

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ СУБФОССИЛЬНЫХ ОСТАНКОВ КОСТНОЙ ТКАНИ СЕВЕРНЫХ ОЛЕНЕЙ ПО ДАННЫМ ИК ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

Лепеха С.В.<sup>1</sup>, Киселёва Д.В.<sup>1</sup>, Косинцев П.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия, Kurganka\_@bk.ru

<sup>2</sup>Институт экологии растений и животных УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Костная ткань останков животных и человека, представляющая собой композитный материал из минеральной и органической фаз, является важным источником информации о биохимических процессах, протекавших в организме при его жизни и после захоронения. Изучение структуры и химического состава найденных костных останков в совокупности с изучением других небиологических находок позволяет дать полную характеристику места захоронения.

В среде осадконакопления костная ткань нередко претерпевает ряд изменений: теряет органическую составляющую, могут происходить процессы приноса или вымывания химических элементов. Все изменения отражаются не только на химическом составе, но и на кристаллической структуре биоапатита [Piga et al., 2011, 2016].

Изучение костных останков, как правило, проводят рядом дополняющих друг друга физических и химических методов анализа. Одним из наиболее информативных методов является инфракрасная Фурье спектроскопия, которая позволяет определить присутствие органической составляющей, оценить степень кристалличности фосфатной матрицы апатита и вхождение в неё карбонат ионов, а также воды [Lebon et al., 2011; Puceat et al., 2004].

**Цель работы** – характеристика структурных особенностей субфоссильных останков северных оленей из палеонтологического памятника Усть-Полуй с помощью метода инфракрасной Фурье спектроскопии:

оценка степени кристалличности, степени карбонизации и вхождения карбонат ионов.

### Образцы и метод исследования

Образцы исследования представлены костным апатитом останков северных оленей (череп, рога) из городища Усть-Полуй, Салехард, п-ов Ямал. Останки накапливались в течение 500 лет и сохранялись в условиях мерзлоты около 2000–2500 лет [Losey et al., 2017]. Для сравнения был исследован костный апатит останков современного северного оленя.

Измерения выполнены на инфракрасном Фурье спектрометре Spectrum One фирмы Perkin Elmer методом прессования таблеток с KBr в средней ИК области 450–4000 см<sup>-1</sup>. Навеска порошковой пробы образца 2 мг, навеска соли 225 мг. Спектральное разрешение 4 см<sup>-1</sup>. Обработка инфракрасных спектров выполнена с помощью программного обеспечения Origin 7.0.

### Результаты

Основные по интенсивности полосы поглощения инфракрасного излучения в спектрах соответствуют валентным и деформационным колебаниям PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> тетраэдров (рис. 1а). Широкий пик со значением волнового числа 3300 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям воды. Полосы, отражающие колебания замещающих ионов CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, имеют значения 1545 см<sup>-1</sup> (А-тип замещения) и 1450 см<sup>-1</sup>, 1413 см<sup>-1</sup> (В-тип замещения). Несколько низкоинтенсивных полос в области валентных и деформационных колебаний

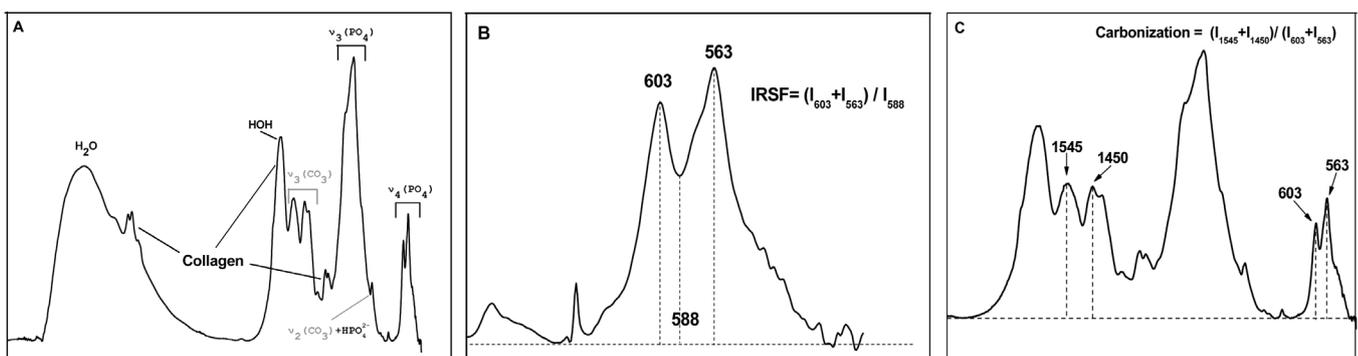


Рис. 1. Графическая обработка инфракрасных спектров: а – ИК спектр биоапатита с определением полос поглощения, б – графический пример расчёта параметра IRSF, с – графический пример расчёта степени карбонизации биоапатита

C-H связей показывают присутствие органического вещества, вероятнее всего, коллагена.

Степень кристалличности, отражающую величину и совершенство кристаллитов фосфатной матрицы, мы оценили, используя подход, представленный в работах [Weiner et al., 1990; Puceat et al., 2004], как фактор инфракрасного расщепления (IRSF). Параметр IRSF рассчитывается на основе отношения суммы линейных интенсивностей полос деформационных колебаний  $\text{PO}_4^{3-}$  тетраэдров к минимуму интенсивности их перекрывания (рис. 1б). Сравнение значений кристалличности (ИК спектроскопия) со значениями объёма элементарной ячейки (рентгеноструктурный анализ) показывает линейную корреляцию.

Степень карбонизации биоапатитов, отражающая относительное содержание ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в минерале, была нами оценена с помощью подхода, используемого в работах [Garvie-Lok et al., 2004; Puceat et al., 2004]. Расчёт схематически представлен на рис. 1с. Сравнение степени кристалличности со степенью карбонизации показывает, что останки современного оленя имеют большую карбонизацию при меньшей кристалличности. Это указывает на протекание процессов раннего диагенеза в субфоссильных останках.

*Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» в рамках темы № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-09-00194 А.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рянская А.Д., Киселева Д.В., Косинцев П.А., Бачура О.П., Гусев А.В. Рентгеноструктурный анализ биогенного апатита (на примере археологических скелетных остатков северного оленя из местонахождения Усть-Полуй, Салехард) // *Металлогения древних и современных океанов*. 2020. Т. 26. С. 237–276.
2. Garvie-Lok S.J., Varney T.L., Katzenberg M.A. Preparation of bone carbonate for stable isotope analysis: the effects of treatment time and acid concentration // *J. Archaeological Science*. 2004. V. 31. P. 763–776.
3. Grunenwald A., Keyser C., Sautereau A.M., Crubézy E., Ludes B., Drouet C. Revisiting carbonate quantification in apatite (bio)minerals: a validated FTIR methodology // *J. of Archaeological Science*. 2014. V. 49. P. 134–141.
4. Lebon M., Müller K., Bellot-Gurlet L., Paris C., Reiche I. Application of Infrared and Raman Micro-Spectroscopy to the Study of Diagenetic Processes Altering Palaeolithic Bones // *Archeo Sciences*. 2011. V. 35. P. 179–190.
5. Losey R. J., Fleming L.S., Nomokonova T., Gusev A.V., Fedorova N.V., Garvie-Lok S., Bachura O.P., Kosintsev P.A., Sablin M.V. Human and Dog consumption of Fish on the Lower Ob River of Siberia: evidence for a major Freshwater Reservoir Effect at the Ust'-Polui site // *Radiocarbon*. 2018. V. 60. No. 1. P. 239–260.
6. Pestle W.J., Ahmad F., Vesper B.J., Cordell G.A., Colvard M.D. Ancient bone collagen assessment by hand-held vibrational spectroscopy // *J. of Archaeological Science*. 2014. V. 42. P. 381–389.
7. Piga G., Marmi J., Galobart A., Brunetti A., Lasio B., Malfatti L., Enzo S. New data on the presence of celestite into fossil bones from the uppermost Cretaceous Molí del Baró-1 site (Spain) and an alternative hypothesis on its origin // *Spectrochim Acta Part B*. 2016. V. 119. P. 41–49.
8. Piga G., Santos-Cubedo A., Brunetti A., Piccinini M., Malgosa A., Napolitano E., Enzo S. A multi-technique approach by XRD, XRF, FT-IR to characterize the diagenesis of dinosaur bones from Spain // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2011. V. 310. P. 92–107.
9. Puceat E., Reynard B., Lécuyer C. Can crystallinity be used to determine the degree of chemical alteration of biogenic apatites? // *Chem. Geol.* 2004. V. 205. P. 83–97.
10. Weiner S., Bar-Yosef O. States of preservation of bones from prehistoric sites in the Near East: a survey // *J. of Archaeological Science*. 1990. V. 17. P. 187–196.