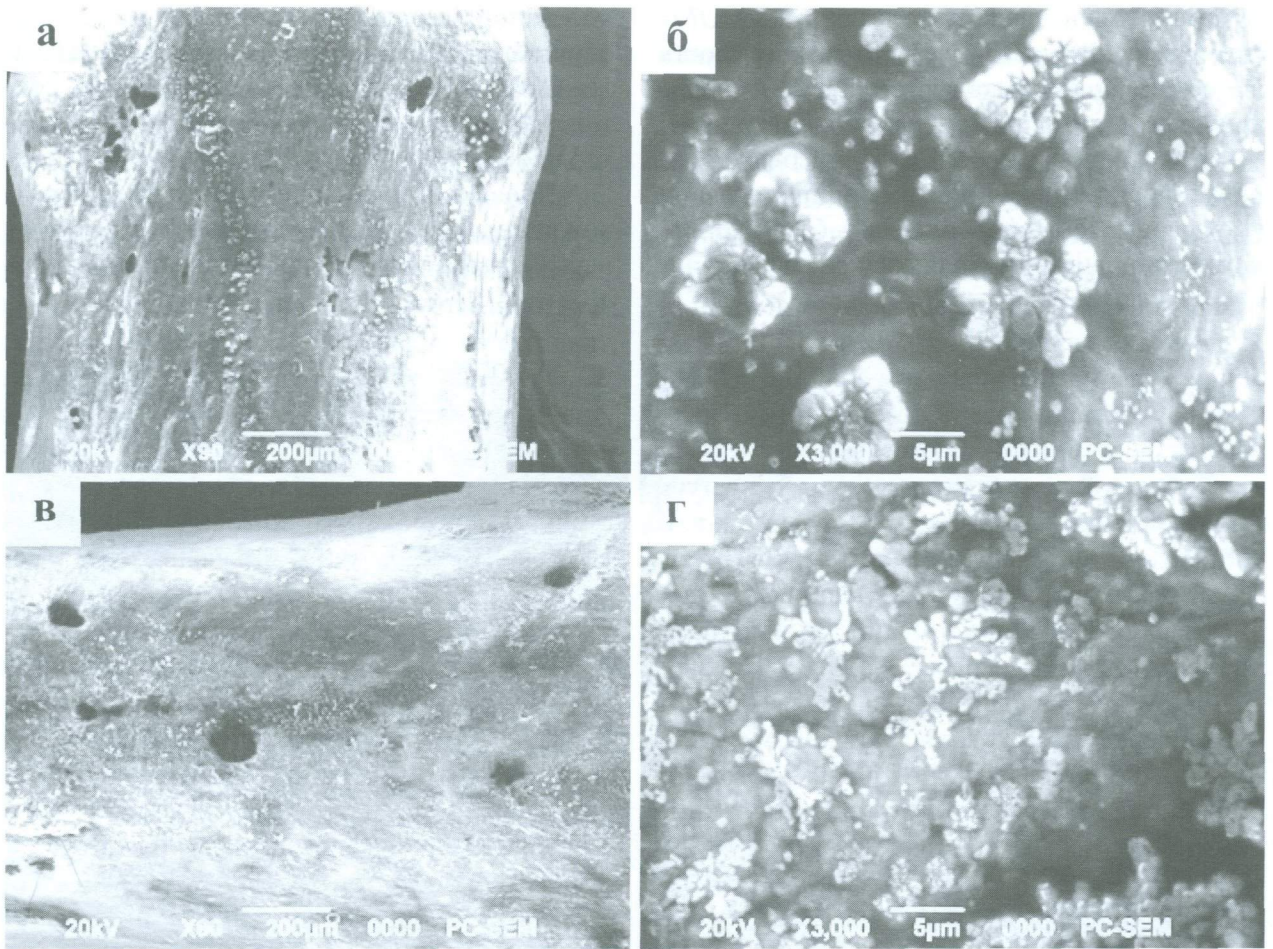


Рис. 3.8. Пяточная кость *Arvicola terrestris*. Местонахождение Идрисовская пещера, горизонт 8 плейстоцен. а, б — светлая, в, г — темная. СЭМ-изображения получены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV.

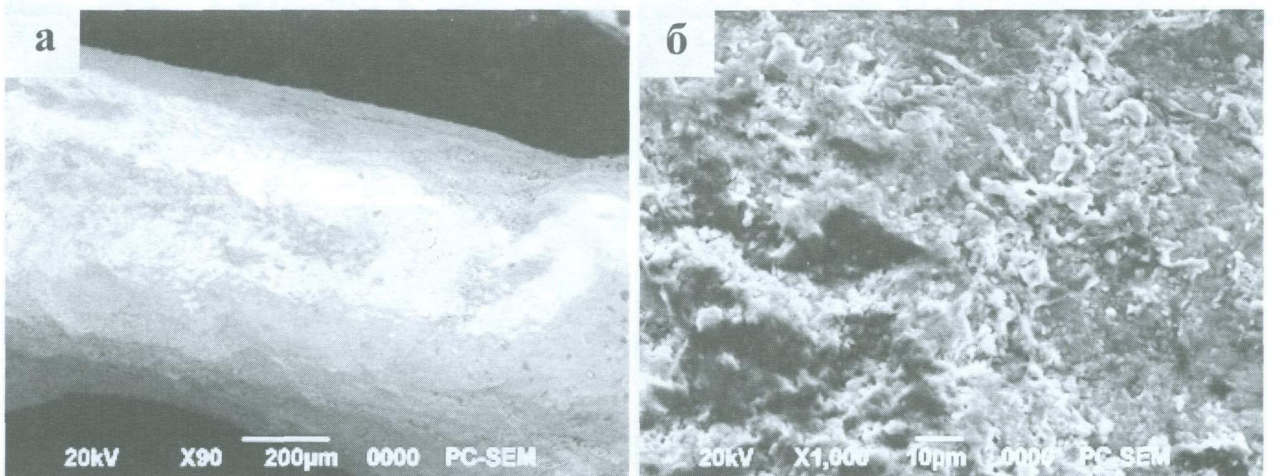


Рис. 3.9. Пяточная кость *Arvicola terrestris*. Местонахождение Жилище Сокола, а, б — плейстоцен. СЭМ-изображения получены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV.

но, вследствие сильной коррозии или покрытия слоем наносного материала.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее.

Получены с использованием электронного сканирующего микроскопа и проанализированы изображения поверхности серии ископаемых костных остатков различного

возраста; зафиксированы эффекты гидролитической деградации органических компонентов и преобразования неорганических составляющих — деструкция, увеличение пористости, шелушение костной ткани, бактериальное разложение, гниение, разложение первичной структуры и образования вторичных минералов.

3.4. Окрашивание костных остатков и их локальный химический состав по данным рентгенофлуоресцентного анализа и электронно-зондового микроанализа

Известно (Иванова, Никольский, 2007 а,б; Вотяков и др., 2008), что цвет костей зависит от степени накопления в них разных элементов-хромофоров и их соединений, проникающих внутрь костной ткани в процессе фоссилизации или осаждающихся на ее поверхности. Как правило, окраска ископаемых костных тканей достаточно неоднородна. Наиболее часто в отложениях карстовых полостей встречаются кости, окрашенные в черно-коричневые тона разной интенсивности. Полагается, что за исключением остатков из слоев со следами костриц и пожаров, степень прокрашенности костей зависит главным образом от накопления в них ионов марганца (железа), который изоморфно замещает в кости катионы кальция. Основная цель данного раздела

работы — анализ связи локального химического состава с цветом и интенсивностью окраски поверхностного слоя костей, фоссилизированных в различной степени. Оценки локальных содержаний элементов Ca, P, Si, S, Mn, Fe, Zn и др. в разных точках неоднородно окрашенных поверхностей ископаемых костных остатков выполнены с использованием методики РФА. Фотоизображения и характеристики проб, исследованных в работе, представлены в табл. 3.2. Изученные кости были весьма разнородны как по месту в скелете, так и по таксономической принадлежности животных; их возрастная принадлежность варьировала от современности до середины позднего валдая (около 30 тыс. лет). На рис.3.10 приведен типичный рентгенофлуоресцентный спектр образца костного остатка посткраниального скелета млекопитающего из Идрисовской пещеры 60 (точка 2); в пробах надежно фиксировались линии, соответствующие элементам Ca, P, Si, S, K, Mn, Fe, Zn, Sr, Y, Pb, при этом локальность анализа составляла порядка 1 мм (энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX900). В целях преодоления ограничений, накладываемых режимом полуколичественного анализа (в частности, «принудительное» программное нормирование суммы зарегистрированных сигналов к 100%, что приводит к некорректному расчету содержаний), содержания элементов были оценены из спектральных данных в виде

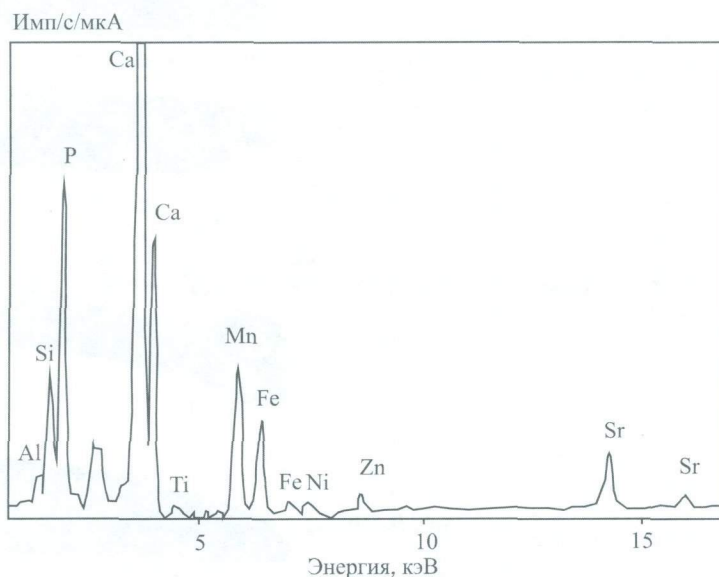
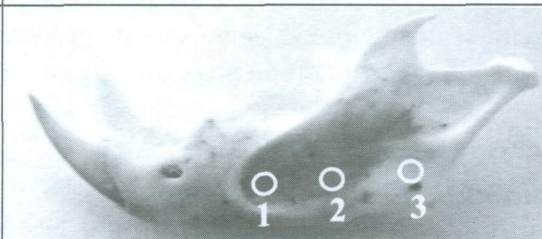
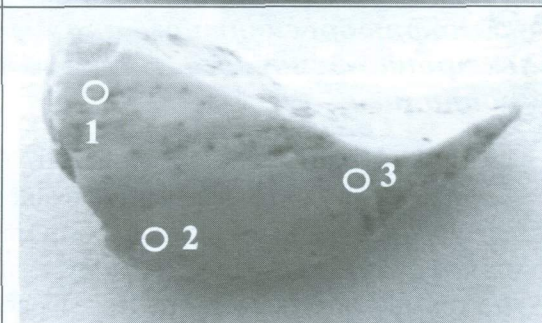
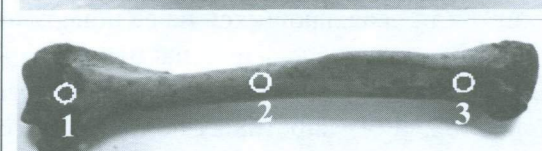
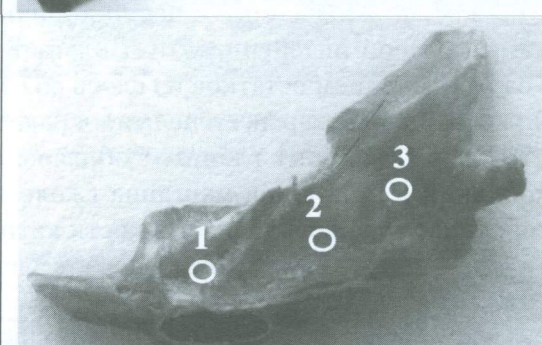

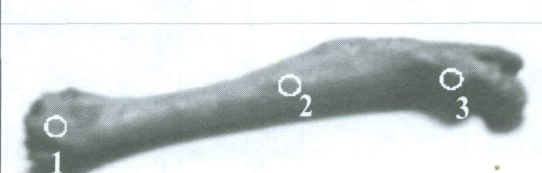
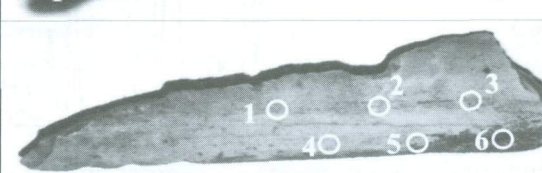


Рис. 3.10. Типичный рентгенофлуоресцентный спектр поверхности костного остатка посткраниального скелета млекопитающего Идрисовской пещеры 60 (точка 2, энергодисперсионный спектрометр EDX-900HS).

Таблица 3.2. Характеристики костных образцов, изученных методом рентгенофлуоресцентного анализа

№	Местонахождение, примерный возраст	Элемент скелета, таксономическая принадлежность	Относительное содержание I_{Mn}/I_{Ca} в точке	Точка проведения анализа
1	Кыбла 1, поверхность, современность	Н.ч. белки	т.1* - 0,003; т.2 - <0,001; т.3 - <0,001.	
2	Навес Светлый, гор. 19, позднеледниковье (?)	Фрагмент кости посткраниального скелета млекопитающего	т.1 - <0,001; т.2 - <0,001; т.3 - <0,001.	
3	Кыбла 2, гор. 5, поздний голоцен	Плечевая кость белки	т.1 - <0,001; т.2 - <0,001; т.3 - <0,001.	
4	Дыровытый камень (р.Чусовая), конец позднего плейстоцена, около 13 тыс.лет	Н.ч. копытного лемминга	т.1 - 0,024; т.2 - 0,021; т.3 - 0,016.	
5	Идрисовская пещера, средний валдай, 21-36 тыс. лет	Фрагмент ребра млекопитающего	т.1 - 0,265; т.2 - 0,272; т.3 - 0,100.	
6	Навес Светлый, гор 5, поздний-средний голоцен	Бедренная кость полевки	т.1 - <0,001; т.2 - <0,001; т.3 - <0,001.	
7	Идрисовская пещера, средний валдай, 21-36 тыс. лет	Фрагмент кости посткраниального скелета млекопитающего	т.1 - 0,036; т.2 - 0,021; т.3 - 0,035; т.4 - 0,116; т.5 - 0,412; т.6 - 0,240.	

Примечание. * номер точки проведения анализа согласно фото пробы.

относительных интенсивностей. В табл. 3.3 приведены данные по относительному содержанию элементов в ископаемых костных тканях, оцененные как отношение на спектре интенсивностей (I) исследуемого элемента и элемента сравнения — кальция. Для образцов, достаточно однородных по окраске, анализы были выполнены в трех различных точках поверхности проб, а для образца 7, имевшего сильно неоднородную окраску, три анализа были проведены в зонах с относительно светлой окраской и три в зонах с черными пятнами.

Из данных по локальному химическому составу костей, представленных в табл. 3.3 и на рис. 3.11, видно, что вариации содержаний отдельных элементов по разноокрашенным зонам остатков из различных местонахождений могут достигать порядка и выше.

Наиболее очевидная связь просматривается между цветом кости и относительным содержанием примесного марганца (табл. 3.3); по экспериментальным данным все образцы условно можно разделить на три (I-III) группы — для образцов I характерны низкие концентрации марганца ($I_{Mn}/I_{Ca}=0,003$ и ниже), для проб II — средние значения концентраций (I_{Mn}/I_{Ca} порядка 0,0п), а для проб III — повышенные значения (I_{Mn}/I_{Ca} порядка 0,п). Все костные остатки однородного белого цвета входят в группу I; образцы с окраской различного оттенка желтого и коричневого цвета, включая точки 1–3 на образце 7, соответствуют группе II; все точки однотонно-черного об-

разца 5 и черные участки (точки 4–6) на образце 7 соответствуют группе III. Если на этом ограниченном костном материале обсуждать связь окраски кости и ее возраста, то можно констатировать, что белый цвет (и минимальное содержание марганца) имеют кости с поверхности отложений, возраст которых измеряется годами и первыми сотнями лет. Костные остатки, извлеченные из разных отложений с возрастом от нескольких тысяч до десятков тысяч лет, имеют различные оттенки желтого и бурого цветов. Наиболее древние из изученных нами остатков имеют либо однородную черную окраску, либо пятна черного цвета, обусловленные «осаждением» на кости марганца. Важно отметить, что разные участки одной и той же кости могут иметь (или не иметь) пятна марганцевого налета, т.е. присутствие последнего прямо не связано с возрастом кости, а обусловлено спецификой локальных условий.

Можно провести оценочное соответствие величин относительных и абсолютных содержаний марганца (для однотипных по окраске и возрасту образцов имеются подобные данные по абсолютным концентрациям, но для интегральных проб). Так для образцов с минимальными (I_{Mn}/I_{Ca} менее 0,001–0,003) относительными содержаниями марганца, находящимися на пределе его обнаружения при использовании РФА, абсолютные содержания составляют величину, равную первым десяткам мкг/г; эти образцы имеют белую окраску.

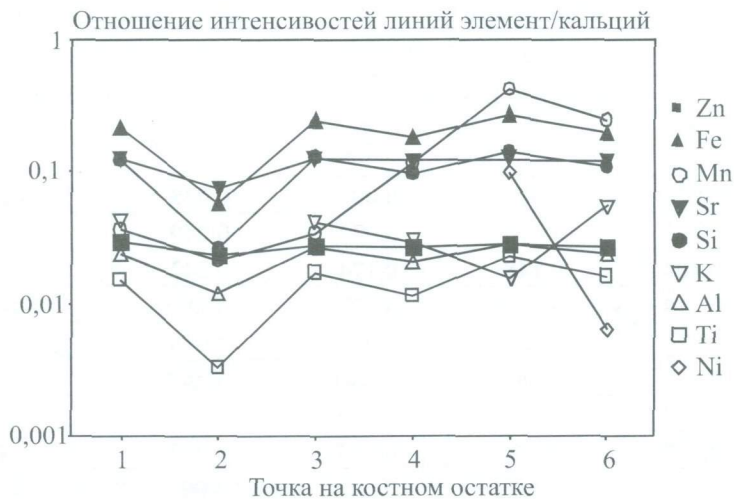


Рис. 3.11. Вариации элементного состава по данным рентгенофлуоресцентного анализа по различным зонам ископаемых костных остатков млекопитающих из местонахождения Идрисовская пещера 60. Энергодисперсионный спектрометр EDX-900HS.

В образцах с отношением интенсивностей $I_{Mn}/I_{Ca}=0,01-0,00n$, абсолютное содержание марганца составляет первые сотни мкг/г; окраска этих образцов светло-желтая или интенсивно-гумусная. В черных образцах с отношением интенсивностей $I_{Mn}/I_{Ca}=0,0n$ абсолютное содержание марганца достигает нескольких сотен и тысяч мкг/г.

Достаточно отчетливо, хотя и не столь четко как с марганцем, проявляется связь окраски кости с относительным содержанием железа I_{Fe}/I_{Ca} : во всех пробах, взятых с участков костей, имеющих черный цвет, относительное содержание железа составляет десятые доли, тогда как практически во всех пробах (лишь за одним исключением) желтого и коричнево-

го цвета относительное содержание железа колебалось в пределах сотых долей. В образце 4 поздневалдайского возраста с наиболее темными оттенками желто-коричневого цвета в двух из трех точек, в которых был выполнен анализ, относительное содержание железа составляло 0,6 и 0,2.

На рис. 3.12 представлены вариации относительных содержаний элементов — Mn, Si, Fe, S в зависимости от Ca/P отношения. Напомним, что кальций и фосфор фиксируют состояние (степень преобразования) фосфатной составляющей кости — показатель ее «первобытности». Установлено, что отношение Ca/P в исследованных точках костей существенно отклоняется от стехиометрического значения

Таблица 3.3. Относительное содержание элементов в ископаемых костных тканях, оцененное как отношение интенсивности спектральной линии элемента и элемента сравнения кальция $I_{эл}/I_{Ca}$

№	1			2			3		
	Кыбла 1			Навес Светлый			Кыбла 2		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Местонахождение									
Точка проведения анализа									
Si	<0,001	<0,001	<0,001	0,015	0,015	0,019	<0,001	<0,001	<0,001
P	0,376	0,372	0,358	0,169	0,160	0,157	0,208	0,298	0,290
S	0,026	0,022	0,021	0,021	0,017	0,036	<0,001	<0,001	<0,001
K	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,046	<0,001	<0,001
Mn	0,004	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,027	0,020	0,017
Fe	0,013	0,007	<0,001	0,042	0,048	0,040	0,039	0,019	0,053
Zn	0,043	0,034	0,038	0,012	0,006	0,095	0,093	0,034	0,037
Sr	0,018	<0,001	<0,001	0,064	0,065	0,065	0,106	0,028	<0,001
Y	<0,001	<0,001	<0,001	0,018	0,022	0,021	<0,001	<0,001	<0,001
Pb	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,014	<0,001	<0,001	<0,001
Ca/P	13,194	13,108	12,673	6,517	6,326	6,195	7,782	10,937	10,692

№	4			5		
	Дыроватый Камень			Идрисовская пещера		
	1	2	3	1	2	3
Местонахождение						
Точка проведения анализа						
Al	0,026	<0,001	0,007	0,028	0,015	0,020
Si	0,113	0,038	0,022	0,049	0,082	0,100
P	0,104	0,148	0,174	0,242	0,205	0,232
S	0,014	<0,001	0,023	<0,001	0,010	0,019
K	0,020	0,032	<0,001	0,018	0,022	0,025
Ti	0,027	<0,001	<0,001	<0,001	0,011	0,012
Mn	0,024	0,021	0,016	0,100	0,272	0,265
Fe	0,619	0,186	0,093	0,092	0,141	0,134
Ni	<0,001	<0,001	<0,001	0,007	0,148	0,016
Zn	0,142	0,184	0,094	0,035	0,041	0,045
Sr	0,078	0,137	0,062	0,104	0,146	0,162
Ca/P	4,039	5,551	6,876	9,176	7,725	8,581

№	6			7					
	Навес Светлый			Идрисовская пещера					
	1	2	3	1	2	3	4	5	6
Al	0,010	0,009	<0,001	0,024	0,012	0,027	0,020	0,028	0,024
Si	0,031	0,020	0,052	0,121	0,026	0,127	0,097	0,137	0,109
P	0,122	0,140	0,088	0,244	0,327	0,231	2,418	0,194	0,225
S	<0,001	0,006	0,103	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
K	0,018	0,012	<0,001	0,047	<0,001	0,041	0,029	0,016	0,057
Ti	0,003	<0,001	<0,001	0,015	0,003	0,017	0,012	0,023	0,016
Mn	<0,001	<0,001	<0,001	0,037	0,021	0,035	0,116	0,412	0,240
Fe	0,082	0,046	0,088	0,215	0,058	0,243	0,183	0,268	0,197
Ni	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,099	0,006
Cu	<0,001	<0,001	0,041	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Zn	0,010	0,012	0,036	0,030	0,024	0,028	0,027	0,028	0,027
Sr	0,031	0,034		0,126	0,074	0,124	0,122	0,123	0,120
Ca/P	4,938	5,619	3,649	9,065	12,002	8,693	9,059	7,101	8,191

Примечание. Экспериментальные данные получены на энергодисперсионном спектрометре EDX-900HS.

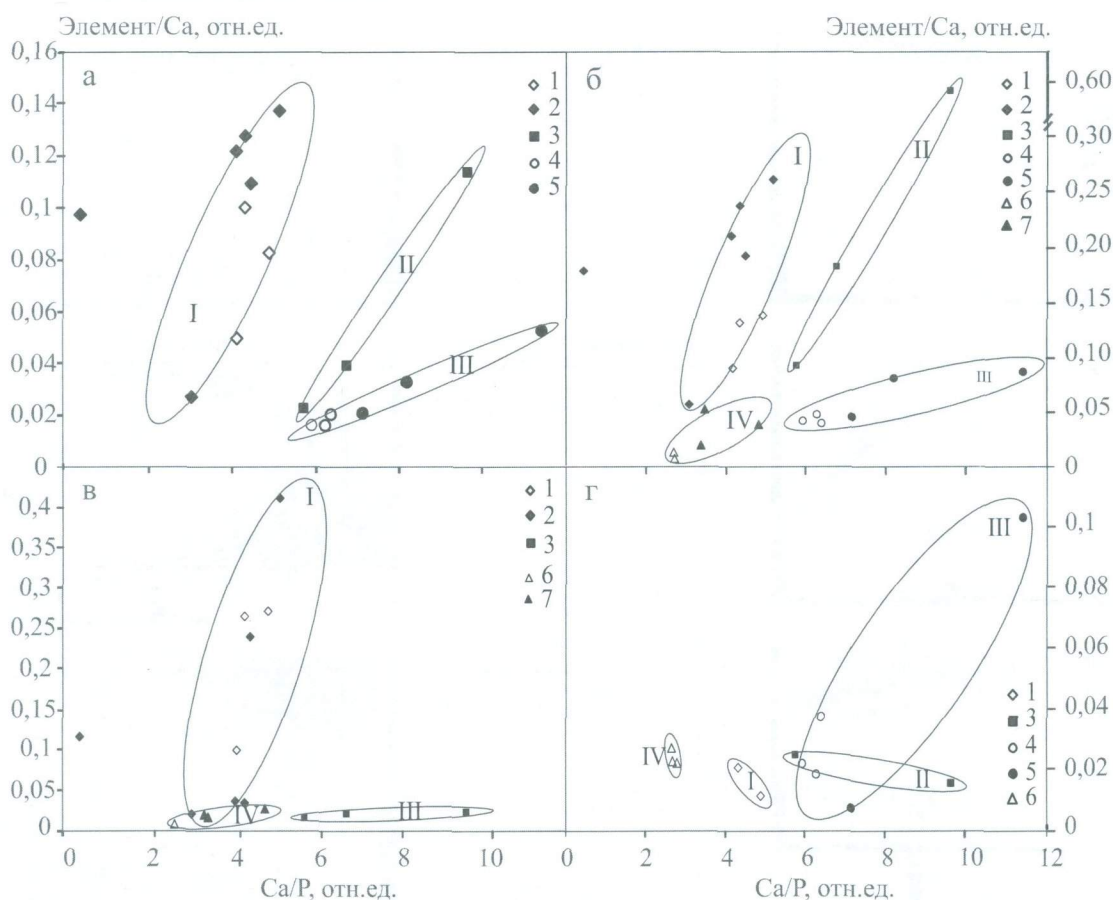


Рис. 3.12. Вариации относительной интенсивности кремния (а), железа (б), марганца (в), серы (г) и Ca/P отношения в костных остатках из различных местонахождений: I – Идрисовская пещера, образец 5 (1), образец 7 (2); II – Дыроватый Камень, образец 4 (3); III – Навес Светлый, гор. 19, образец 2 (4), гор. 5, образец 6 (5); IV – Кыбла 1, поверхность, образец 1 (6), Кыбла 2, гор. 5, образец 3 (7). Овалы – местонахождения.

для апатита, равного 2,15. Из рис. 3.12 видно, что прослеживаются корреляции между содержанием ряда элементов и отношением Ca/P; по местонахождениям наблюдаются не перекрывающиеся между собой тренды, однако их интерпретация на сегодняшнем уровне имеющих данных затруднена. Заметим лишь, что ионы железа и марганца — основные ионы-хромофоры вызывают появление окраски у кости; сера может входить в состав окрашивающих органических соединений; процесс фоссилизации, как правило, сопровождается увеличением содержания кремния.

С использованием электронно-зондового микроанализатора SX100 для серии проб из местонахождений Кыбла 1, Кыбла 2 и Навес Старик исследованы особенности их локального химического состава — пространственного распределения элементов Ca, P, Mg, F и S по профилям от центра костной ткани к ее поверхности; результаты, полученные для попе-

речных сечений этих костных остатков, представлены в табл. 3.4 и на рис. 3.13 — 3.15.

Как видно из полученных данных, ряд элементов (фосфор, фтор, сера, магний) распределен по сечению костных остатков достаточно равномерно (за исключением проб НС-3 и 4) с некоторым уменьшением их концентрации в направлении к центральной части; для магния и серы локально фиксируются обогащенные и обедненные зоны (рис. 3.13 — 3.14). Напротив, для кальция характерны значительные (до 5%) колебания содержаний в пределах одного образца, и как следствие этого локальные величины молярных отношений Ca/P значительно варьируют по разным зонам костных остатков, причем достаточно неравномерно (табл. 3.4). Заметим, что соотношение Ca/P часто рассматривается в качестве показателя «первобытности» кости (Price et al., 1992). Величина Ca/P в современной кости близка к 2.15 (молярное отношение составляет 1.67);

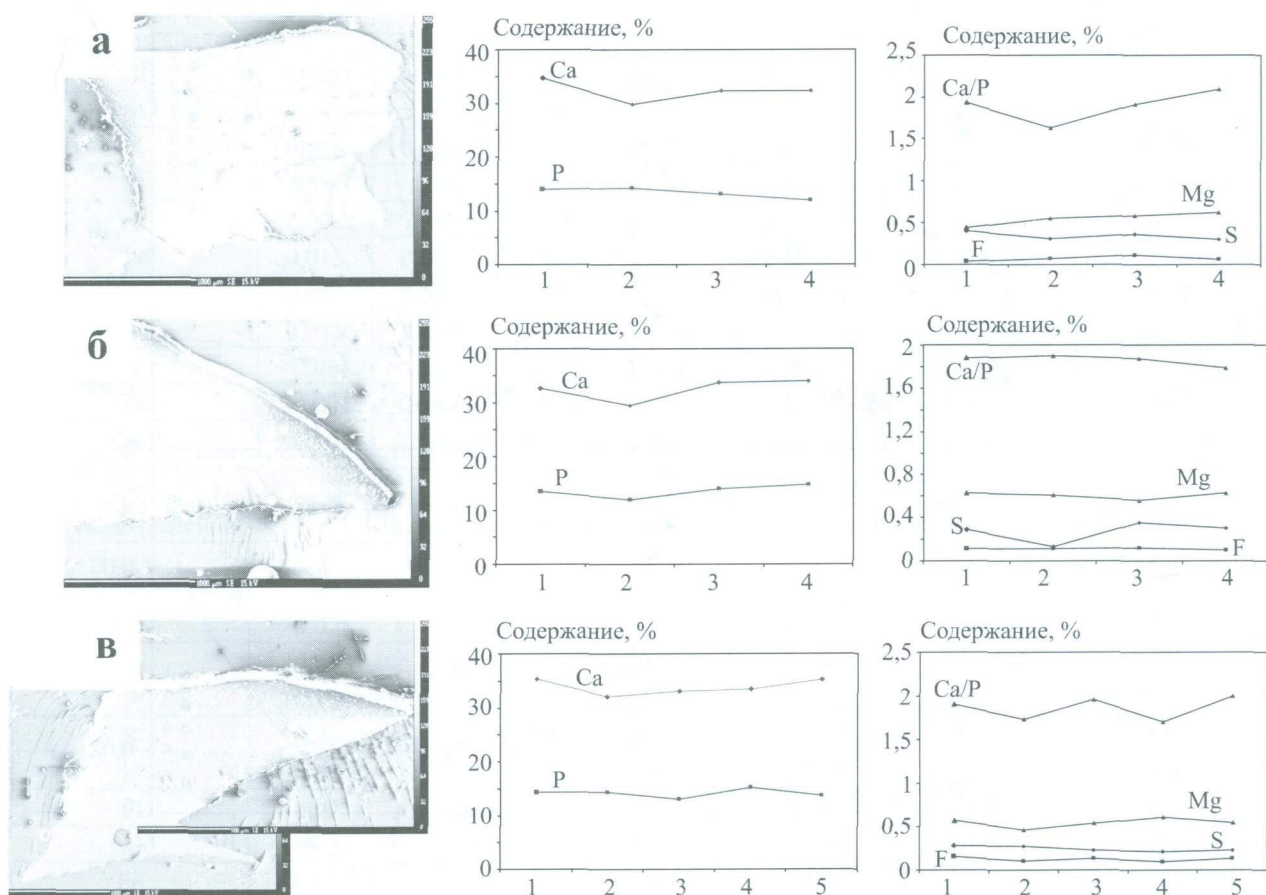


Рис. 3.13. Вариации элементного состава по данным электронно-зондового микроанализа от центральной (1) к приповерхностным (4–5) зонам ископаемых костных остатков *Arvicola terrestris* из местонахождения Кыбла 2 (а-г — пробы К-1, 2, 3). Электронно-зондовый микроанализатор SX100, локальность анализа порядка 10 мкм.

для древних ископаемых костей часто фиксируются достаточно высокие интегральные значения этой величины, что может быть связано с влиянием на них наличия вторичного каль-

цита (Sillen, 1986). Установлено, что практически во всех пробах локальные значения этого отношения превышают стехиометрический показатель, что явно свидетельствует о нали-

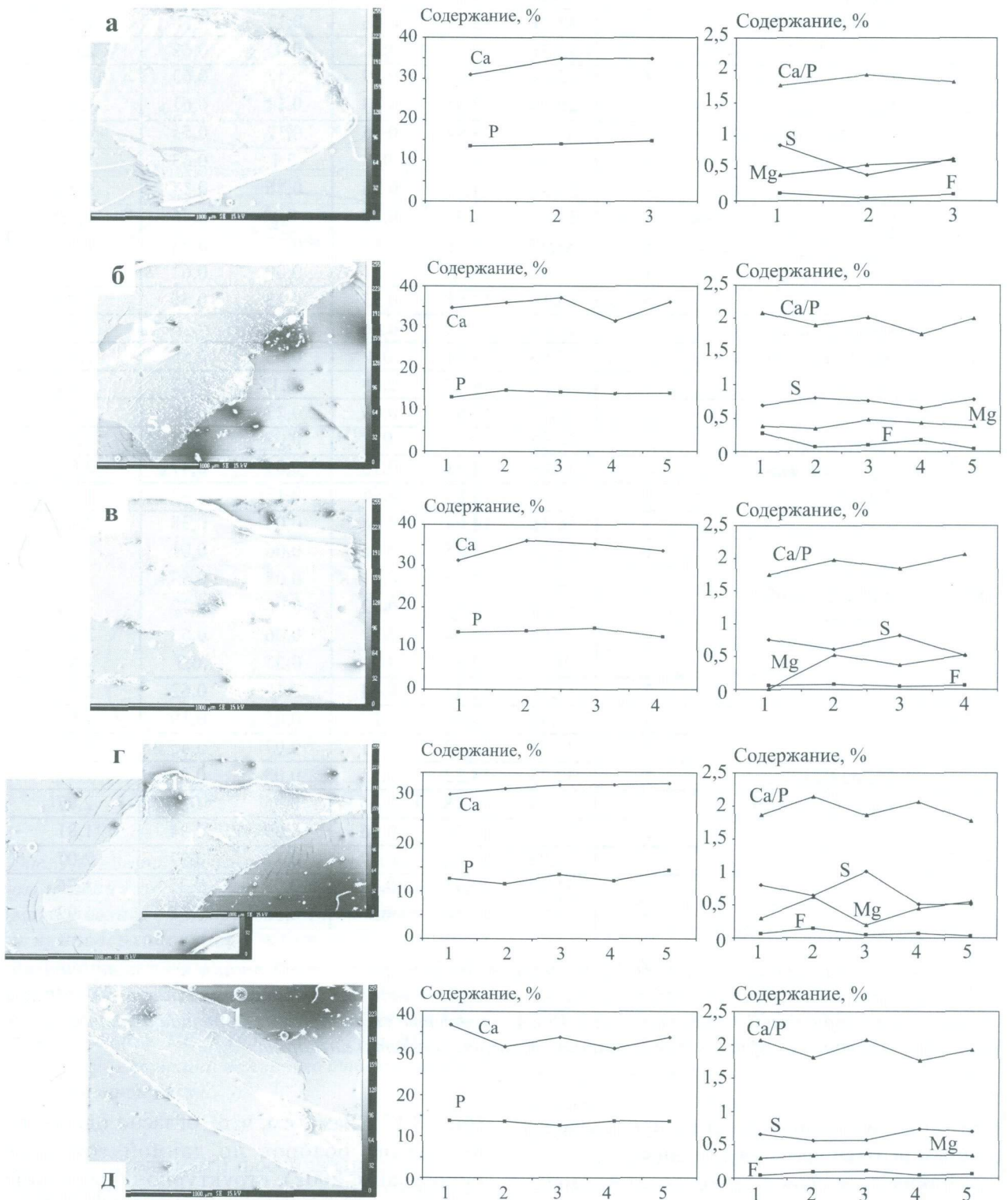


Рис. 3.14. Вариации элементного состава по данным электронно-зондового микроанализа от центральной (1) к приповерхностным (3–5) зонам ископаемых костных остатков *Arvicola terrestris* из местонахождения Навес Старик (а–д – пробы HC-1, 2, 3, 4, 5). Электронно-зондовый микроанализатор SX100, локальность анализа порядка 10 мкм.

Таблица 3.4. Содержание элементов в различных зонах поперечных сечений ископаемых костных остатков (%) по данным электронно-зондового микроанализа

Образец	Местонахождение, возраст	Точка на образце*	Ca	P	S	F	Mg	Ca/P (молярное)
К-1	Кыбла 2, гор. 0, поздний голоцен	1	34,67	13,91	0,4	0,04	0,44	1,93
		2	29,8	14,18	0,31	0,07	0,55	1,63
		3	32,31	13,11	0,36	0,11	0,58	1,91
		4	32,31	11,96	0,3	0,06	0,62	2,09
К-2	Кыбла 2, гор. 1, поздний голоцен	1	32,64	13,43	0,29	0,11	0,63	1,88
		2	29,48	12,01	0,13	0,11	0,61	1,90
		3	33,74	13,94	0,35	0,12	0,56	1,88
		4	33,95	14,73	0,3	0,1	0,63	1,79
К-3	Кыбла 2, гор. 5, поздний голоцен	1	35,31	14,34	0,28	0,16	0,57	1,91
		2	32,09	14,34	0,27	0,1	0,46	1,73
		3	33,07	13,08	0,23	0,13	0,54	1,96
		4	33,48	15,25	0,21	0,09	0,61	1,70
		5	35,17	13,65	0,23	0,13	0,55	2,00
НС-1	Навес Старик, гор. 1, поздний голоцен	1	31,03	13,58	0,86	0,12	0,4	1,77
		2	34,89	14,01	0,4	0,05	0,55	1,93
		3	34,86	14,82	0,65	0,1	0,62	1,82
НС-2	Навес Старик, гор. 3, поздний голоцен	1	34,72	12,95	0,69	0,27	0,38	2,08
		2	35,96	14,7	0,8	0,07	0,34	1,90
		3	37,09	14,31	0,75	0,09	0,47	2,01
		4	31,51	13,83	0,65	0,17	0,43	1,77
		5	36,18	14,04	0,78	0,04	0,38	2,00
НС-3	Навес Старик, гор. 5, поздний голоцен	1	31,23	13,85	0,76	0,06	0,01	1,75
		2	36,15	14,19	0,61	0,08	0,53	1,97
		3	35,21	14,82	0,82	0,05	0,37	1,84
		4	33,68	12,68	0,52	0,06	0,53	2,06
НС-4	Навес Старик, гор. 11, голоцен	1	30,4	12,63	0,8	0,07	0,3	1,87
		2	31,59	11,47	0,64	0,15	0,62	2,13
		3	32,38	13,52	1	0,05	0,19	1,86
		4	32,45	12,19	0,51	0,07	0,45	2,06
		5	32,73	14,32	0,51	0,03	0,55	1,77
НС-5	Навес Старик, гор. 11, голоцен	1	36,73	13,78	0,66	0,05	0,3	2,07
		2	31,64	13,58	0,56	0,09	0,34	1,81
		3	33,78	12,66	0,57	0,11	0,37	2,07
		4	31,22	13,71	0,74	0,05	0,35	1,76
		5	33,86	13,64	0,7	0,06	0,34	1,92

Примечание. *Нумерация точек по возрастанию от центра костной ткани к ее поверхности. Экспериментальные данные получены на электронно-зондовом микроанализаторе SX100 при ускоряющем напряжении 15 кВ, силе тока 40 нА, в качестве стандартных образцов использовались природные минералы — фтор- и хлорapatит, доломит, альбит и ангидрит.

чий вторичного кальцита и не противоречит данным рентгенофазового анализа.

Каких-либо значимых тенденций изменения локального химического состава по поперечным сечениям костных остатков в зависимости от их возраста нами не отмечено

(рис. 3.15). Заметим, что согласно одного из последних обзоров по данной тематике (Phosphates, 2002), структурно-образующие элементы и основные примесные элементы в ископаемых костных остатках ведут себя достаточно нерегулярно в зависимости от усло-

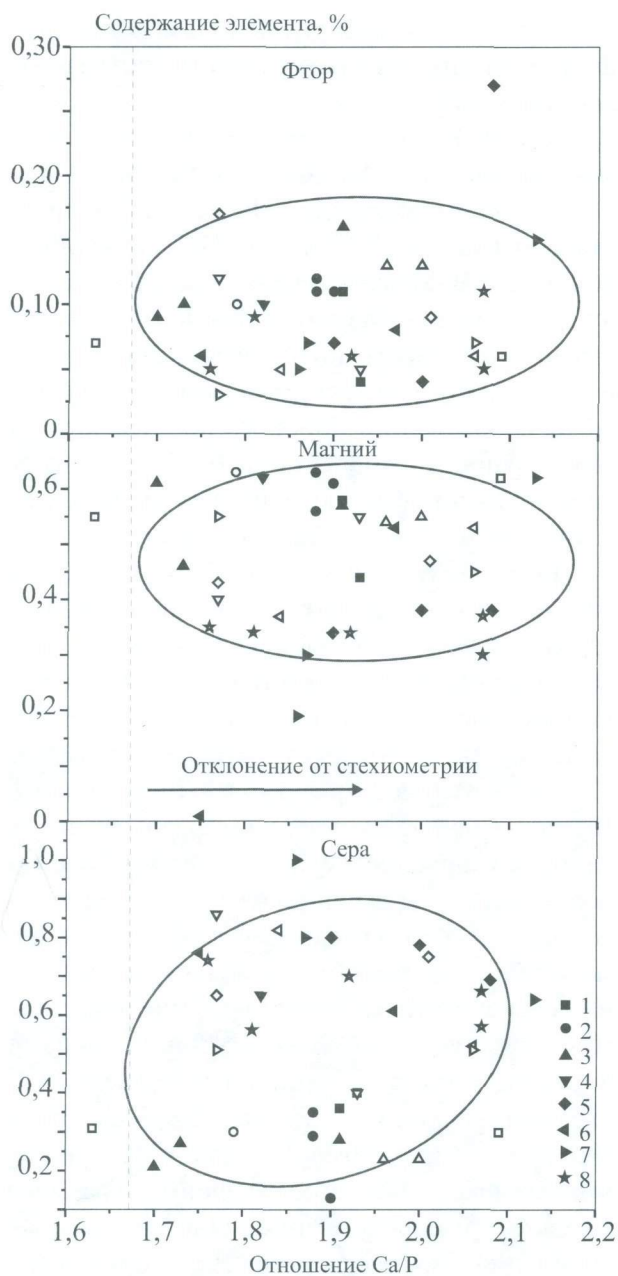


Рис. 3.15. Вариации элементного состава и Са/Р отношения по данным электронно-зондового микроанализа в центральных (незалитые знаки) и приповерхностных (залитые знаки) зонах ископаемых костных остатков *Arvicola terrestris* из местонахождений Кыбла 2, образцы К-1(1), К-2 (2), К-3 (3) и Навес Старик, образцы НС-1 (4), НС-2 (5), НС-3 (6), НС-4 (7) и НС-5 (8). Пунктир — величина молярного отношения Са/Р в современной кости.

вий и длительности фоссиллизации. Следует отметить также результаты работы (Fernandez-Jalvo et al., 2002), в которой приводятся данные исследования влияния переваривания костных тканей в желудках хищников с ис-

пользованием электронно-зондового микроанализа. В цитированной работе установлено, что фиксируется два тренда распределений элементов по объему кости: показано, что ионы Са, Р и О являются основными «маркерами» процесса переваривания — их содержание снижено в краевых зонах переваренной кости, и практически совпадает с таковым в центральной области свежей костной ткани. Этот же тренд характерен и для таких элементов, как Na, Mg и Sr, в противоположность F, Al, Ba, S, Si и Fe, концентрации которых увеличиваются в направлении краев.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее.

Проведена оценка методом РФА локального химического состава поверхностного слоя неоднородно-окрашенных костных фрагментов (содержания элементов Mn, Fe и др.); на примере ряда проб рассмотрены вопросы связи состава с цветом и интенсивностью окраски костей, испытавших процесс фоссиллизации различной степени. С использованием электронного микрозонда получены и проанализированы данные по локальному содержанию и формам распределения структурно-образующих и примесных элементов (Са, Р, Mg, F, S и др.) по различным зонам костных остатков; показано, что ряд элементов распределен по остаткам достаточно равномерно, для некоторых элементов фиксируются локально обогащенные и обедненные зоны. Установлено, что величины отношений Са/Р — показателя «первобытности» кости значительно варьируют по зонам костных остатков. Значимых тенденций изменения локального содержания основных структурно-образующих (матричных) и примесных элементов костных остатков в зависимости от их возраста и условий фоссиллизации не отмечено — они ведут себя достаточно нерегулярно. Сопоставление данных по локальному химическому составу костных остатков с интегральными данными (содержанием структурно-образующих и примесных микроэлементов в миллиграммовых навесках проб, приведенными в первой части настоящей монографии) указывает на большую перспективность использования интегральных характеристик в различных приложениях, в частности, при оценках относительного возраста и условий фоссиллизации.

3.5. Особенности микроструктуры по данным атомной силовой микроскопии

Нами изучены ископаемые челюсти *Arvicola terrestris* из голоценовых захоронений местонахождения Навес Старик (НС-1 — гор. 1, НС-2 — гор. 3 и НС-4 — гор. 11), а также ископаемые челюсти грызунов из местонахождения Кыбла 2. На рис. 3.16 приведены типичные трехмерные изображения фрагментов поверхности челюстей из верхнего, среднего и нижнего слоев захоронения Навеса Старик (НС-1, НС-2 и НС-4, соответственно). Качественное сопоставление объемных АСМ-изображений позволяет отметить следующее: на всех изображениях хорошо видна зернистая гранулоподобная структура костной ткани, высота рельефа единичных гранул минеральной составляющей апатита варьирует от 30 (НС-1, НС-4) до 55 нм (НС-2); образец НС-1 из верхнего слоя имеет достаточно однородную структуру; для образцов НС-2 и НС-4 перепад рельефа составляет порядка 400 и 800 нм, соответственно; во всех образцах фиксируются крупные «каналы» или «провалы» (затемненные области), возможно являющиеся каналами Гаверсовой системы, подвергшимися разрушению. Такие же особенности микроструктуры поверхности зафиксированы для остатков челюстей грызунов из местонахождения Кыбла 2.

Нами предпринята попытка проведения количественных численных оценок размера (и формы) зерен и объема (формы) порового пространства в ископаемых костных фрагментах с использованием программы Image Analysis 2.1.2. Насколько нам известно, ранее подобных оценок не проводилось; очевидно, что для выполнения подобного анализа необходима разработка специализированных программных

продуктов; возможности использования унифицированных программ типа Image Analysis достаточно ограничены.

Полученные результаты для двух фрагментов челюстей *Arvicola terrestris* из гор. 1 и гор. 11 местонахождения Навес Старик представлены на рис. 3.17 и 3.18. На трехмерных, объемных АСМ-изображениях различия между пробами проявляются лишь чисто качественно; количественные оценки выполнены нами с использованием серии двумерных АСМ-изображений порового пространства и зерен-гранул, отстоящих друг от друга на некоторую фиксированную величину (на рис. 3.17 и 3.18 этот «шаг» составляет 5 нм).

Результаты численной обработки представленных двумерных АСМ-изображений зерен-гранул минеральной компоненты — апатита и порового пространства для семи различных фрагментов челюсти *Arvicola terrestris* из разных горизонтов местонаждений Навес Старик и Кыбла 2 представлены на рис. 3.19. Видно, что фиксируется весьма различный вид гистограмм распределения количества изолированных пор и зерен апатита на различных сечениях каждого из фрагментов челюсти; отмечается тенденция сужения вида распределения с увеличением возраста костного остатка. Известно, что благодаря исходной высокой пористости костей, неорганические компоненты, входящие в их состав, находятся в состоянии химического обмена с осадочной средой, что вызывает изменение как формы и размера зерен, так и порового пространства при фоссилизации. Процессы деградации органической компоненты и химического обмена неорганической компоненты с окружающей средой сильно зависят от химической и гидрологической среды, а также от температуры. Очевидно,

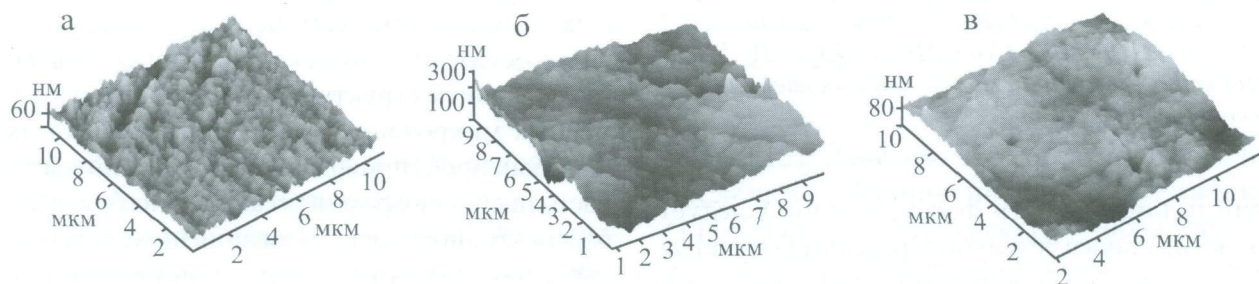


Рис. 3.16. Типичные трехмерные АСМ-изображения фрагментов поверхности челюстей *Arvicola terrestris* из гор. 1 (а), гор.3 (б) и гор.11 (в) местонахождения Навес Старик.

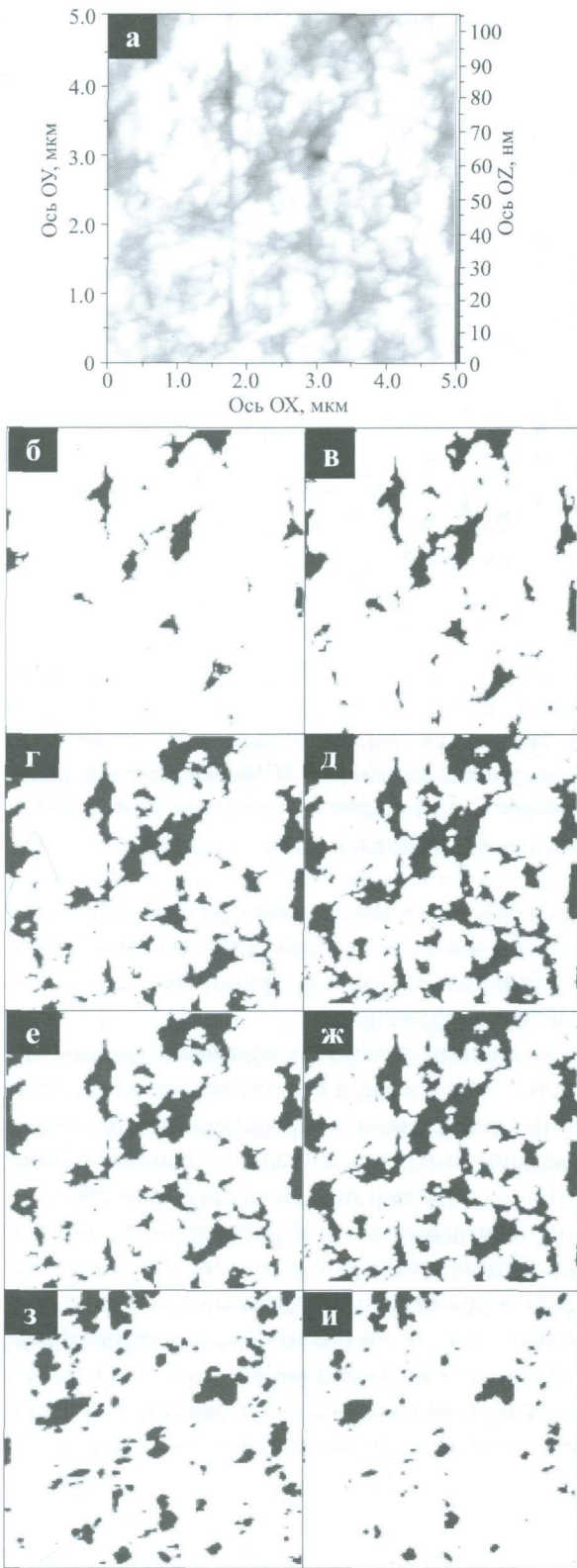


Рис. 3.17. Типичные трехмерное, объемное (а) и двумерные (б-и) АСМ-изображения порового пространства (б-д) и зерен-гранул (е-и) фрагмента челюсти *Argicola terrestris* из гор. 1 местонахождения Навес Старик. Двумерные (б-и) АСМ-изображения отстоят друг от друга на 5 нм; е — «нулевое» сечение или поверхность; черным на (б-и) обозначена форма пор или зерен-гранул.

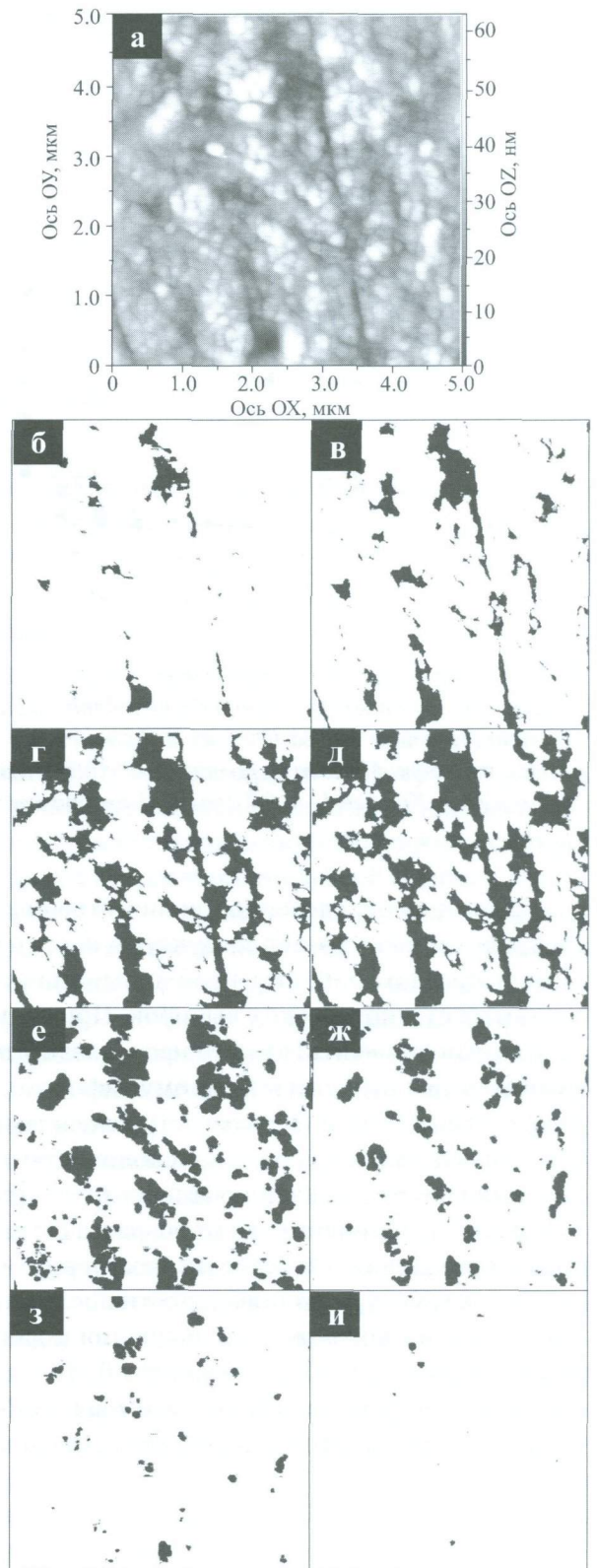


Рис. 3.18. Типичные трехмерное, объемное (а) и двумерные (б-и) АСМ-изображения порового пространства (б-д) и зерен-гранул (е-и) фрагмента челюсти *Argicola terrestris* из гор. 11 местонахождения Навес Старик. Двумерные (б-и) АСМ-изображения отстоят друг от друга на 5 нм; е — «нулевое» сечение или поверхность пробы; черным на (б-и) обозначена форма пор или зерен-гранул.

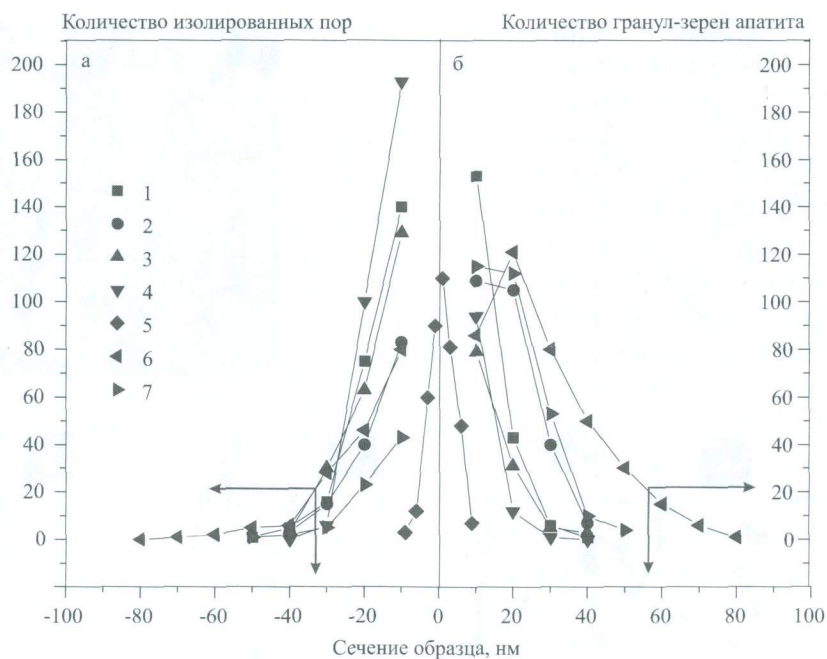


Рис. 3.19. Гистограммы распределения количества изолированных пор (а) и зерен-гранул апатита (б) на различных сечениях фрагментов челюсти *Articola terrestris* из гор. 1 (1), гор. 3 (2) и гор. 11 (3, 4) местонахождения Навес Старик и фрагментов челюсти грызунов из гор. 0 (5), гор. 1 (6) и гор. 5 (7) местонахождения Кыбла 2, полученные с использованием программы обработки АСМ-изображений Image Analysis 2.1.2. Кривые 1–4, 6, 7 для АСМ-изображения в масштабе 5×5 мкм, кривая 5 – в масштабе 1×1 мкм.

для выделения определенных количественных трендов изменения микроструктуры костных тканей при захоронении необходим анализ значимых статистических выборок. При этом необходимо заметить, что все исследованные нами образцы относятся к одному тафономическому типу и близки по возрасту, вследствие чего сделать каких-либо строгих количественных выводов по изменению микроструктуры поверхности в зависимости от возраста остатков нам не удалось. Описанные характеристики микроструктуры их поверхности послужат в будущем материалом для сравнения с данными по другим типам захоронений. Тем не менее, можно утверждать, что атомная силовая микроскопия как метод исследования пре-

образования костной ткани при фоссилизации имеет большие потенциальные возможности.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее.

Получены с использованием атомного силового микроскопа и проанализированы трехмерные изображения (с разрешением до 30 нм) поверхности зерен-гранул минеральной компоненты — апатита и порового пространства костной ткани для ряда фрагментов челюстей *Articola terrestris*; установлено, что гистограммы распределения количества изолированных пор и зерен апатита на различных сечениях фрагментов челюсти имеют различный вид; отмечена тенденция сужения вида распределения с увеличением возраста костного остатка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Во второй части работы на примере палеонтологических сборов, добытых при раскопках отложений плейстоцена и голоцена в карстовых полостях Урала, изложены материалы, расширяющие круг наших сведений о физико-химических свойствах ископаемых костных остатков млекопитающих. Исследования выполнены с использованием комплекса методов спектроскопии твердого тела — радио- и ИК-спектроскопии, электронно-зондового микроанализа, атомной силовой, сканирующей электронной и ИК-микроскопии. Сущность и возможности использования этих достаточно специализированных методов и подходов еще малоизвестны в смежных дисциплинах, в частности, среди специалистов по исторической экологии, палеонтологии и другим областям знания, связанных с науками о прошлом, где необходима надежная хронологическая основа. Вследствие этого авторы ставили перед собой в качестве центральной задачу по отработке приемов работы с ископаемыми остатками и ознакомления широких кругов специалистов с возможностями применения данных методик к изучению процессов фоссилизации и оценкам относительного возраста на примере ископаемых костных остатков из опорных зоогенных отложений Урала.

Кратко суммируя полученные результаты, отметим следующее.

1. Получены ИК-спектры серии костных и зубных остатков; показано, что они являются наложением большого числа существенно перекрывающихся широких полос; выделены четыре области, в которых сосредоточены линии (400–750, 800–1200, 1300–1700 и 2500–3800 см⁻¹), которые связаны с разными физическими типами колебаний основных структурных фраг-

ментов неорганической компоненты остатков — ортофосфорных группировок PO₄³⁻ (400–600, 960 и 1081 см⁻¹), молекулярной воды H₂O и OH⁻-группировок (1640 и 3400–3570 см⁻¹), а также карбонат-ионов CO₃²⁻ в двух различных А и В-позициях структуры минерала карбонат-гидроксиапатита (879, 1452, 1498, 1547 см⁻¹ и 872, 1416, 1472 см⁻¹, соответственно), замещающих PO₄³⁻-тетраэдры и OH⁻-группировки. На основании количественного анализа ИК-спектров остатков выполнены оценки степени упорядочения неорганической компоненты остатков, ионности химической связи, содержания и межпозиционного распределения карбонат-ионов в структуре остатков. Предложены две показательные диаграммы, связывающие численные параметры ИК-спектров и кристаллохимические свойства материала: степень упорядочения — ионность химической связи, содержание карбонат-ионов — их межпозиционное распределение; установлено, что экспериментальные данные образуют на них достаточно протяженные поля, положение отдельных точек на которых определяется целым рядом факторов, в частности и степенью фоссилизации отложений. Получены локальные ИК-микроскопические спектры костных остатков; установлено, что они содержат три группы плохо разрешенных полос поглощения в области 450–600, 750–1200 и 1350–1550 см⁻¹; полосы сопоставлены с таковыми для интегральных ИК-спектров («качество» последних — отношение сигнал/шум, интенсивности полос и их спектральное разрешение значительно выше); проанализированы вариации численных параметров локальных ИК-микроскопических спектров по внешним и внутренним участкам костных фрагментов.

2. Показано, что у исходных проб парамагнитного поглощения (сигналов ЭПР) не наблюдается; после их лабораторного облучения электронами наводится сигнал ЭПР в области g -фактора 2,00, имеющий сложную суперпозиционную форму; экстремумы (перегибы) на спектрах фиксируются при значениях g -фактора 2,015, 2,012, 2,007, 2,00, 2,004, 2,002 и 1,998; они связаны с разными типами радиационных карбонатных ион-радикалов $\text{CO}_n^{\text{m}\cdot-}$, а также с ион-радикалом органического происхождения ($R_{\text{рад}} g=2.00$). Рассмотрены модели карбонатных радикалов — $\text{CO}_2^{\cdot-}$ (орторомбический, поверхностный), $\text{CO}_2^{\cdot-}$ (изотропный, поверхностный-объемный?), $\text{CO}_3^{\cdot-}$ (орторомбический, поверхностный), $\text{CO}_3^{\cdot-}$ (орторомбический, объемный), $\text{CO}_3^{\cdot-}$ (изотропный, поверхностный), $\text{CO}_3^{\cdot-}$ (изотропный, объемный), $\text{CO}_3^{3\cdot-}$ (орторомбический, объемный), $\text{CO}_3^{3\cdot-}$ (изотропный, объемный). Предположено, что различное соотношение карбонатных радикалов и органического центра $R_{\text{рад}}$ в облученных остатках является следствием как различного содержания в пробах непарамагнитных предцентров — карбонатных группировок CO_n , так и различной эффективности радиационного дефектообразования в материале — образования парамагнитных центров при фиксированной дозе облучения. Показано, что для молодых и современных остатков типично доминирование объемных (структурных) карбонатных ион-радикалов $\text{CO}_3^{3\cdot-}$; в древних пробах может быть более значительным вклад поверхностных ион-радикалов $\text{CO}_2^{\cdot-}$. При этом у каждой из проб фиксируются достаточно индивидуальные особенности, обусловленные спецификой химического обмена неорганической компоненты с осадочной средой и дегградации органической.

3. Установлено, что после отжига на воздухе в лабораторных условиях в интервале температур 200–650 °С у костных и зубных остатков регистрируется сигнал от парамагнитного центра в области g -фактора 2.00; предположено, что он связан с ион-радикалами $R_{\text{тх}}$, индуцированными термохимическим преобразованием (термодеструкцией) органической компоненты; проанализированы параметры формы и ширины линии ион-радикалов $R_{\text{тх}}$; отмечено, что ширина сигнала, регистрируемого в ископаемых костных остатках пос-

ле лабораторной термообработки при 100–200 °С, является чувствительной характеристикой возраста объектов: с его увеличением ширина линии уменьшается. Исследованы температурные эффекты возникновения-разрушения ион-радикалов органического вещества в присутствии кислорода воздуха, который определяет перестройку его химических связей, окисление углеродной матрицы и возникновение-разрушение ион-радикалов $R_{\text{тх}}$. Отмечена тенденция роста термохимической «эффективности» образования ион-радикалов $R_{\text{тх}}$ с увеличением возраста ископаемых остатков: в пробах древних захоронений радикал появляется после отжига проб при пониженных температурах. Установлена корреляция отношения концентраций C_{600}/C_{400} в пробах после их отжига при температурах 600 и 400 °С с долей высокотемпературной органики, оцененной по данным термического анализа; показано, что отношения концентраций C_{600}/C_{400} можно использовать в качестве критерия степени преобразованности органической компоненты проб.

4. Получены с использованием электронного сканирующего микроскопа и проанализированы изображения поверхности серии ископаемых костных остатков различного возраста; зафиксированы эффекты гидролитической дегградации органических компонентов и преобразования неорганических составляющих — деструкция, увеличение пористости, шелушение костной ткани, бактериальное разложение, гниение, разложение первичной структуры и образование вторичных минералов.

5. Получены с использованием атомного силового микроскопа и проанализированы трехмерные изображения (с разрешением до 30 нм) поверхности зерен-гранул минеральной компоненты — апатита и порового пространства костной ткани для ряда фрагментов челюстей *Arvicola terrestris*; установлено, что гистограммы распределения количества изолированных пор и зерен апатита на различных сечениях фрагментов челюсти имеют различный вид; отмечена тенденция сужения вида распределения с увеличением возраста костного остатка.

6. Проведена оценка методом РФА локального химического состава поверхностного

слоя неоднородно окрашенных костных фрагментов (содержания элементов Mn, Fe и др.); на примере ряда проб рассмотрены вопросы связи состава с цветом и интенсивностью окраски костей, испытавших процесс фоссилизации различной степени. Получены с использованием электронного микронзонда и проанализированы данные по локальному содержанию и формам распределения структурно-образующих и примесных элементов (кальция, фосфора, фтора, серы, магния и др.) по различным зонам костных остатков; показано, что ряд элементов распределен по остаткам достаточно равномерно с некоторым уменьшением их концентрации в направлении к центральной части; для некоторых элементов фиксируются локально обогащенные и обедненные зоны. Установлено, что величины отношений Ca/P — показателя «первобытности» кости — значительно варьируют по зонам костных остатков; параметр Ca/P в современной кости близок к 2.15 (молярное отношение составляет 1.67), практически во всех пробах это отношение превышает стехиометрический показатель, что явно свидетельствует об образовании вторичного кальцита. Значимых тенденций изменения локального содержания основных структурно-образующих (матричных) и примесных элементов костных остатков в зависимости от их возраста и условий фоссилизации не отмечено — они ведут себя достаточно нерегулярно. Сопоставление данных по локальному химическому составу костных остатков с интегральными данными (содержанием структурно-образующих и примесных микроэлементов в миллиграммовых навесках проб, приведенными в первой части настоящей монографии) указывает на большую перспективность использования последних в различных приложениях, в частности, при оценках относительного возраста и условий фоссилизации интегральных характеристик.

7. С целью теоретической интерпретации особенностей микро- и наноструктуры био-

фосфатов костной ткани проведено компьютерное моделирование электронного строения неорганической составляющей костной ткани (минерала карбонатфторапатита) неэмпирическим методом X_α -дискретного варьирования. Проанализированы энергетические и пространственные распределения электронной плотности; рассмотрены закономерности химической связи в различных кристаллохимических позициях катионов Ca₁, Ca₂ и P. Пространственным интегрированием электронной плотности рассчитаны эффективные заряды ионов и величины степени ионности химической связи катионов с анионами; показано, что степень ионности связи Ca₂ с анионами выше, чем у Ca₁. Показано, что из числа трех кристаллографически неэквивалентных анионов кислорода O₁, O₂, O₃ наименьшей степенью ковалентности химической связи с катионами характеризуется атом O₃; данный эффект может быть ответственным за наблюдаемые особенности колебательного спектра тетраэдров PO₄, в частности, за расщепление полос в ИК-спектрах. Отметим, что с точки зрения интерпретации экспериментальных результатов по биогенным апатитам, большой интерес представляют расчеты изоморфных замещений в катионной и анионной подрешетках — (TR, Mn, Mg, Sr, Pb) → Ca1 (Ca2) и CO₃ → OH и PO₄, а также кальциевых и фосфорных вакансий (для Ca и P-дефицитных костных тканей); первоначальную основу для таких расчетов составляют выполненный нами анализ электронной структуры идеализированных фрагментов апатита.

Выполненные исследования указывают на перспективность использования комплексного подхода, включающего различные методы спектроскопии твердого тела — радио- и ИК-спектроскопию, электронно-зондовый микроанализ, атомную силовую, сканирующую электронную и ИК-микроскопию, для исследования преобразования костной и зубной ткани при фоссилизации.

SUMMARY

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

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

Part 2. Infrared and radio-spectroscopy, microscopy

In the second part of our work some materials expanding the data about physical and chemical properties of mammals fossil bone remains are presented by the example of palaeo-theriological collections gathered during excavations of Pleistocene and Holocene deposits in Ural's karst cavities.

Experiments are carried out by means of a set of solid state spectroscopy methods (radio- and infrared spectroscopy, electron probe microanalysis, atomic force and scanning electron microscopy).

The essence and possibilities of application of these specific methods and approaches are not well-known yet in interdisciplinary area, in particular among specialists in the field of historical ecology and palaeontology and other areas connected with sciences about the past where there is a demand for a reliable chronological basis. Therefore authors had set a central problem of development of fossil bone and teeth remains processing techniques and introducing to broad circles of specialists the application possibilities of mentioned methods to fossilization processes investigation and relative age evaluation by the example of fossil remains from selected Ural's zoogenic deposits.

Briefly summarized results are given below.

1. Obtained infrared spectra of bone and tooth remains series correspond to a superposition of many overlapping broad bands; there are four spectrum ranges (400–750, 800–1200, 1300–1700 and 2500–3800 cm^{-1}), in which infrared bands attributed to inorganic phase basic structural fragments vibrations of different physical type are concentrated – ortho-

phosphate groups PO_4^{3-} (400–600, 960 and 1081 cm^{-1}), molecular water H_2O and OH^- groups (1640 and 3400–3570 cm^{-1}), as well as carbonate-ions CO_3^{2-} in two different A and B – positions of carbonate-hydroxyapatite structure substituting PO_4^{3-} tetrahedra and OH^- groups (879, 1452, 1498, 1547 cm^{-1} and 872, 1416, 1472 cm^{-1} , respectively). Based on a quantitative analysis of bone remains IR-spectra estimations of inorganic constituent crystallinity and ionicity – covalence degree, carbonate content and interpositional distributions in remains structure were made. Two demonstrative diagrams connecting IR – spectrum numeric parameters and material's crystal chemistry properties are suggested: crystallinity degree (IRSF) *vs.* chemical bond ionicity, and carbonate content *vs.* their interpositional distribution. Experimental data was found to form extended fields where the location of certain points is defined by a number of factors, in particular remains fossilization degree.

Obtained local infrared microscopy spectra of bone remains contain three groups of poorly resolved adsorption bands in the range 450 – 600, 750–1200 and 1350–1550 cm^{-1} ; these bands were compared to those of integral IR-spectra and the «quality» of latter – signal-to-noise ratio, band intensities and their spectral resolution was significantly higher; the variations of local IR-microscopy spectra numeric values had been analyzed for internal and external sections of bone fragments.

2. No paramagnetic absorption (ESR signal) was observed for initial samples; after their laboratory electron exposure ESR signal is

induced in g -factor range of 2.00 having complex superpositional form; extremums (inflections) of curves are observed at g -factor of 2.015, 2.012, 2.007, 2.00, 2.004, 2.002 and 1.998; they correspond to different types of radiation carbonate ion-radicals CO_n^m as well as to ion-radicals of organic origin (R_{rad} , $g=2.00$). Carbonate radical models are examined: CO_2^- (orthorhombic, surface), CO_2^- (isotropic, surface – bulk?), CO_3^- (orthorhombic, surface), CO_3^- (orthorhombic, bulk), CO_3^- (isotropic, surface), CO_3^- (isotropic, bulk), CO_3^{3-} (orthorhombic, bulk), CO_3^{3-} (isotropic, bulk). Different relationship between carbonate radicals and organic center R_{rad} in irradiated bone remains was assumed to result from differences in non-paramagnetic pre-centers content in samples (CO_n carbonate groups) as well as differences in radiation defect formation efficiency in the material (paramagnetic center formation at fixed exposure dose). Young and contemporary bone remains demonstrated prevailing of bulk (structural) carbonate ion-radicals CO_3^{3-} ; for ancient fossilized samples contribution of surface ion-radicals CO_2^- is more significant. Nevertheless, every sample has its own individual features provided by specific chemical exchange of inorganic phase with sediment environment as well as degradation of organic phase.

3. After heat treatment of bone and teeth remains on air in temperature range of 200 – 650 °C an ESR signal from paramagnetic center with g -factor of 2.00 is registered and considered to be provided by ion-radicals R_{tc} induced due to thermo-chemical transformation (thermo-destruction) of organic constituent. Ion-radical R_{tc} line shape and width parameters are analyzed. The width of a signal observed in fossil bone remains after heat treatment at 100–200 °C appeared to be a sensitive characteristic of objects' age: upon age increasing the line width decreased. Temperature effects of organic matter ion-radicals formation – destruction were investigated in air oxygen environment which defines rearrangement of its chemical bonds, carbon matrix oxidation and formation (destruction) of R_{tc} ion-radicals. Increasing trend in thermo-chemical «efficiency» of ion-radicals R_{tc} formation upon fossil remains age increasing is noticed: in the samples of ancient burials the signal from ion-radical R_{tc} appeared after heat

treatment at lower temperatures. A correlation is established between concentration ratio C_{600}/C_{400} in samples after heat treatment at 600 and 400 °C respectively, and high-temperature organic fraction estimated from thermal analysis data; concentration ratios C_{600}/C_{400} were assumed to use as a criterion of conversion degree of sample's organic constituent.

4. Obtained SEM images of uneven-aged bone fragments surfaces were analyzed; organic components hydrolytic degradation and inorganic constituent conversion – destruction, porosity increase, peeling of bone tissue, bacterial attack, rotting, initial structure decomposition and secondary mineral formation is registered.

5. Obtained AFM three-dimensional images (resolution up to 30 nm) of grain surfaces of mineral phase (apatite) and pore space of bone tissue for a number of water vole (*Arvicola terrestris*) jaws fragments; distribution histograms of isolated pores amount and apatite grains in different cross-sections of jaw fragments demonstrated different appearance; the narrowing trend of distribution form upon bone remain age increasing was noticed.

6. The evaluation of local chemical composition of bone fragments' dissimilarly colored surfaces is carried out by x-ray fluorescence analysis (content of Mn, Fe, etc.); by the example of a number of samples the questions concerning color and coloring intensity of bones exposed to fossilization processes of different degree in connection with their chemical composition are examined.

Obtained by electron probe microanalysis data about local composition and forms of distribution of structure-forming and trace elements (Ca, P, F, S, Mg, Na) are analyzed for different areas of bone remains fragments; a number of elements demonstrated a uniform distribution with a slight decrease towards the central part of bones while for others locally enriched and depleted areas are registered.

Pristine bone Ca/P ratios were found to vary significantly through bone remains areas and almost in all samples exceeded stoichiometric value of 2.15 (molar ratio of 1.67) in contemporary bones which indicates secondary calcite formation. There were no significant alterations of local content of bones' structure-forming and trace elements registered depending on their age and conditions

of fossilization – they had rather irregular behavior. Bone local chemical composition data as compared to integral data (structure-forming and trace elements contents in milligram samples obtained in the first part of the book) indicates the suitability of using the latter in different applications, particularly for relative age and fossilization conditions estimations.

7. In order to provide the theoretical interpretation of biophosphate micro- and nanostructure peculiarities of bone tissue, computer modeling of bone inorganic phase (carbonated hydroxyapatite) electronic structure was carried out by means of non-empirical X_α -discrete varying method. Space and energetic distributions of electronic density are analyzed; chemical bond regularities in different crystal-chemical positions of cations Ca_1, Ca_2 and P are examined. Ion efficient charges and values of ionicity degree of chemical bond between cations and anions are calculated by space integration of electronic density; the degree of bond ionicity of Ca_2 to anions was higher than Ca_1 . Among three

crystallographically unequivalent oxygen anions (O_1, O_2, O_3) O_3 atom had demonstrated the lowest covalence degree of cation; mentioned effect can be responsible for observed characteristic features of PO_4 tetrahedron vibration spectrum, in particular for IR-bands splitting. It should be noticed that from the point of view of biogenic apatites experimental data interpretation, cation and anion sub-lattice isomorphic substitution (TR, Mn, Mg, Sr, Pb) \rightarrow Ca1 (Ca2) and $CO_3 \rightarrow OH$ и PO_4 calculations is of a great interest, as well as calcium and phosphorus vacancies (for Ca and P-deficient bone tissues). Initial base for such calculations is represented by performed analysis of electronic structure of apatite idealized fragments.

Fulfilled research had pointed out to perspectives of using such integrated approach including different solid state spectroscopy methods (radio-, IR-spectroscopy), electron probe microanalysis, atomic force, scanning electron and infrared microscopy for investigation of bone and teeth tissues conversion during fossilization.

ЛИТЕРАТУРА

- Алиев С.А. Экология и энергетика биохимических процессов превращения органического вещества почв. Баку: Изд-во ЭЛМ, 1978. 252 с.
- Бейдер Р. Атомы в молекулах. М.: Мир, 2001. 532 с.
- Брик А.Б., Данильченко С.Н., Радчук В.В. и др. Термоактивируемые изменения свойств биогенных и синтетических карбонатсодержащих апатитов по данным рентгеновской дифракции и ЭПР // Минералогический журнал, 2007. Т. 29. № 2. С. 32–47.
- Брик А.Б., Щербина О.И., Хаскелл Э.Х., Соботович Э.В., Калинин А.М. О механизмах изменения парамагнитных центров в эмали зубов при нагревании по данным ЭПР // Минералогический журнал, 1997. Т. 19. № 4. С. 3–13.
- Брик А.В., Радчук В.В. Ретроспективная инструментальная дозиметрия // Природа, 1994. № 2. С. 3–11.
- Бриллиант М.Д., Клевезаль Г.А., Мордвинцев П.И. и др. Определение накопленной дозы гамма-излучения по эмали зуба // Гематология и трансфузиология, 1990. № 12. С. 11–15.
- Вотьяков С.Л., Галахова О.Л., Петрищева В.Г., Гуляева Т.Я., Леонова Л.В., Розанов А.Ю., Ушатинская Г.Т. Особенности структуры и микроэлементного состава минералов, слагающих ископаемые строматолитовые постройки и современные цианобактериальные маты (методические основы анализа) // Ежегодник ИГГ УрО РАН – 2006. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2007. С. 292–299.
- Вотьяков С.Л., Галеев А.А., Галахова О.Л., Леонова Л.В., Ильиных А.С. ЭПР как метод исследования органической компоненты биогенных карбонатных пород (на примере строматолитсодержащих пород рифея Южного Урала) // Ежегодник ИГГ УрО РАН – 2005. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2006. С. 39–47.
- Вотьяков С.Л., Ронь Г.И., Борисов Д.Р., Мандра Ю.В. Радиационные парамагнитные дефекты в биогенных апатитах // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвузовский сборник научных трудов. Выпуск 2. Екатеринбург, 1999. С. 26–33.
- Вотьяков С.Л., Ронь Г.И., Борисов Д.Р., Мандра Ю.В., Краснобаев А.А. Особенности радиационного дефектообразования в биогенных апатитах // Ежегодник ИГГ УрО РАН – 1997. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1998. С. 129–134.
- Вотьяков С.Л., Смирнов Н.Г., Киселева Д.В., Шагалов Е.С., Садыкова Н.О., Главатских С.П., Быков И.В., Чередищенко Н.В., Березикова О.А. Кристаллохимия, микроморфология и свойства биоминералов костных остатков млекопитающих четвертичного периода // Ежегодник ИГГ УрО РАН -2007. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2008. С. 230–238.
- Галеев А.А., Муравьев Ф.А., Винокуров В.М., Булка Г.Р. Дифференциация рассеянного органического вещества в различных литолого-фациальных условиях пермского палеобассейна Татарстана (по данным ЭПР) // Сб. «Некристаллическое состояние твердого минерального вещества». Материалы международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 228–230.
- 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., Занин Ю.Н. Факторы стабилизации парамагнитных радикалов $\text{CO}_2^{\cdot-}$, $\text{CO}_3^{\cdot-}$ и CO_3^{3-} в природных карбонатапатитах // Журнал структурной химии, 1998. Т. 39. № 5. С. 821–842.
- Данильченко С.Н. Структура и свойства апатитов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения (обзор) // «Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка», 2007. № 2. С. 33 – 59.
- Зорина М.Л., Кольцов А.Б., Франк-Каменецкая О.В., Озаровская О.В. Оценка структуры и состава костных тканей по ИК-спектрам при исследовании палеоландшафтов // Историческая геология и эволюционная география. СПб., 2004. № 4. С. 51–56.
- Иванова В.В., Никольский П.А. Природа окраски ископаемой кости / Тезисы докладов IV Международной мамонтовой конференции. Якутск, 2007. С. 55.
- Иванова В.В., Никольский П.А. Распределение редкоземельных элементов в ископаемых костных остатках как индикатор возраста / Тезисы докладов IV Международной мамонтовой конференции. Якутск, 2007. С. 55–56.
- Кнубовец Р.Г., Кисловский Л.Д. Исследование анионных замещений в апатитах методом инфракрасной спектроскопии // В сб. Физика апатита. Наука. СО. Новосибирск, 1975. С. 63–89.

- Корого А.А. Введение в биоминералогию. С-Петербург: Недра, 1992. 280 с.
- Крутиков В.Ф. Парамагнитные центры в апатите древних фосфоритов // Физика минералов и их аналогов. Л.: Наука, 1991. С. 19–26.
- Муравьев Ф.А., Булка Г.Р., Винокуров В.М., Галеев А.А., Низамутдинов Н.М., Халым-баджа В.Г., Хасанова Н.М. Типоморфизм маркирующих горизонтов пермских отложений РТ по данным ЭПР // Доклады Международного Симпозиума «Верхнепермские стратотипы Поволжья» М: ГЕОС, 2000. С. 358–366.
- Озаровская О.В., Зорина М.И. Состав и структура карбонатапатита костной ткани по данным ИК-спектроскопии // Записки всероссийского минералогического общества, 2008. № 5. С. 73–79.
- Пальчик Н.А., Гончар А.М., Григорьева Т.Н., Столповская Н.П. Сравнительный анализ биогенного карбонатгидроксиапатита и его синтетического аналога как материала для костной пластики // Химия в интересах устойчивого развития, 2003. Т. 11. № 2. С. 393–398.
- Рыжков М.В. Новый метод вычисления эффективных зарядов на атомах в молекулах, кластерах и твердых телах // Журнал структурной химии, 1998. Т. 39. № 6. С. 1134–1140.
- Смирнов Н.Г., Вотяков С.Л., Садыкова Н.О., Киселева Д.В., Щаплова Ю.В. Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста. Часть 1. Термический и масс-спектрометрический элементный анализ. Екатеринбург: «Гощицкий», 2009. 118 с.
- Соломонов В.И., Михайлов С.Г. Импульсная катодолюминесценция и её применение для анализа конденсированных веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 183 с.
- Тихомирова Н.Н., Воеводский В.В. Метод анализа формы линий электронного парамагнитного резонанса. Оптика и спектроскопия, 1959. С. 829–833.
- Цимбалистов А.В., Пухур О.Л., Франк-Каменецкая О.В., Голубцов В.В., Плоткина Ю.В. Результаты исследования морфологического строения, химического состава и параметров кристаллической решетки апатитов твердых тканей зубов // Научные исследования в стоматологии, 2004. Т. 2. С. 60–63.
- Binet L., Courier D., Derenne S., F. Robert Heterogeneous distribution of paramagnetic radicals in insoluble organic matter from the Orgueil and Murchison meteorites // Geoch. Cosmoch. Acta. 2002. V. 66. P. 4177–4186.
- Conard J. EPR in fossil carbonaceous materials // Magnetic Resonance. Introduction, Advanced Topics and Application to Fossil Energy. Dordrecht: Reidel, 1984. P. 441–459.
- Dickneider T.A., Scull S., Whelan J.K., Blough N.V. EPR study of kerogens from Middle Valley, Northern Juan de Fuca Ridge (ODP Leg 139) // Org. Geochem. 1997. V. 26. N. 5/6. P. 341–352.
- Fernandez-Jalvo Y., Monfort M.D.M. Experimental taphonomy in museums: preparation protocols skeletons and fossil vertebrates under the scanning electron microscopy // Geobios. V. 41. 2008. P. 157–181.
- Fernandez-Jalvo Y., Sanchez-Chillon B., Andrews P., Fernandez-Lopez S., Alcalá-Martinez L. Morphological taphonomic transformations of fossil bones in continental environments, and repercussions on their chemical composition // Archaeometry. 2002. № 44. V. 3. P. 353–361.
- Gibbs G.V., Cox D.F., Crawford T. et al. A mapping of the electron localization function for the silica polymorphs: evidence for domains of electron pairs and sites of potential electrophilic attack // Phys. Chem. Minerals. 2002. V. 29. P. 307–318.
- Glimcher M.J. Bone: Nature of the Calcium Phosphate Crystals and Cellular, Structural, and Physical Chemical Mechanisms in Their Formation // Rev. Miner. & Geochem., 2006. V. 64. P. 223–282.
- Gourier D., Binet L., Sczypczak A., Derenne S., Robert F. Search for EPR markers of the history and origin of the insoluble organic matter in extraterrestrial and terrestrial rocks // Spectrochimica Acta, 2004. Part A. V. 60. P. 1349–1357.
- Hedges R.E.M. Bone diagenesis: an overview of processes // Archaeometry, 2002. № 44. V. 3. P. 319–328.
- <http://database.iem.ac.ru/mincryst>
- Hubert J.F., Panish P.T., Chure D.J., Probst K.S. Chemistry, microstructure, petrology, and diagenetic model of Jurassic dinosaur bones, Dinosaur National Monument // Utah. J. Sed. Res., 1996. V.66. P. 531–547.
- Ikeya M., Miyagawa J., Okajima S. ESR dosimetry for atomic bomb survivors using shell buttons and tooth enamel // Jap. J. Appl. Phys., 1984. V. 24. № 9. P. 697–699.
- Ishii H., Ikeya M. ESP dosimetry of teeth residents close to Chernobyl Reactor accidents // J. Nucl. And Technol., 1990. V. 27. № 12. P. 1153–1157.
- Ivanova T. I., Frank-Kamenetskaya O. V., Kol'tsov A. B. Synthesis, crystal structure and thermal decomposition of potassium-doped carbonated hydroxyapatite // Z. Krist., 2004. № 219. P. 479–486.
- Ivanova T.I., Frank-Kamenetskaya O.V., Kol'tsov A.B., Ugolkov V.L. Crystal structure of calcium-deficient carbonated hydroxyapatite. Thermal decomposition // J. solid state chemistry, 2001. V. 160. P. 340–349.

- Jans M.M.E., Kars H., Nielsen-Marsh C.M., Smith C.I., Nord A.G., Earl N. In situ preservation of archaeological bone: a histological study within a multidisciplinary approach // *Archaeometry*, 2002. № 44. V. 3. P. 343–352.
- Jones F.H. Teeth and bones: application of surface science to dental materials and related biomaterials // *Surface science reports*, 2001. № 42. P. 75–205.
- Kolodny Y., Luz B., Sander M., Clemens W.A. Dinosaur bones: fossils or pseudomorphs? The pitfalls of physiology reconstruction from apatitic fossils // *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, 1996. № 126. P. 161–171.
- Landis W.J. The strength of a calcified tissue depends in part on the molecular structure and organization of its constituent mineral crystals in their organic matrix // *Bone*, 1995. V. 16. P. 533–544.
- LeGeros R.Z. Properties of Osteoconductive Biomaterials: Calcium Phosphates // *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 2002. V. 395. P. 81–98.
- Medical mineralogy and geochemistry* / Ed. Sahai N., Schoonen M.A.A // *Rev. Miner. & Geochem.*, 2006. V. 64. 332 p.
- Otto C., de Grauw C.J., Duindam J.J., Sijtsma N. M., Greve J. Applications of Micro-Raman Imaging in Biomedical Research // *Journal of Raman Spectroscopy*, 1998. V. 28. № 2–3. P. 143–150.
- Pan Y., Fleet M. Compositions of the Apatite-group Minerals: Substitution mechanisms and controlling factors // *Rev. Miner. & Geochem.*, 2002. V. 48. P. 13–50.
- Perdikatsis W. *Materials Science Forum*, 1991. № 79–82. P. 809–814.
- Phosphates* / Ed. Kohn M. L., Rakovan J. & Hughes J. M. // *Rev. Miner. & Geochem.*, 2002. V. 48. 742 p.
- 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.
- Reiche I., Vignaud C., Menu M. The crystallinity of ancient bone and dentine: new insights by transmission electron microscopy // *Archaeometry*, 2002. № 44. V. 3. P. 447–459.
- Revenko I., Sommer F., Minh D.T., Garrone R., Franc J. Atomic force microscopy study of the collagen fibre structure // *Biol. Cell*, 1994. № 80 (1). P. 67–79.
- Shi J., Klocke A., Zhang M., Bismayer U. Thermally-induced structural modification of dental enamel apatite: Decomposition and transformation of carbonate groups // *Eur. J. Mineral.*, 2005. V. 17. P. 769–775.
- Sillen A. Biogenic and diagenetic Sr/Ca in Plio-Pleistocene fossils of the Oto Shungura Formation // *Paleobiol.*, 1986. V. 121. P. 311–323.
- Sillen A., Le Geros R. Solubility profiles of synthetic apatites and of modern and fossil bones // *J. Archaeol. Sci.*, 1991. V. 18. P. 385–397.
- Skrzypczak A., Binet L., Chabrol D., Gourier D. Tracking the oldest traces of life by EPR // *Advanced Techniques & Applications of EPR. 38 Annual International Meeting*, 2005. Bath. France.
- Soares L. E. S., Brugnera Junior A., Zanin F., Pacheco M. T. T., Martin A. A. Molecular analysis of Er:YAG laser irradiation on dentin // *Braz. Dent. J.*, 2006. V. 17. № 1. P. 15–19.
- Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // *J. Magnetic Resonance*, 2006. V. 178. P. 42–55.
- Sudarsanan K., Young R.A. Significant precision in crystal structural details: holly springs hydroxyapatite // *Acta. Crystallogr.*, 1969. V. B25. P. 1534–1543.
- Surovell T.A., Stiner M.C. Standardizing infra-red measures of bone mineral crystallinity: an experimental approach // *J. Archaeol. Sci.*, 2001. V. 28. P. 633–642.
- Tarnowski C.P., Ignelzi Jr M.A., Morris M.D. Mineralization of Developing Mouse Calvaria as Revealed by Raman Microspectroscopy // *Journal of Bone and Mineral Research*, 2002. V. 17. № 6. P. 1118–1126.
- Thomas D. B., Fordyce R. E., Frew R. D., Gordon K.C. A rapid, non-destructive method of detecting diagenetic alteration in fossil bone using Raman spectroscopy // *Journal of Raman Spectroscopy*, 2007. V. 38. № 12. P. 1533–1537.
- Trueman C.N., Tuross N. Trace elements in recent and fossil bone apatite // *Rev. Miner. & Geochem.*, 2002. V. 48. P. 427–453.
- Turner-Walker G., Syversen U. Quantifying histological changes in archaeological bones using BSE-SEM image analysis // *Archaeometry*, 2002. № 44. V. 3. P. 461–468.
- Veis A. Mineralization in Organic Matrix Frameworks // *Rev. Miner. & Geochem.*, 2003. V. 54. P. 249–283.
- Weiner S., Bar-Yosef O. States of preservation of bones from prehistoric sites in the Near East: a survey // *J. Archaeol. Sci.*, 1990. V. 17. P. 187–196.
- Weiner S., Dove P. M. An Overview of Biomineralization Processes and the Problem of the Vital Effect // *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 2003. V. 54. P. 1–29.
- Weiner S., Wagner H.D. The material bone: Structure-Mechanical Function Relations // *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1998. V. 28. P. 271–298.
- Wentrup-Byrne E., Armstrong C. A., Armstrong R.S., Collins B.M. Fourier Transform Raman Microscopic Mapping of the Molecular Components in a Human Tooth // *Journal of Raman Spectroscopy*, 1998. V. 28. № 2–3. P. 151–158.
- Wopenka B., Pasteris J.D. A mineralogical perspective on the apatite in bone // *Material science and engineering*, 2005. V. 25. P. 131–143.

2000 99

Научное издание

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

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

*Рекомендовано к изданию Ученым советом
Института экологии растений и животных УрО РАН*

Компьютерная верстка
и оформление обложки
С. Трофимовой

Подписано в печать 27. 11. 2009 г. Формат 60×90\ 1/8
Гарнитура Petersburg. Бумага ВХИ.
Печать офсетная. Усл. печ. листов 10,25.
Тираж 200 экз. Заказ № 117
Цена договорная.

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

5705