

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ И СТРАТИГРАФИЯ

УДК 552.321.6 + 551.214

**Минералого-геохимические исследования
костного детрита плейстоценовых
млекопитающих, включающего древнейший
в Северной Евразии сапиенс****В.И. Силаев^а, Д.В. Пономарев^а, С.М. Слепченко^б, А.А. Бондарев^а,
Д.В. Киселёва^с, И.В. Смолева^а, А.Ф. Хазов^а**^аИнститут геологии Коми НЦ УрО РАН. 167982, Сыктывкар,
ул. Первомайская, 54. E-mail: silaev@geo.komisc.ru^бИнститут проблем освоения севера СО РАН. 125026, Тюмень,
ул. Малыгина, 86. E-mail: slepchenko@list.ru^сИнститут геологии и геохимии УрО РАН. 620151, Екатеринбург,
ул. Вонсовского, 15. E-mail: podarenka@mail.ru*(Статья поступила в редакцию 24 сентября 2015 г.)*

*Чтобы достичь больших результатов, надо
ставить перед собой большие задачи.*

Русская народная пословица

В целях презентации междисциплинарного научного проекта рассмотрены объекты и методы минералого-геохимических исследований костного детрита плейстоценовых млекопитающих, включающего усть-ишимскую кость древнейшего в Северной Евразии сапиенса. Показано, что в результате последовательного использования оптической, сканирующей электронной и атомно-силовой зондовой микроскопии удастся выявить особенности внутреннего строения костей и признаки их прижизненных деформаций. Биоминеральный компонент в них по данным рентгенофлюоресцентного, рентгендифракционного и ИК-спектроскопического методов представлен в различной степени окристаллизованным карбонат-патитом В-типа. Методом ИСП-МС в костях обнаружено 50 эссенциальных и ксенобиотных микроэлементов. Концентрация последних в ископаемых костях превышает кларки для живых наземных животных в тысячи, десятки, иногда сотни тысяч раз, прямо коррелируя со степенью фоссилизации. Определены элементный, аминокислотный и химический групповой состав органического матрикса костей. Установлено, что основным результатом химической деградации коллагена является сокращение роли карбонильных и алифатических групп, что отражает деполимеризацию первичного органического вещества с образованием конденсированных структур. Присутствие последних в наиболее измененных костях диагностировано методом рамановской спектроскопии. Показано, что на основе данных изотопно-геохимических исследований может быть осуществлена реконструкция палеодиет и экологических условий обитания животных.

Ключевые слова: *плейстоцен, крупные млекопитающие, костный детрит, оптическая, атомно-силовая и сканирующая электронная микроско-*

ния, хроматографический анализ, рентгеновская дифрактометрия, спектроскопия, масс-спектрометрия, палеоэкологические реконструкции.

DOI: 10.17072/psu.geol.29.6

Введение

Основным источником палеонтологической и палеоэкологической информации являются сами ископаемые организмы. Очевидно, что только по результатам их изучения можно судить о былых состояниях биосферы, о биологической эволюции, палеоэкологии, диетах и болезнях древних животных, причинах вымираний и кардинальных смен биот, закономерностях коэволюции и совместной метаморфизации органического, биоминерального и минерального вещества [5–7, 10, 20, 21, 38]. Однако, как это ни странно, именно ископаемые организмы остаются до настоящего времени наименее изученными в материальном смысле геологическими объектами. Поистине, достоин удивления тот факт, что среди множества самых разнообразных направлений в современной палеонтологии [15] все еще не нашлось даже самого скромного места для минералогии и геохимии. Хотя, как раз в области наук о Земле уже давно существует множество пограничных с палеонтологией и ориентированных на изучение вещества научных дисциплин (рис. 1), открывающих невиданные еще палеонтологами горизонты познания материальной истории земной биосферы [2, 4, 17, 19].

Очевидно, что продвижение в сторону упомянутых выше горизонтов невозможно без осуществления значительных программ так называемых междисциплинарных исследований, в рамках которых могут быть объединены усилия самых разных, обычно обособленно работающих специалистов. По большому счету такое объединение вполне соответствует единству окружающей нас Природы, подразделяющейся на какие-то отдельные «ведомства» лишь в человеческом сознании. Весьма отраднo, что понимание насущной потребности не только в научно-

аналитическом, но и в синтетическом, т. е. органично целостном восприятии природных объектов, уже декларируется на самом верху российской государственной власти [14¹].



Рис. 1. Научные дисциплины на маргинальных границах естественных наук: 1 – геоминералогия (Н. П. Юшкин); 2 – петрология; 3 – петрогеохимия; 4 – биогеохимия; 5 – биоминералогия (Н. П. Юшкин, А. А. Кораго); 6 – биостратиграфия; 7 – палеогистология; 8 – палеогеохимия; 9 – молекулярная палеобиология и палеогенетика; 10 – минералогическая палеонтология (проект)

Одним из наглядных примеров успешности междисциплинарных научных исследований может стать запущенный нами проект комплексных минералого-геохимических, палеонтологических, палеоантропологических и палеоэкологических исследований костного детрита позднелайстоценовых крупных млекопитающих.

¹ «Правительству РФ в целях развития междисциплинарных исследований подготовить совместно с президентом Совета при Президенте РФ по науке и образованию и Российской академии наук и представить в установленном порядке предложения по определению единых подходов к объединению интеллектуальных ресурсов...»

Районы исследований

В качестве основных ареалов распространения выявленных и неплохо палеонтологически обследованных местонахождений костного детрита крупных млекопитающих позднего плейстоцена выбраны Печорское Приуралье (62–67° с.ш.) с наиболее древними в Европе стоянками человека [3, 12, 13, 16]; Среднее Прииртышье (Усть-Ишимский район) в Западной Сибири (57–58° с.ш.), где П.А. Косинцевым, А.А. Бондаревым и Н.В. Перистовым собрана богатая коллекция костных останков разнообразных животных [5, 7, 38]; Таймыр (75–77° с.ш.), представленный костным биоматериалом мамонтов, переданным нам Г.В. Шнейдером; Окинское плато в Прибайкалье (52° с.ш.), откуда от Д.В. Кобылкина поступил фрагмент ребра вымершего подвида пятнистой гиены; остров Ольхон на озере Байкал (53° с.ш.), где А.М. Клементьевым и А.В. Сизовым был обнаружен костный детрит миоценового носорога (рис. 2). Кроме того, для сравнительных исследований в Республике Коми, Томской области, Камчатском крае, городе Омске отобран биоматериал современных животных.



Рис. 2. Основные ареалы местонахождений исследуемых костных остатков позднплейстоценовых крупных млекопитающих. Основа карты заимствована у Дж. И. Свендсона с соавторами [45]

Объекты исследований

Настоящей жемчужиной среди объектов наших исследований является фрагмент левой бедренной кости усть-ишим-

ского человека – древнейшего из обнаруженных к настоящему времени в Северной Евразии гомо сапиенсов (рис. 3). Кость была найдена в 2008 г. краеведом и руководителем косторезной студии «Архаика» (Омск) Николаем Васильевичем Перистовым на стрелке между р. Ишим и р. Иртыш в хорошо перемытых аллювиальных осадках с возрастом 25–30 тыс. лет [40]. Через два года палеонтолог Алексей Анатольевич Бондарев определил ее как кость человека. За уточнением он обратился к палеоантропологу Сергею Михайловичу Слепченко (Тюмень), подтвердившему предварительный диагноз. Впоследствии к исследованию усть-ишимской кости подключились антрополог Дмитрий Иванович Ражев (Тюмень), палеонтолог и палеоэколог Павел Андреевич Косинцев (Екатеринбург), географ и георхеолог Ярослав Всеволодович Кузьмин (Новосибирск), палеоантрополог Т. Бенсе Виола (рис. 4). За определение углеродного возраста взяли зарубежные коллеги в Оксфордском университете (Великобритания), а за анализ палео-ДНК – генетики в Лейпцигском Институте эволюционной антропологии им. Макса Планка (рис. 5).

Судя по метрическим параметрам [22], данным углеродного датирования и результатам палеогенетического анализа [29, 34], усть-ишимская кость принадлежала гомо сапиенсу, мужчине зрелого даже по современным понятиям возраста, жившему 45000 лет назад [37] одновременно с поздними (алтайскими) неандертальцами и денисовцами [48]. На основании реконструированной длины кости, используя таблицы французского антрополога Л.П. Мануврие и формулу Пирсона, рост усть-ишимского человека можно определить в пределах 159–169 см при среднем около 164 см. По другим оценкам (Т. Бенсе Виола, С. М. Слепченко) это составляет 160 ± 5 см. Приведенные значения, вероятно, соответствуют лишь средним показателям для людей позднего палеолита. Например, рост мужчины сапиенса из захоронения Сунгирь (рис. 6) достигал 178 см.



Рис. 3. Место и авторы находки усть-ишимской кости



Рис. 4. Первые исследователи усть-ишимской кости: палеонтологи, палеoантропологи, палеoэкологи, геoarхеологи



Рис. 5. Палеогенетики, осуществившие секвенирование митохондриальной палео-ДНК и расшифровавшие геном усть-ишимского человека



Рис. 6. Эволюция внешнего облика гоминид в направлении от хабилисов до сапиенсов на протяжении примерно 1.5 млн. лет. Антропологические реконструкции специалистов школы М.М. Герасимова

Полученные палеогенетиками данные можно резюмировать следующим образом. По комбинативности и последовательности меток 10 предков в геноме (рис. 7) усть-ишимского человека можно не только уверенно коррелировать с современными евразийцами (Европа, Кавказ, Средняя и Южная Азия), но и рассматривать в качестве носителя «базальной евразийской родословной», жившего еще до разделения евразийцев на

западных – европейцев и восточных – среднеюжных азийцев [28, 31, 33].

По гетерозиготности (степени неоднородности гомологичных хромосом по формам одного и того же гена) усть-ишимский человек также близок к современным евразийцам, превосходя примерно в 3–4.5 раза современных ему денисовцев и неандертальцев [27]. В геноме усть-ишимского человека не было выявлено признаков недавнего инбридинга, т. е.

близкородственного скрещивания [30], что разительно отличается от соответствующих данных по неандертальцам и

денисовцам. Для последних близкородственные скрещивания были, похоже, самым обычным казусом.

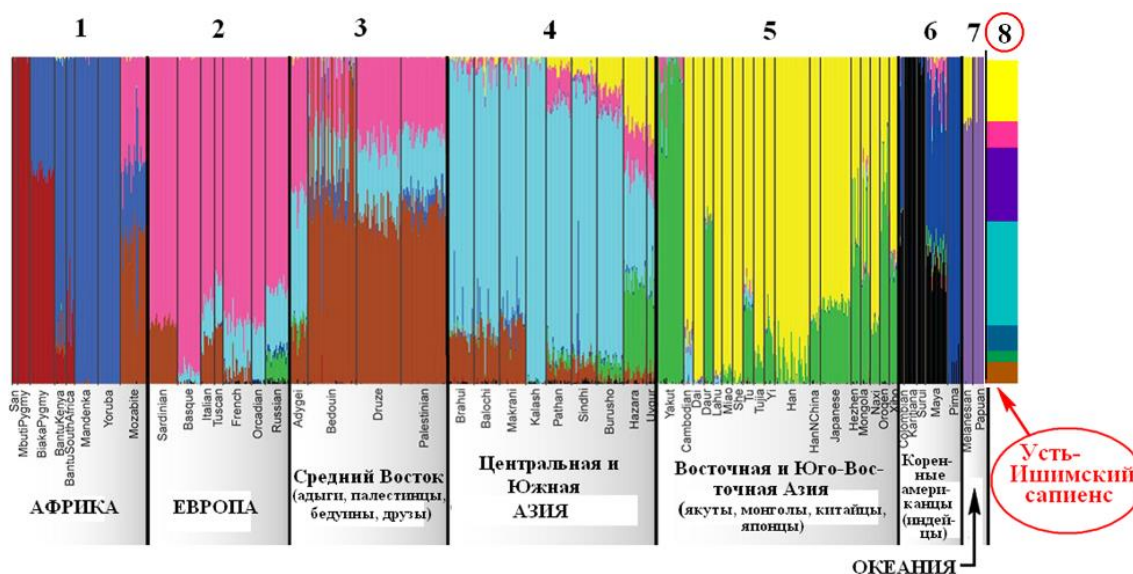


Рис. 7. Результаты сравнительного анализа комбинаций и последовательностей генетических меток 10 предков в геномах усть-ишимского человека и современных людей из основных географических популяций [34]

По содержанию архаичных примесей (неандертальской и денисовской) в геноме усть-ишимский человек, хотя и характеризуется несколько большей примесью неандертальских генов, в целом практически неотличим от современных неафриканцев, наиболее близко совпадая именно с евразийцами [29, 32]. Самые поздние скрещивания предков усть-ишимца с неандертальцами датируются 52–58 тыс. лет назад [42], т. е. они случились за 7–13 тыс. лет до его рождения.

Таким образом, результаты палеогенетических исследований делают возможным вывод о том, что усть-ишимский человек являлся представителем одной из предковых групп гомо сапиенсов, еще заставших «уходящих» поздних неандертальцев и денисовцев. Он являлся праевразийцем – общим предком современных европейцев и среднеазиатских азийцев – и представлял уже продолжительное время существовавшую крупную (отсутствие признаков близкородственных скрещиваний) и достаточно успешную (биологический возраст усть-ишимца) популяцию

людей современного типа, которые уже около 10 тыс. лет не скрещивались с неандертальцами. Судя по предварительным изотопно-геохимическим данным (изотопно-тяжелый азот), люди усть-ишимской популяции в отличие от неандертальцев потребляли преимущественно животного-белковую пищу.

Обобщая все приведенное выше, можно заключить, что усть-ишимский человек входил в довольно крупную популяцию успешных охотников-загонщиков, мигрировавших за стадами промысловых животных на громадные расстояния. Если судить по разбросу палеолитических охотничьих стоянок на территории Печорского Приуралья, то протяженность сезонных миграций плейстоценовых людей превышала 1000 км. Именно этим и может быть обусловлена проблема поисков места первичного захоронения усть-ишимца, так волнующая сибирских археологов. Не исключено, что лишь результаты глубоких минералого-геохимических исследований могут способствовать решению этой задачи.

К уже изложенному следует добавить следующее. В целях сравнительного анализа в коллекцию объектов исследований включен фрагмент бедренной кости средневекового (XII–XV) тоболо-иртышского тюрка из захоронения, расположенного в 15 км от места находки усть-ишимской кости [11].

Несмотря на всю важность исследований усть-ишимской кости, основным объектом наших исследований служит костный детрит других плейстоценовых млекопитающих, а именно мамонтов, носорогов, северных благородных и большерогих оленей, лосей, лошадей, бизонов, пещерных и бурых медведей, пещерной гиены (рис. 8). В этой части коллекции безусловным раритетом является обнаруженная А. А. Бондаревым в Прииртышье кость бесшерстного носорога Мерка, следы которого так далеко на севере встречаются редко. Не меньший интерес вызывают особенно хорошо сохранившиеся

костные останки, вероятно, предголоценового мамонта. Все животные, представленные в нашей рабочей коллекции костным детритом, являлись для палеолитических охотников совершенно естественной целью охоты, что убедительно демонстрируется замечательной наскальной живописью практически по всему миру.

В изотопно-геохимической части проекта в целях сопоставления палеолитических и современных животных запланировано исследование не только костного, но и кожно-волосного материала. В качестве источников последнего выбраны современные животные, подразделенные на три группы: 1) диких, находящихся в естественной среде обитания (рис. 9, слева); 2) диких по своей природе, но зоокультивированных, т. е. выращенных в условиях зоопарков (рис. 9, справа); 3) домашних и по природе, и по среде обитания (рис. 10).



Рис. 8. Исследуемый костный детрит плейстоценовых промысловых млекопитающих (коллекции Д.В. Пономарёва и А.А. Бондарева)



Рис. 9. Дикие промысловые (слева) и зоокультивированные (справа) животные, представленные образцами шерсти и кожи



Рис. 10. Домашние животные, представленные образцами шерсти

Коллекция биоматериала современных диких промысловых животных была составлена А. Г. Есевым и Г. А. Карповым. В нее вошли образцы кожи и шерсти бурого медведя, волка, лисицы обыкновенной, рыси, куницы, лося, бобра, кабана, северного оленя, сибирской косули, добы-

тых в Княжпогостском и Сыктывдинском районах Республики Коми, в Алтайском крае и на Камчатке.

Коллекцию биопроб современных диких, но зоокультивированных животных образовали образцы шерсти, кожи и зубов енотовидной собаки, лисицы обыкновен-

ной, кабана, ламы гуанако, лебедя кликуна, крокодилового каймана, парагвайской анаконды. Эти животные практически всю свою жизнь провели в Центре экологического образования в г. Сыктывкаре, находясь на попечении опытного зоотехника-ветеринара А. В. Силаева.

Коллекция биопроб современных домашних животных была составлена из образцов шерсти домашних собак и кошек, в число которых вошли колли, чай-чау, китайская голая, ши тсу, сибирский кот, собаки- и кошки- метисы. Все животные проживали в одной семье, держались на естественной, достаточно качественной белковой диете.

Важнейшей особенностью коллекций биоматериала современных животных является то, что он представлен кожей и шерстью. Как известно, белковый состав кожно-волосных образований существенно отличается от такового в костях. Это пока вносит значительную неопределенность в изотопно-геохимические реконструкции диет животных, включая и давно вымерших, поскольку в настоящее время неизвестна степень изотопной однородности в пределах всего их организма. Тем не менее уже имеется некоторый опыт использования волос, кожи и рогов в качестве изотопного индикатора диет и сезонных вариаций режима питания [9, 35, 39].

Предполагается, что в ходе начатых исследований нам удастся получить для кожно-волосных белков более широкую картину зависимости изотопного состава находящихся в них углерода и азота от диет для животных, как близких друг к другу по своей природе и происхождению, так и далеких.

Методы и задачи исследований

Ископаемые кости и зубы животных представляют собой очень специфичный объект исследований. Это весьма сложный органо-минеральный композит, биогенный по происхождению, но существенно преобразованный (фоссилизированный) в геологической среде захоронения. Вследствие такой истории костный детрит несет в себе информацию не только о первичных биогенных свойствах, но и о характере и степени эпигенетических абиогенных изменений. Очевидно, что полноценное исследование подобного рода объектов возможно лишь при использовании широкого комплекса методов, применяющихся в современной минералогии.

Наиболее полные представления о внутреннем строении костей дает сочетание методов *оптической, атомно-силовой и электронной микроскопии* (рис. 11). Под оптическим микроскопом костный детрит

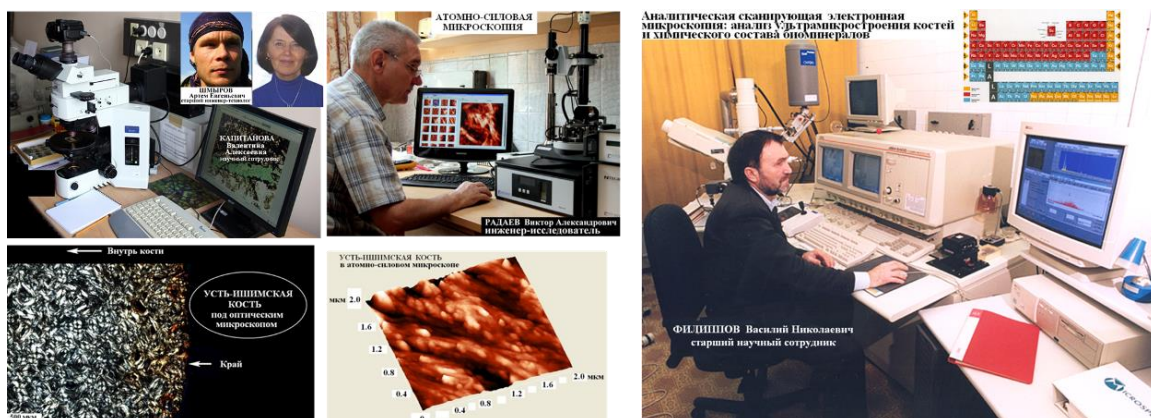


Рис. 11. Методы оптической, атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии, позволяющие исследовать внутреннее строение костной ткани

обычно обнаруживает хорошо сохранившееся первичное слоисто-волоконистое строение, варьирующееся от спутанно-волоконистого до субпараллельно-волоконистого и концентрически-волоконистого. Иногда выявляются микроплойчатость и рубцевидные просечки на месте залеченных трещин, свидетельствующие о прижизненных деформациях. Электронная и особенно атомно-силовая микроскопия позволяет достичь гораздо больших разрешений, выводя детальность наблюдения на уровень размеров биоминеральных кристаллитов и индивидуальных волокон белков. Это дает возможность визуализировать самые тонкие различия в строении костей разных животных и зарегистрировать признаки самых ранних эпигенетических изменений костной ткани.

Материальную основу кости составляет так называемый биоапатит [4], считающийся минералом, но при этом являющийся биогенным продуктом. По химическому составу он карбонатсодержащий, на что указывают высокие значения как «фосфоритового» ($\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$), так и «апа-

титового» (Ca/P) модулей. Рентгенофлюоресцентный анализ (рис. 12) костного детрита животных Печорского Приуралья показал, что наиболее наглядным первичным (биогенным) свойством биоапатита является упорядоченный тренд сокращения его карбонатности в направлении от собственно костей ($\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.38\text{--}1.83$ и $\text{Ca}/\text{P} = 1.79\text{--}2.53$) к бивням (1.49 и 1.89), дентину в зубах (1.44–1.65 и 1.83–2.06) и далее к зубной эмали (1.37–1.31 и 1.61–1.66). В последнем случае биоапатит практически соответствует кристаллически-совершенному гидроксилapatиту. Эпигенетическое изменение костных останков животных может привести к значительному увеличению значений модулей сначала вследствие роста содержания структурной примеси углерода в биоапатите, а затем по причине замещения биоапатита карбонатами. Такие изменения могут даже привести к искажению упомянутого выше тренда из-за тафономически обусловленных колебаний интенсивности эпигенетической карбонатизации.



Рис. 12. Анализ химического состава рентгенофлюоресцентным методом

Привлекательным, но еще малообеспеченным направлением исследований состава костного детрита является анализ всегда присутствующей в них дисперсной ксеноминеральной примеси. Согласно по-

лученным нами данным, компоненты химического состава костей четко подразделяются на две конкурирующие группы:

- 1) $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{SO}_3$;
- 2) $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{MgO} + \text{SrO} + \text{K}_2\text{O}$.

Очевидно, что первая группа – компоненты собственно биоапатита, а вторая – ксеноминеральных загрязнений, характеризующих среду захоронения. Содержание последних варьируется от первых до 45 мас. %, сокращаясь в направлении от костей к дентину (2.5–24 мас. %) и далее к зубной эмали и бивням (3.5–6 мас. %), т. е. по мере увеличения плотности биоматериалов.

Результаты рентгеновской дифракции (рис. 13) показывают, что биоапатитовая фаза в костном детрите широко варьируется по степени кристалличности. Так, в рентгенограммах большинства костных остатков в области двух основных отра-

жений от плоскостей (211) и (300) в структуре апатита наблюдается лишь сильный уширенный почти нерасщепленный пик, сопровождающийся незначительными по интенсивности и тоже очень уширенными пиками, отвечающими дополнительным «апатитовым» отражениям. В случае дентина уширение основного пика в рентгенограммах заметно уменьшается, а число и четкость дополнительных отражений увеличиваются. В рентгенограммах зубной эмали реализуется вся система основных и дополнительных отражений, свойственных хорошо окристаллизованному апатиту.

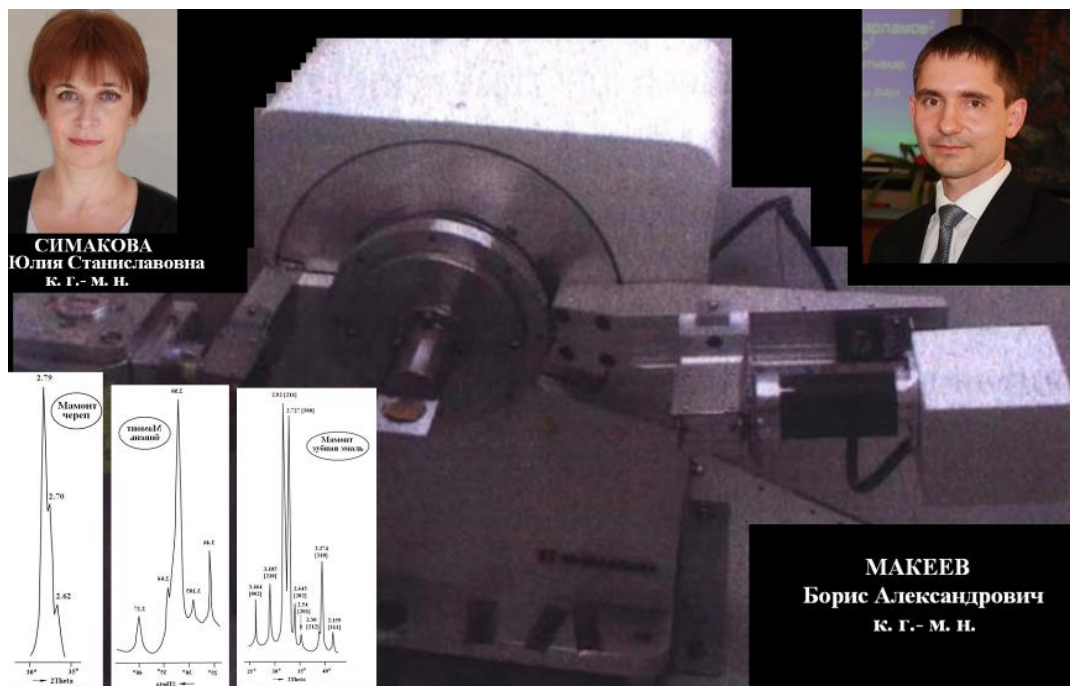


Рис. 13. Рентгенофазовый анализ биоминеральной компоненты костей

Таким образом, на изученном нами материале подтверждается вывод о низкой степени кристалличности биоапатита в костях, но существенно возрастающей при переходе от костей к дентину и далее к зубной эмали. Очевидно, что эти различия обусловлены негативным влиянием на кристалличность биоапатита органического матрикса, содержание которого минимально именно в эмали зубов. Кроме того, как показали проведенные исследования, на степень кристалличности биоапатита в

ископаемом костном детрите влияет степень их фоссилизации. Это обусловлено тем, что в сильно измененном костном детрите происходит так называемая коллофанация биоапатита – превращение его в ультрамелкодисперсную агрегатно погасающую, а то и вовсе оптически непрозрачную и почти рентгеноаморфную фосфатную массу.

Важную информацию о биоминеральной компоненте ископаемых костей дает ИК-спектроскопия (рис. 14), характери-

зующая молекулярную структуру минералов и поэтому не зависящая от степени их кристаллического совершенства. В спектрах ИК-поглощения исследованного нами биоапатита обычно наблюдается полная серия линий, обусловленных валентными и деформационными колебаниями PO_4 -тетраэдров, а также линии, отвечающие CO_3 -группам, замещающим фосфатные ортогруппы. Кроме того, в ИК-спектрах отчетливо проявляются доволь-

но интенсивная линия валентных колебаний H_2O и несколько линий незначительной интенсивности, указывающих на костные белки. Очень показательным отсутствием в ИК-спектрах исследуемого костного детрита линий, указывающих на так называемые кислые фосфатные группы (HPO_4), а также линии при 1550 см^{-1} , которая отвечает оптическому поглощению на CO_3 -группах в структурной позиции валентного аниона.

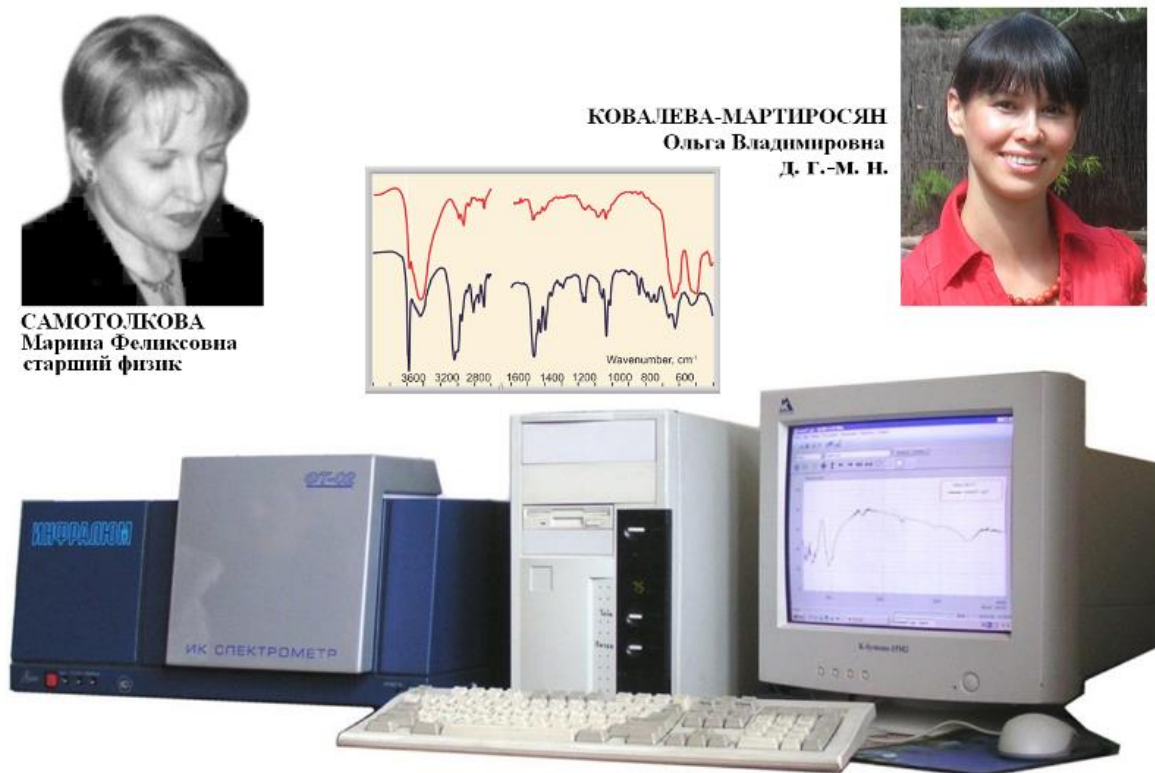


Рис. 14. Инфракрасная спектроскопия как метод исследования молекулярной структуры биоминералов и органических веществ

Таким образом, полученные результаты ИК-спектроскопических исследований позволяют сделать вывод о том, что биоапатит в костях плейстоценовых животных относится исключительно к гидроксилкарбонатапатиту В-типа, в котором углерод изоморфно замещает только фосфор. Из этого следует, что изученный нами костный детрит в минеральной своей части характеризуется достаточно хорошей сохранностью и вполне может быть использован для реконструкций палеоэкологических обстановок.

Источником дополнительной информации о реальной структуре биоапатита и ее изменении при фоссилизации является радио- и люминесцентная спектроскопия (рис. 15). В результате применения *метода ЭПР* в биоапатите выявляется множество парамагнитных центров [2, 36], в частности CO^{2-} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , $\text{OH}^- \text{—} \text{O}^- \text{—} \text{OH}^-$, $\text{O}^- \text{—} \text{OH}^-$, концентрация которых может быть использована для определения как относительного возраста ископаемых костей, так и особенностей среды захоронения. В частности, речь может идти об оценках

доз радиоактивного облучения, которые могут способствовать определению степени автохтонности костей по отношению к месту их нахождения. Довольно перспективным направлением является также *мёссбауэровская спектроскопия*, позволяющая разобраться с кристаллохимией железистых минералов, которые либо механически загрязняют захороненные костные обломки, либо являются непо-

средственным реликтом органического костно-мозгового вещества, изначально содержащего нано-микрочастицы биомагнетита [25]. Фазовый состав и структурное состояние этих минералов (силикатов, кислородных солей, оксигидроксидов и оксидов), а также степень окисления и кристаллохимия в них железа могут многое добавить к истории фоссилизации костного детрита.

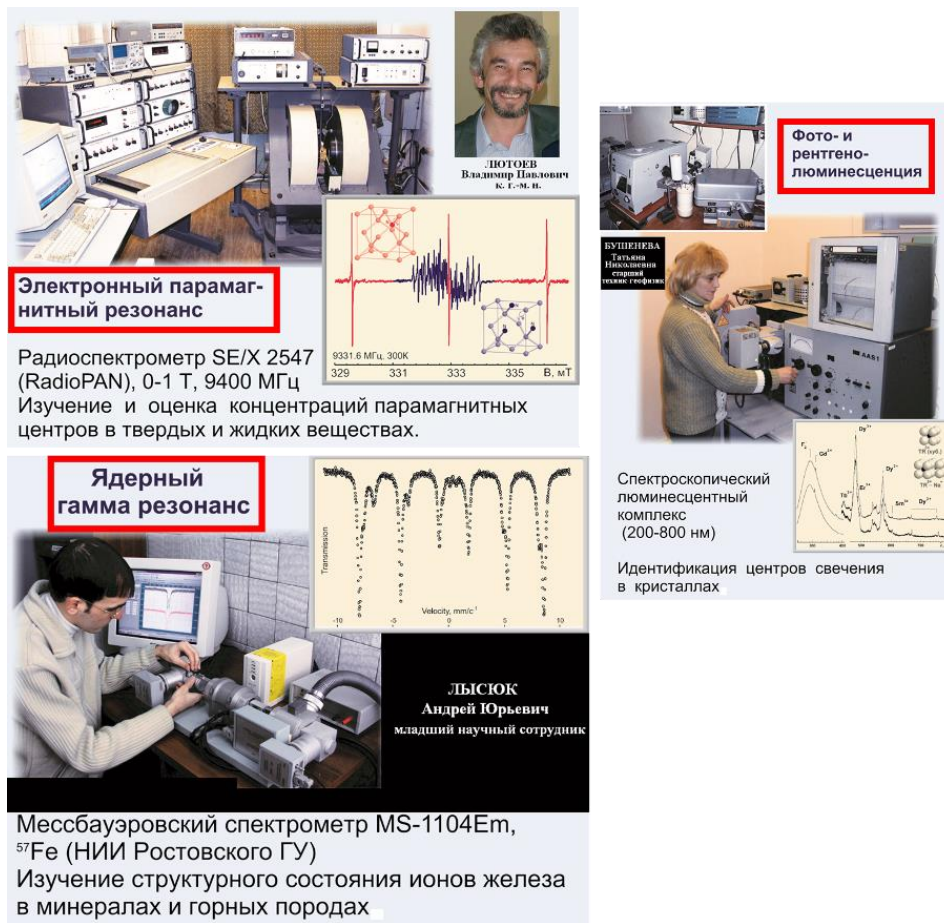


Рис. 15. Методы спектроскопии, позволяющие выявлять и исследовать структурные дефекты в биоапатите, определять происхождение и природу ожелезнения ископаемых костей

Методом ИСП-МС в ископаемых костях выявлено около 50 микроэлементов, включая 14 лантаноидов. Общее содержание этих элементов варьирует от 500 до 2500 г/т, будучи минимальным в зубной эмали животных. Среди элементов установлены как эссенциальные биофилы, унаследованные от живой кости, так и ксенобиотные, повышенная концентрация которых обусловлена эпигенетическими изменениями (рис. 16). Анализ, проведен-

ный с использованием кларков, рассчитанных В. В. Ковальским для наземных организмов, показывает, что возникшая вследствие фоссилизации концентрация ксенобиотных микроэлементов может превышать первоначальную в тысячи (Li, Ba, Ga, Ge, Zr, Sb), в десятки и даже сотни тысяч (U, Y, Ln, Sc, Nb) раз. В этом отношении особенно показательны лантаноиды и уран. Содержание последнего, например, достигает в исследуемых костях

200 г/т, что на один-два порядка превышает уровень концентрации урана в оксидных породах на эндогенных урановых месторождениях [47] и соответствует его концентрации в фосфатно-урановых рудах [8, 18].



КНСЕЛЁВА Дарья Владимировна
к. г.-м. н.

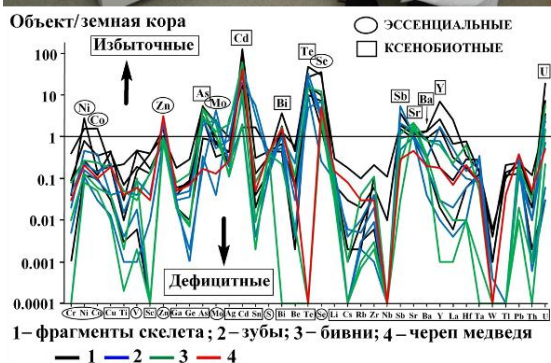


Рис. 16. Определение концентрации микроэлементов

В ряду исследованных нами образцов насыщенность микроэлементами имеет тенденцию к значительному возрастанию в направлении зубная эмаль → зубной дентин → бивни мамонтов → костные фрагменты скелета. Очевидно, что полученная последовательность отражает уменьшение устойчивости костного материала к фоссилизации. Однако в пределах близких по устойчивости к эпигенетическим изменениям костных обломков тренд возрастания концентрации ксенобиотных микроэлементов вполне может указывать на увеличение длительности фоссилизации, а, следовательно, быть критерием относительного возраста ископаемых костей.

Эффективным индикатором степени фоссилизации может служить ультрапо-

ристость в нанометровом диапазоне (нанопористость), тесно связанная со структурой костного органо-минерального композита. Как известно, такие поры соразмерны с кристаллитами биоапатита и волокнами коллагена, локализуясь в интерстициях кристаллитов и на минерально-белковых границах. Размеры кристаллитов уже хорошо известны [41, 46]. Они варьируют в следующих пределах (нм): кости 30–50 по длине, 15–30 по ширине, 2–10 по толщине; дентин около 35 по длине, 25 по ширине, 4 по толщине; зубная эмаль от 100 до 100000 по длине, 25–100 по ширине и толщине.

Нами нанопористость была проанализирована статистическим объеметрическим методом по кинетике адсорбции/десорбции азота (рис. 17). В качестве определяемых параметров выступают значения удельной общей поверхности пор, их совокупного объема, среднего размера, общего объема и среднего размера по отдельности мезонанометровых (5–50 нм) и микронанометровых (>5 нм) пор. Полученные данные показали, что удельная поверхность нанопор, их общий объем, а также объемы мезо- и микронанометровых пор по отдельности прямо и сильно ($r = 0.59–0.68$) коррелируются с валовой концентрацией микроэлементов, что свидетельствует не только об эпигенетической обусловленности колебаний рассматриваемых физико-механических параметров, но и о тенденции к увеличению нанопористости в процессе фоссилизации. Таким образом, упомянутые выше данные можно рассматривать как еще один критерий оценки степени эпигенетического изменения костного детрита.

Анализ белковой компоненты – так называемого органического матрикса костей – представляет собой гораздо более сложную задачу. Приблизительное представление о коллагене дают результаты термического анализа, традиционно используемого в палеонтологии для определения относительного возраста ископаемых костей [17]. Однако в настоящее время этого совершенно недостаточно. Для

решения более серьезных задач необходим непосредственный анализ коллагена.

Белковое вещество для исследований выделяется путем растворения минерального костного материала в 20 % растворе соляной кислоты. Нерастворимый остаток отфильтровывается, тщательно промыва-

ется дистиллированной водой и высушивается при комнатной температуре. Как показывает опыт, выход коллагена при такой процедуре варьируется в зависимости от степени сохранности кости в пределах 15–30 вес. %, чего вполне достаточно для исследований.

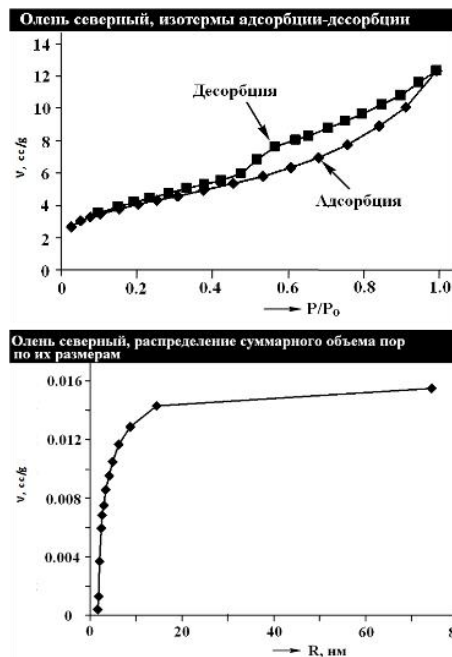


Рис. 17. Исследования нанопористости в ископаемых костях в целях оценки степени их фоссилизации

Выделенный из костей белок (рис. 18) имеет спутанно-волокнутое строение, окраску, варьирующую от желтовато-светло-бурой до почти черной. При этом изменение светлой окраски на более темную прямо коррелируется со степенью эпигенетической деградации коллагена. Проведенный методом газовой хроматографии (аналитик Е. А. Туманова) элементный анализ показал, что по сравнению с костным материалом современных позвоночных ископаемый детрит плейстоценовых млекопитающих содержит в коллагене меньше углерода и водорода соответственно на 5–6 и 0.8–1 мас. %, но больше азота и кислорода соответственно на 4–4.5 и 1–3 мас. %.

Весьма важным направлением исследований белков в ископаемых костях является определение их аминокислотного состава хроматографическим методом

(рис. 19). Согласно предварительным данным, среди аминокислот в костном коллагене плейстоценовых животных преобладают глутаминовая кислота (Glu) – $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, лейцин (Leu) – $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ и глицин (Gly) – $\text{HCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, которые, как известно, больше других аминокислот отвечают за прочность органического композита, образуя полипептидные хелатные комплексы с ионами кальция биоапатита. Одновременно с этим в исследуемом коллагене выявляется низкое содержание серина (Ser) – $\text{CH}_2\text{OHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, преобладающего в сильнокарбонизированных битумных веществах.

Дополнительным и одновременно очень важным источником информации о составе органического матрикса в костях является особая модификация ИК-

спектроскопии, «зачоенная» на исследование органических веществ (спектроскоп AVATAR 360 FT-IR фирмы NICOLET Instruments (США) с приставкой МНПВО «NICOLET Smart MIRacle» фирмы «PIKE TECHNOLOGIES»). В полученных нами спектрах в диапазоне 1230–3400 см⁻¹ проявилось множество линий, отвечающих всем основным химическим связям в белковых молекулах. При этом обнаружилось, что по мере деграда-

ции органического матрикса в спектрах резко сокращаются интенсивности линий, отвечающих карбонильным и алифатическим группам, при сохранении интенсивностей поглощения на пептидных связях C=O и NH₂. Такое изменение можно считать проявлением генеральной тенденции преобразования первичного органического вещества при фоссилизации костей, поскольку оно отражает его деполимеризацию.

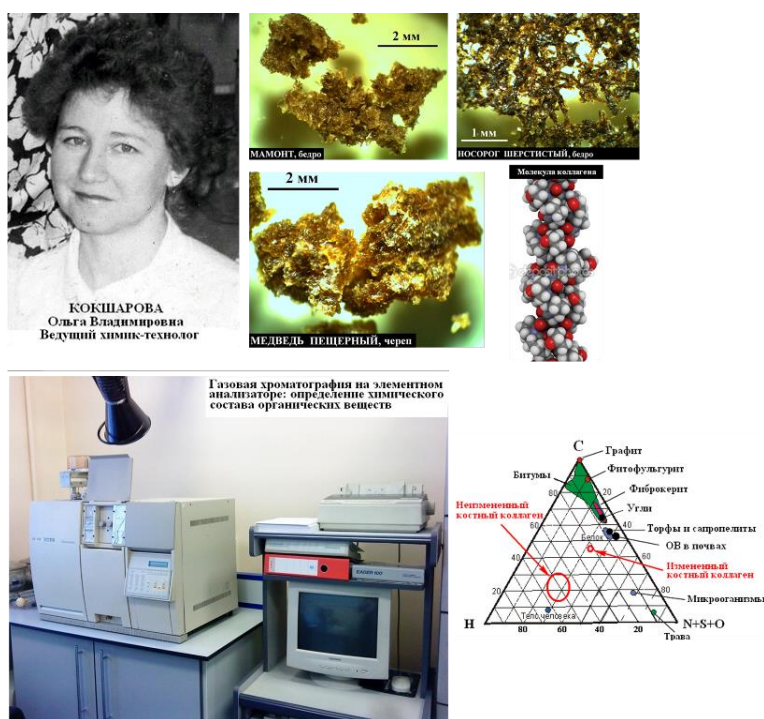


Рис. 18. Выделение костного коллагена и анализ его химического состава. Треугольник элементного состава углеродистых веществ заимствован у Н. П. Юшкина

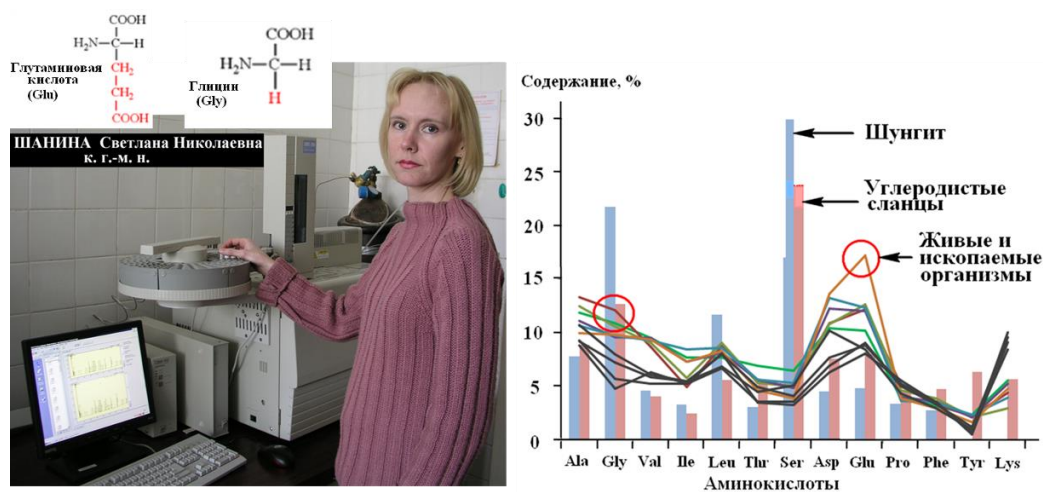


Рис. 19. Анализ аминокислотного состава костных белков методом газовой хроматографии. График содержания аминокислот приведен по Н.П. Юшкину и С.Н. Шаниной

Образование конденсированных структур в измененном костном органическом веществе удается иногда подтвердить методом *рамановской спектроскопии* (рис. 20). Так, полученный нами для наиболее измененного образца (мамонт, лопатка) КР-спектр, хотя и оказался преимущественно люминесцентным, но после преобразования методом Савицкого–Галя и процедуры сглаживания в нем об-

наружилась рамановская компонента. Последняя составлена серией линий, отвечающих биоапатиту ($341\text{--}964\text{ см}^{-1}$) и органической матрице (1298, 1510 и 2442 см^{-1}). Линии поглощения на органической матрице могут быть сопоставлены с линиями первого порядка – G, D и линией второго порядка – D₂ в спектрах незначительно карбонизированного органического вещества.

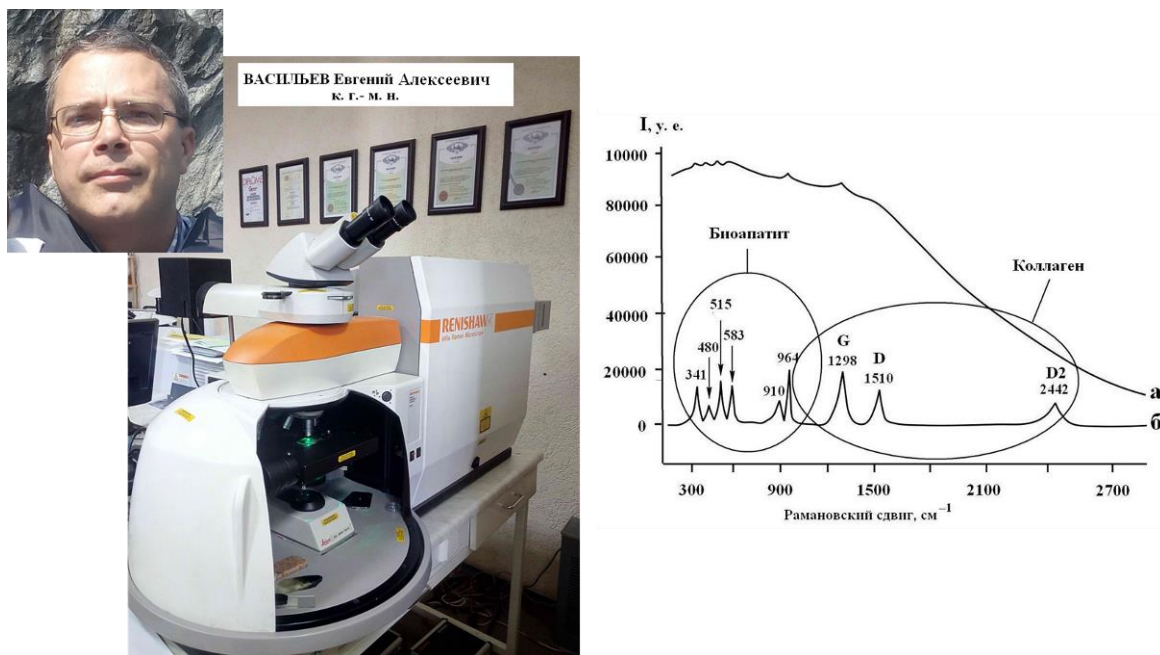


Рис. 20. Использование спектроскопии комбинационного рассеяния света для оценки степени деградации белкового вещества в ископаемых костях

Таким образом, выявляющийся характер деградации белков в исследуемых нами ископаемых костях в целом вполне согласуется со схемой Т. В. Дроздовой, согласно которой костный детрит плейстоценовых млекопитающих претерпел, по меньшей мере, два этапа деградации: 1) разрыв водородных связей и образование полипептидных цепей; 2) дробление полипептидных цепей. Однако для некоторых образцов устанавливается аномально высокая степень деградации коллагена, соответствующая третьему этапу, а именно гетерополиконденсации с образованием органополимеров второго порядка. В сущности, именно эти органополимеры мы и выявляем по рамановским спектрам.

В последние 15–20 лет весьма пер-

спективным источником палеонтологической и палеоэкологической информации стали изотопные исследования, проводимые как в отношении биоминерального, так и органического вещества ископаемых костей [9, 23, 24, 26, 35, 39, 43]. Основой для интерпретации экспериментальных данных служат два хорошо обоснованных в настоящее время факта. Во-первых, установлено, что изотопный состав углерода и кислорода в костном биоапатите обусловлен бикарбонат-ионами, всегда присутствующими в природных водах, потребляемых животными. А во-вторых, изотопный состав углерода и азота в органическом матриксе (коллагене) костей непосредственно определяется изотопным составом пищи, поглощаемой животными.

При этом по известным причинам растительноядные животные статистически характеризуются более изотопно-легкими и углеродом, и азотом, а плотоядные (хищники), напротив, обогащены более тяжелыми изотопами.

Согласно результатам изотопной масс-спектрометрии (рис. 21), состав углерода и кислорода в костном биоапатите плейстоценовых животных Печорского Приуралья довольно однороден, близко совпадая с составом углерода и кислорода в пресных пластовых водах, карбонатных раковинах голоценовых пресноводных

улиток и в карбонатапатитах из гипергенных фосфоритов кайнозойского возраста. Кроме того, полученные нами данные оказались очень близкими к аналогичным данным, полученным для мамонтов Западной Европы. Однако в сравнении с современными аналогами, проживающими на южных широтах, плейстоценовые млекопитающие в части костного биоапатита заметно обогащены изотопно-легким кислородом. Это, очевидно, можно объяснить избытком в условиях плейстоценового интерстадиала особенно пресных талых вод.

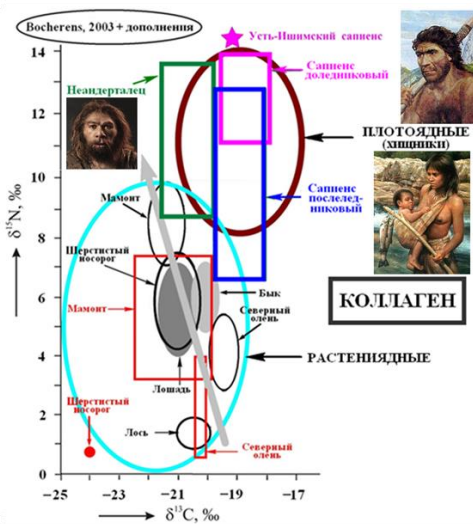
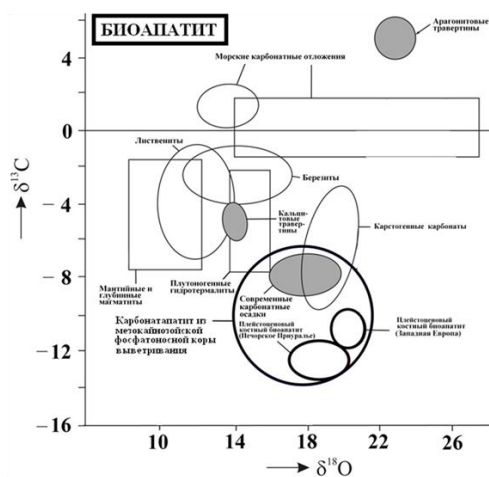


Рис. 21. Результаты изотопной масс-спектрометрии биоапатита и коллагена в костях плейстоценовых животных

По изотопному составу углерода в костном коллагене плейстоценовые млекопитающие Печорского Приуралья тоже оказались вполне сопоставимыми с тако-

выми на территории Западной Европы, Восточной Сибири и Аляски. Но по азоту костный детрит печорских животных, включая мамонтов, изотопно значительно

более легкий. Если учитывать современные представления палеонтологов и палеогеографов, то можно предположить следующее. Не исключено, что плейстоценовые млекопитающие на территории Печорского Приуралья обитали в условиях относительно теплого гумидного климата, в изобилующих разнообразными кормами ландшафтах, переходных от лугов-редколесий к лесам.

Влияние климата и в целом экологической обстановки на диеты млекопитающих можно пояснить на примере поздних гоминид. Как показал статистический анализ уже опубликованных изотопных данных по соответствующему костному коллагену [24, 40, 44], диеты упомянутых гоминид были, скорее всего, смешанными, но нетождественными по пропорции между растительной и мясной компонентами. Доледниковые (LGM, 26–18 тыс. лет) поздние неандертальцы были, вероятно, наиболее растениеядными, а современные им сапиенсы, напротив, преимущественно плотоядными. Среди последних наиболее плотоядным оказался именно усть-ишимский человек, который, похоже, действительно был великим охотником и в соответствии с этим выдающимся мясоедом. В диете постледниковых сапиенсов, судя по изотопному составу коллагенового азота, доля растительной пищи и, возможно, рыбы резко возросла, что можно объяснить биотическим кризисом, обусловленным массовым вымиранием мамонтовой фауны, еще некомпенсированным в предголоценовое время численностью новых видов млекопитающих.

Заключение

Охарактеризованная программа минералого-геохимических исследований с целью определения первичных и эпигенетических свойств биоминеральной и белковой компонент в ископаемом костном детрите представляет собой пример актуальных в настоящее время междисциплинарных научных исследований. В ходе

реализации этой программы предполагается не только решить комплекс взаимосвязанных минералого-геохимических, палеонтологических, палеоантропологических, палеоэкологических и археологических задач, но и получить новые знания о коэволюции органического, органоминерального и минерального вещества в геологической истории.

В качестве основных объектов выступают костные остатки плейстоценовых крупных млекопитающих (мамонтов, шерстистых носорогов, носорога мерка, северных благородных и большерогих оленей, лосей, лошадей, бизонов, пещерных и бурых медведей, пещерной гиены), обнаруженные на территориях Печорского Приуралья (62–67° с.ш.), Среднего Прииртышья в Западной Сибири (57–58° с.ш.), Таймыра (75–77° с.ш.), Окинского плато в Прибайкалье (52° с.ш.), острова Ольхон на озере Байкал (53° с.ш.). Кроме того, будут исследованы усть-ишимская кость древнейшего из найденных к настоящему времени в Северной Евразии гомо сапиенса и средневекового тобол-иртышского тюрка. Для решения некоторых задач запланированы изотопно-геохимические исследования кожного-волосного биологического материала, отобранного у современных диких промысловых (аналогов плейстоценовым млекопитающим), диких зоокультивированных и домашних животных.

Для решения научных задач будет использован весьма широкий и разнообразный комплекс методов исследования: оптическая, атомно-силовая зондовая и сканирующая электронная микроскопия – для анализа внутреннего строения костей с разрешением в микро- и нанометровом диапазонах и определения химического состава биоминералов; рентгенофлуоресцентный анализ – для определения валового химического состава костей; газохроматографический метод – для определения элементного состава костного коллагена; хроматографический аминокислотный анализ костных белков; изотопная масс-спектрометрия – для анализа изо-

топного состава углерода, кислорода и азота в биоапатите и коллагене; рентгеновская дифракция – для определения степени кристалличности костного биоапатита и фазового состава ксеноминеральных примесей; комплекс ИК, КР, ЭПР, ЯГР и люминесцентной спектроскопии – с целью изучения реальной молекулярной и кристаллической структуры биоминерального и органического вещества; термический анализ – для оценки степени фоссилизации и относительного возраста костей; ИСП-МС – для определения концентрации микроэлементов и оценки на этой основе условий и длительности захоронения и перезахоронения костного детрита; определение ультрапористости в нанометровом диапазоне – для оценки результатов бактериогенной деградации костного коллагена на ранней стадии фоссилизации костей.

Предполагается, что реализация представленного проекта будет способствовать существенному прогрессу в области знаний о материальной истории земной биосферы и фундаментальных свойствах ее ископаемых реликтов.

Библиографический список

1. *Википедия*. Интернет-энциклопедия. URL: <http://www.Wikipedia.org>.
2. *Вотяков С.Л., Киселёва Д.В., Щапова Ю.В., Смирнов Н.Г., Садыкова Н.О.* Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста. Ч. 2. ИК- и радиоспектроскопия, микроскопия. Екатеринбург: Изд-во «Гошицкий», 2009. 82 с.
3. *Гуслицер Б. И., Лийва А. О.* О возрасте местонахождения остатков плейстоценовых млекопитающих и палеолитической стоянки Бызовая на Средней Печоре // Известия АН ЭССР. 1972. Т. 21, № 3. С. 250–253.
4. *Кораго А. А.* Введение в биоминералогия. СПб.: Недра, 1992. 280 с.
5. *Косинцев П. А., Васильев С. К.* Фауна крупных млекопитающих позднего неоплейстоцена Западной Сибири // Бюллетень Комиссии по изучению четвертичного периода. 2009. № 69. С. 94–105.
6. *Косинцев П. А., Воробьев А. А.* Остатки крупных млекопитающих из местонахождения Вишер на Среднем Урале // Плейстоценовые и голоценовые фауны Урала. Челябинск, 2000. С. 105–122.
7. *Косинцев П. А., Пластеева Н. А., Васильев С. К.* Дикие лошади (*Equus (Eguus) S. L.*) Западной Сибири в голоцене // Зоологический журнал. 2013. Т. 92, № 9. С. 1107–1116.
8. *Кудрявцева А. И., Кудрявцев В. И.* Минеральный состав фоссилий динозавров месторождения Колбак-Кыры (Тыва) // Палеонтологический журнал. 2003. № 4. С. 96–102.
9. *Николаев В. И., Барбиери М., Даванзо С., Кузнецова Т. В., Лонжинелли А., Сулержицкий Л. Д., Якумин П.* Комплексные изотопные исследования мамонтов Якутии // Квартер-2005: материалы IV Всероссийского совещания по изучению четвертичного периода. Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 295–297.
10. *Озаровская О. В.* Выявление изменчивости минерального состава костных тканей при археологических раскопках // Материалы III Международного симпозиума «Биокостные взаимодействия: жизнь и камень». СПб., 2007. С. 134–137.
11. *Пошехонова О. Е.* К средневековой палеонтологии Южно-Таежного Прииртышья (по материалам IX–XVIII веков на территории Красноярского археологического комплекса) // Вестник археологии, антропологии и этнографии. 2011. № 2 (15). С. 152–166.
12. *Пономарев Д. В.* Крупные млекопитающие европейского Северо-Востока в позднем плейстоцене и голоцене. Сыктывкар: КНЦ УрО РАН, 2001. 48 с.
13. *Пономарев Д. В.* Некоторые данные о плейстоценовых хоботных европейского Северо-Востока // Сыктывкарский палеонтологический сборник. Сыктывкар, 1998. № 3. С. 88–95.
14. *Поручения Президента РФ по итогам заседания Совета по науке и образованию 8.12.2014* // Официальный сайт Президента РФ.
15. *Розанов А. Ю.* Современная палеонтология // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 1. С. 47–55.

16. Силаев В.И., Пономарев Д.В., Киселёва Д.В., Смолева И.В., Симакова Ю.С. Позднеплейстоценовые крупные млекопитающие Тимано-Печорского региона: опыт минералого-геохимических исследований костного детрита // Проблемы и перспективы современной минералогии (Юшкинские чтения-2014): материалы минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2014. С. 195–199.
17. Смирнов В. И., Вотяков С. Л., Садыкова Н. О., Киселёва Д. В., Щанова Ю. В. Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста. Ч. 1. Термический и масс-спектрометрический элементный анализ. Екатеринбург: Изд-во «Гощицкий», 2009. 118 с.
18. Шарков А. А. Уникальные месторождения урана // Природа. 2002. № 3. С. 3–12.
19. Юшкин Н. П., Силаев В. И., Жарков В. А. и др. Мезозойские копролиты: минералого-геохимические свойства и отношение к прогнозу фосфатности // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: научные чтения памяти П. Н. Чирвинского. Пермь, 2013. № 16. С. 26–52.
20. Янин Б. Т. Основы тафономии. М.: Недра, 1983. 184 с.
21. *Vachura O.P., Kosintsev P.A.* Late Pleistocene and Holocene small- and large-mammal faunas from the Northern Urals // *Quaternary International*. 2007. Vol. 160. P. 121–128.
22. *Bence V. T., Slepchenko S. M., Razhev D., Hublin J.-J.* The morphology of the Ust-Ishim femur // *Supplementary Information 3*. 2014. P. 11–18.
23. *Bocherens H.* Isotopic biogeochemistry and the paleoecology of the mammoth steppe fauna // *Advances in Mammoth research (Proceedings of the Second International Mammoth Conference, Rotterdam, May 16–20 1999)*. Deinsea, 2003. P. 57–76.
24. *Bocherens H., Billon D., Paton-Mathis M., Bonyean D., Tonssaint M., Mariotti A.* Palaeoenvironmental and palaeodietary implications of isotopic biogeochemistry of late interglacial Neandertal and mammal bones in Scladina Cave (Belgium) // *Journal of Archaeological Science*. 1999. Vol. 26 (6). P. 599–607.
25. *Brik A. B.* Magnetic biominerals localized in brain tissue: anomalous properties, possible functional role and synthetic analogues // *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2010. Vol. 11. Supplement 1 “Scientific Horizons”. P. 46–61.
26. *Harrison R. G., Katzenberg M. A.* Paleodiet studies using stable carbon isotopes from bone apatite and collagen: examples from Southern Ontario and San Nicolas Island, California // *J. Anthropological Archaeology*. 2003. Vol. 22. P. 227–244.
27. *Filippo C., Fu Q., Prufer R.* Heterozygosity // *Supplementary Information 12. Nature*, 2014. P. 69–72.
28. *Fu Q., Kelso J.* Mitochondrial Genome Analysis of Ust-Ishim // *Supplementary Information 8. Nature*, 2014. P. 46–50.
29. *Fu Q., Kelso J.* Neandertal ancestry in Ust-Ishim // *Supplementary Information 16. Nature*, 2014. P. 93–96.
30. *Fu Q., Kelso J., Slatkin M., Jay F.* Analysis of inbreeding in Ust-Ishim // *Supplementary Information 13. Nature*, 2014. P. 73–77.
31. *Fu Q., Kelso J., Reich D.* Relationship of Ust-Ishim to other humans // *Supplementary Information 11. Nature*, 2014. P. 63–68.
32. *Fu Q., Lachman M., Paabo S., Kelso J.* Denisovan ancestry in Ust-Ishim // *Supplementary Information 17. Nature*, 2014. P. 97–102.
33. *Fu Q., Li H., Moorjani P., Jay F., Slepchenko S. M., Bondarev A. A., Johnson P. L. F., Aximu-Petri A., Prüfer K., Filippo C., Meyer M., Zwyns N., Salazar-García D. C., Kuzmin Ya. V., Keates S. G., Kosintsev P. A., Razhev D. I., Richards M. P., Peristov N. V., Lachmann M., Douka K., Higham T. F. G., Slatkin M., Hublin J.-J., Reich D., Kelso J., Viola T. B., Pääbo S.* Genome sequence of a 45000-year-old modern human from western Siberia // *Nature*. 2014. Vol. 514. P. 445–449.
34. *Fu Q., Reich D., Kelso J.* Relationship to Present – day Humans inferred from PCA, ADMIXTURE, and TreeMix // *Supplementary Information 10. Nature*, 2014. P. 54–62.
35. *Iacumin P., Bocherens H., Chaix L.* Keratin C and N stable isotope ratios of fossil cattle horn from Kerma (Sudan) // *Quaternario*. 2001. Vol. 14 (1). P. 41–46.
36. *Ikeya M.* New Applications of electron spin resonance. Dating, Dosimetry, Microscopy. Chapter 8: Phosphates-Bioapatite for anthropology // *World Scientific Singapore-New Jersey-London-Hong Kong*, 1993. P. 237–270.
37. *Keates S. G., Razhev D. I., Slepchenko S. M., Kuzmin Ya. V., Bence Viola T.* Early modern

- humans in Eurasia // Supplementary Information 2. *Nature*, 2014. P. 19–22.
38. *Kosintsev P., Dankalova G., Osipova E., Yakovlev A., Alimbekova L., Popova-Lvova M.* Palaeoenvironment of the Late Pleistocene-Holocene interval in the Tanalyk river valley of the Southern Trans-Ural region (Russia) // *Quaternary International*. 2014. Vol. 284. P. 74–84.
39. *Kutzeberg M. A., Krouse H. R.* Application of stable isotope variation in human tissues for problems of identification // *Canadian Societe of Forensic Science Journal*. 1989. Vol. 2. P. 7–19.
40. *Kuzmin Ya. V., Bondarev A. A., Kosintsev P. A., Douka K., Bence Viola T.* The Ust-Ishim locality: Geology, Paleontology, and Radiocarbon Dating // Supplementary Information 1. *Nature*, 2014. P. 1–5.
41. *Landis W. J.* The strength of a calcified tissue depends in part on the molecular Structure and organization of its constituents mineral crystals in their organic matrix // *Bone*. 1995. Vol. 16. P. 533–544.
42. *Li H., Fu Q., Reich D.* A novel estimate of the human mutation rate // Supplementary Information 14. *Nature*, 2014. P. 78–86.
43. *Richards M. P., Pettit P. B., Stiner M. C., Trinkaus E.* Stable isotope evidence for increasing dietary breadth in the European mid-Upper Paleolithic // *PNAS*. 2001. Vol. 98, № 11. P. 6528–6532.
44. *Salazar-Garsia D., Richards M. P.* Stable isotope analyses of the Ust-Ishim femur // Supplementary Information 4. *Nature*, 2014. P. 19–22.
45. *Svendsen J. I., Heggen H. P., Hufthammer A. K., Mangerud J., Pavlov P., Roebroeks W.* Geo-archaeological investigations of Palaeolithic sites along the Ural Mountains – On the northern presence of humans during the last Ice Age // *Quatern. Sci. Rev.* 2010. Vol. 30. P. 3138–3156.
46. *Veins A.* Mineralization in Organic Matrix Frameworks // *Rev. Miner. Geochim.* 2003. Vol. 54. P. 249–283.
47. *Vlasimsky P.* Calcium enriched rocks in the Neoproterozoic sequence, Lasetice uranium mine, Pribram ore district // *Vestník Českeho geologického ústavu*. 2000. Vol. 75. № 3. P. 261–264.
48. *Zwyns N., Kuzmin Ya., Bence Viola* The Ust-Ishim modern human: archaeological implications // Supplementary Information 5. *Nature*, 2014. P. 23–25.

Mineralogical and Geochemical Studies of Bone Detritus of Pleistocene Mammals, Including the Earliest in Northern Eurasia Humans

V.I. Silaev^a, D.V. Ponomarev^a, S.M. Slepchenko^b, A.A. Bondarev^c, D.V. Kiseleva^d, I.V. Smoleva^a, A.F. Khazov^a

^aInstitute of Geology, Komi Scientific Center, Russian Academy of Sciences, 54 Pervomayskaya Str., Syktyvkar 167982, Russia. E-mail: silaev@geo.komisc.ru

^bInstitute of Problem of Development of the North, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 86 Malygina Str., Tyumen 125026, Russia. E-mail: slepchenko@list.ru

^cExpert Criminalistics Center, Omsk Division of the Ministry of Internal Affairs, Omsk 644007, Russia

^dInstitute of Geology and Geochemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 15 Vonsovski Str., Ekaterinburg 620151, Russia. E-mail: podarenka@mail.ru

To achieve great results, it is necessary to assign big tasks.

Russian folk proverb

Article presents the preliminary results of mineralogical and geochemical studies of the primary and epigenetic properties of the bio-mineral and protein components in the fossil bone detritus as an example of first step of continued interdisciplinary research program. During the further implementation of this program, it is expected not only to solve a set of interrelated mineralogical, paleontological, paleoecological, paleoclimatic, and archaeological problems, but also to obtain new knowledge about the co-evolution of organic, organo-mineral and inorganic substances in the geological history. The main objects of study are the fossil remains of the large Pleistocene mammals (mammoth, woolly rhinoceroses, deer, elk, horses, bison, cave and brown bear) found on the territory of the Pechora Urals (62-67 ° N), South Pri-Irtyshie in Western Siberia (57-58 ° N), and Northern Taymyr (75-77 ° N). The oldest bone of Homo sapiens (Ust-Ishim human) found in Northern Eurasia and remains of medieval Tobol and Irtysh Turk will be investigated as well. The results of previous studies of skin and hair of biological material from today's wild fisheries (analogues Pleistocene mammals), wild and domestic animals are considered as the reliable prerequisites for planned isotopic and geochemical studies. Use of cutting-edge research techniques will allow determining the chemical composition of bones; the elemental composition of bone collagen and bone proteins; the degree of crystallinity of bone bioapatite, and phase composition of xenomineral impurities; the isotopic composition of carbon, oxygen, and nitrogen in bioapatite and collagen; the actual molecular and crystal structure of the protein bio-mineral, and bone substance; the concentration of trace elements; the conditions and duration of burial and reburial of bone detritus; bone collagen bacterial degradation at an early stage of fossilization. It is expected that the implementation of the proposed project will contribute to significant advance in knowledge of the material history of the Earth's biosphere.

Key words: *Pleistocene, large mammals, bone detritus, optical, atomic force and scanning electron microscopy, chromatographic analysis, X-ray diffraction, spectroscopy, mass spectrometry, paleoecological reconstruction.*

References

1. *Wikipedia*. Internet-encyclopedia. URL <http://www.Wikipedia.org>.
2. *Votyakov S.L., Kiselyova D.V., Shchapova Yu.V., Smirnov N.G., Sadykova N.O.* 2009. Fiziko-khimicheskie kharakteristiki iskopaemikh kostnikh ostatkov mlekopitayushchikh i problema otsenki ikh otnositelnogo vozrasta. [Physical and chemical characteristics of fossil bone remains of mammals and the problem of assessment of their relative age] Ch. 2. IK- I radiospektroskopiya. Ekaterinburg, Goshchitskiy, p. 82. (in Russian)
3. *Guslitsker B.I., Liyva A.O.* 1972. O vozraste mestonakhozhdeniya ostatkov pleystotsenovikh mlekopitayushchikh i paleoliticheskoy stoyanki Byzovaya na Sredney Pechore [About the age of place of Pleistocene mammals remains and Paleolithic camp Byzovaya at the Middle Pechora]. *Izvestiya AN ESSR*, 21(3):250–253. (in Russian)
4. *Korago A.A.* 1992. Vvedenie v biomineralogiyu [Introduction to biomineralogy]. SPb, Nedra, p. 280. (in Russian)
5. *Kosintsev P.A., Vasilyev S.K.* 2009. Fauna krupnykh mlekopitayushchikh pozdnego neopleistotsena Zapadnoy Sibiri [Fauna of the large Late Pleistocene mammals of West Siberia]. *Byulleten Komissii po izucheniyu chetvertichnogo perioda*. 69:94–105. (in Russian)
6. *Kosintsev P.A., Vorobyov A.A.* 2000. Ostatki krupnykh mlekopitayushchikh iz mestorozhdeniya Viasher na Srednem Urale [The remains of large mammals at Viasher site in the Middle Urals]. *In Pleistotsenovye i golotsenovye fauny Urala*. Chelyabinsk, pp. 105–122. (in Russian)
7. *Kosintsev P.A., Plasteeva N.A., Vasilyev S.K.* 2013. Dikie loshadi (*Equus (Eguus) S. L.*) Zapadnoy Sibiri v golotsene [Wild Horse (*Equus (Eguus) SL*) of Western Siberia in the Holocene]. *Zoologicheskiy zhurnal*. 92(9):1107–1116. (in Russian)
8. *Kudryavtseva A.I., Kudryavtsev V.I.* 2003. Mineralnyy sostav fossiliy dinosavrov mestorozhdeniya Kolbak-Kiri (Tyva) [The mineral composition of dinosaur fossils of deposit Kolbak-Kyry (Tyva)]. *Paleontologicheskiy zhurnal*. 4:96–102. (in Russian)
9. *Nikolaev V.I., Barbiery M., Davanzo C., Kuznezova T.V., Longinelli A., Sulergizky L.D., Yakumin P.* 2005. Kompleksnye izotopnye issledovaniya mamontov Yakutii [Complex isotopic studies of Yakutian mammoths]. *In Kvarter-2005: Materialy IV Vserossiyskogo soveshchaniya po izucheniyu chetvertichnogo perioda*. Syktivkar, Geoprint, pp. 295–297. (in Russian)
10. *Ozarovskaya O.V.* 2007. Viyavlenie izmenchivosti mineralnogo sostava kostnikh tkaney pri arkeologicheskikh raskopkakh [Study of the variability of mineral composition of bone tissue during archaeological excavations]. *In Materialy III Mezhdunarodnogo Simpoziuma “Biokostnye vzaimodeystviya: Zhizn i kamen”*. SPb. pp. 134–137. (in Russian)
11. *Poshekhonova O.E.* 2011. K srednevekovoy paleontologii Yuzhno-Tayozhnogo PriIrtyshtsya (po materialam IX–XVIII vekov na territorii Krasnoyarskogo arkeologicheskogo kompleksa) [To the medieval paleontology of the “Southern Tayga” PriIrtyshe (based on sources of IX–XVIII centuries in the Krasnoyarsk archaeological complex)]. *Vestnik arkeologii i etnografii*, 2(15):152–166. (in Russian)
12. *Ponomarev D.V.* 2001. Krupnye mlekopitayushchie evropeiskogo Severo-Vostoka v pozdnem pleystotsene i golotsene. [Large mammals of the European Northeast in the Late Pleistocene and Holocene]. Syktyvkar, KNZ UrO RAN, p. 48. (in Russian)
13. *Ponomarev D.V.* 1998. Nekotorye dannye o pleistotsenovikh khototnykh evropeyskogo Severo-Vostoka [Some data on the Pleistocene Proboscideans of European Northeast]. *Syktyvkarskiy paleontologicheskiy sbornik*, 3:88–95. (in Russian)
14. *Porucheniya Prezidenta RF po itogam zasedaniya Soveta po nauke i obrazovaniyu* 8.12.2014 g. Ofitsialny sayt Prezidenta RF. URL: [//kremlin.ru/acts/assignments/orders/47367](http://kremlin.ru/acts/assignments/orders/47367)
15. *Rosanov A.Yu.* 1999. Sovremennaya paleontologiya [Modern paleontology]. Sorosovskiy

- obrasovatelnyy zhurnal. 1:47–55. (in Russian)
16. Silaev V.I., Ponomarev D.V., Kiseleva D.V., Smoleva I.V., Simakova Yu.S. 2014. Pozdnepleistotsenovye krupnye mlekopitayushchie Timano-Pechorskogo regiona: opyt mineralogo-geokhimicheskogo issledovaniya kostnogo detrita [Large Late Pleistocene mammals of Timan-Pechora region: an experience of mineralogical and geochemical studies of bone detritus]. In Problemy i perspektivy sovremennoy mineralogii (Yushkinskie chteniya-2014). Materialy mineralogicheskogo seminara s mezhdunarodnym uchastiem. Syktyvkar, Geoprint, pp. 195–199. (in Russian)
 17. Smirnov V.I., Votyakov S.L., Sadikova N.O., Kiseleva D.V., Shchapova Yu.V. 2009. Fiziko-khimicheskie kharakteristiki iskopaemykh kostnykh ostatkov mlekopitayushchikh i problema otsenki ikh odnositelnogo vozrasta. [Physical and chemical characteristics of mammals fossil bone remains and the problem of assessment of their relative age]. Ch. 1. Termicheskiy i mass-spektroskopicheskiy elementnyy analiz. Yekaterinburg, Goshchitskiy». p. 118. (in Russian)
 18. Sharkov A.A. 2002. Unikalnye mestorozhdeniya urana [Unique uranium deposits]. Priroda. 3:3–12. (in Russian)
 19. Yushkin N.P., Silaev V.I., Garkov V.A., Filipov V.N., Lutoev V.N., Simakova Yu.S. 2013. Mezozoyskie koprolity: mineralogo-geokhimicheskie svoystva i otnoshenie k prognozu fosfatonosnosti [Mesozoic coprolites: mineralogical and geochemical properties and the relationship to the forecast of phosphatiferousness]. In Problemy mineralogii, petrografii i metallogenii. Trudy nauchnykh chteniy pamyati P.N. Chirvinskogo. Perm, Permsk. Univ., 16:26–52. (in Russian)
 20. Yanin B.T. 1983. Osnovy tafonomii. [Fundamentals of taphonomy]. Moskva, Nedra, p. 184. (in Russian)
 21. Bachura, O.P., Kosintsev, P.A. 2007. Late Pleistocene and Holocene small- and large-mammal faunas from the Northern Urals. Quaternary International. 160(1):121–128. doi: 10.1016/j.quaint.2006.09.013
 22. Bence Viola T., Slepchenko S.M., Razhev D., Hublin J.-J. 2014. The morphology of the Ust-Ishim femur. Supplementary Information 3. Nature, 514(7523):11–18. doi: 10.1038/nature13810
 23. Bocherens, H. 2003. Isotopic biogeochemistry and the paleoecology of the mammoth steppe fauna. In Advances in Mammoth research (Proceedings of the Second International Mammoth Conference, Rotterdam, May 16–20 1999). Deinsea, pp. 57–76.
 24. Bocherens H., Billion D., Paton-Mathis M., Bonyean D., Tonssaint M., Mariotti A. 1999. Palaeoenvironmental and palaeodietary implications of isotopic biogeochemistry of late interglacial Neandertal and mammal bones in Scladina Cave (Belgium). Journal of Archaeological Science. 26(6):599–607. doi: 10.1006/jasc.1998.0377
 25. Brik A.B. 2010. Magnetic biominerals localized in brain tissue: anomalous properties, possible functional role and synthetic analogues. Ukr. J. Phys. Opt. 11, Suppl.1, pp. 46–61. doi: 10.3116/16091833/11/2/S46/2010
 26. Harrison R.G., Katzenberg M.A. 2003. Paleodiet studies using stable carbon isotopes from bone apatite and collagen: examples from Southern Ontario and San Nicolas Island, California. J. Anthropological Archaeology. 22(3):227–244. doi:10.1016/S0278-4165(03)00037-0
 27. Filippo C., Fu Q., Prufer R. 2014. Heterozygoti. Supplementary Information 12. Nature, 514(7523):69–72. doi: 10.1038/nature13810
 28. Fu Q., Kelso J. 2014. 2014. Mitochondrial Genome Analysis of Ust-Ishim. Supplementary Information 8. Nature, 514(7523):46–50. doi: 10.1038/nature13810
 29. Fu Q., Kelso J. 2014. Neandertal ancestry in Ust-Ishim. Supplementary Information 16. Nature, 514(7523):93–96. doi: 10.1038/nature13810
 30. Fu Q., Kelso J., Slatkin M., Jay F. 2014. Analysis of inbreeding in Ust-Ishim. Supplementary Information 13. Nature, 514(7523):73–77. doi: 10.1038/nature13810
 31. Fu Q., Kelso J., Reich D. 2014. Relationship of Ust-Ishim to other humans. Supplementary Information 11. Nature, 514(7523):63–68. doi: 10.1038/nature13810
 32. Fu Q., Lachman M., Paabo S., Kelso J. 2014. Denisovan ancestry in Ust-Ishim. Supplementary Information 17. Nature, 514(7523):97–102. doi: 10.1038/nature13810
 33. Fu Q., Li H., Moorjani P., Jay F., Slepchenko S.M., Bondarev A. A., Johnson P.L.F., Aximu-Petri A., Prüfer K., Filippo C., Meyer M., Zwyns N., Salazar-García D.C., Kuzmin

- Ya.V., Keates S. G., Kosintsev P.A., Razhev D.I., Richards M.P., Peristov N.V., Lachmann M., Douka K., Higham T.F.G., Slatkin M., Hublin J.-J., Reich D., Kelso J., Viola T.B., Pääbo S. 2014. Genome sequence of a 45000-year-old modern human from western Siberia. *Nature*. 514(7523):445–449. doi: 10.1038/nature13810
34. Fu Q., Reich D., Kelso J. 2014. Relationship to Present – day Humans inferred from PCA, ADMIXTURE, and TreeMix. Supplementary Information 10. *Nature*, 514(7523):54–62. doi: 10.1038/nature13810
35. Iacumin P., Bocherens H., Chaix L. 2001. Keratin C and N stable isotope ratios of fossil cattle horn from Kerma (Sudan). *Quaternario*. 14 (1):41–46.
36. Ikeya M. 1993. New Applications of electron spin resonance. Dating, Dosimetry, Microscopy. World Scientific, Singapore-New Jersey-London-Hong Kong, p. 500.
37. Keates S. G., Razhev D. I., Slepchenko S. M., Kuzmin Ya. V., Bence Viola T. 2014. Early modern humans in Eurasia. Supplementary Information 2. *Nature*, 514(7523):19–22. doi: 10.1038/nature13810
38. Kosintsev P., Danukalova G., Osipova E., Yakovlev A., Alimbekova L., Popova-Lvova M. 2014. Palaeoenvironment of the Late Pleistocene-Holocene interval in the Tanalyk river valley of the Southern Trans-Ural region (Russia). *Quaternary International*. 284:74–84. doi:10.1016/j.quaint.2011.10.034
39. Kutzeberg M.A., Krouse H.R. 1989. Application of stable isotope variation in human tissues for problems of identification. *Canadian Society of Forensic Science*. 22(1):7–20.
40. Kuzmin Ya.V., Bondarev A.A., Kosintsev P.A., Douka K., Bence Viola T. 2014. The Ust-Ishim locality: Geology, Paleontology, and Radiocarbon Dating. Supplementary Information 1. *Nature*, 514(7523):1–5. doi: 10.1038/nature13810
41. Landis W.J. 1995. 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*. 16(5):533–544. doi: 10.1016/8756-3282(95)00076-P
42. Li H., Fu Q., Reich D. 2014. A novel estimate of the human mutation rate. Supplementary Information 14. *Nature*, 514(7523):78–86. doi: 10.1038/nature13810
43. Richards M.P., Pettit P.B., Stiner M.C., Trinkaus E. 2001. Stable isotope evidence for increasing dietary breadth in the European mid-Upper Paleolithic. *PNAS*. 98(11):6528–6532. doi: 10.1073/pnas.111155298
44. Salazar-Garsia D., Richards M.P. 2014. Stable isotope analyses of the Ust-Ishim femur. Supplementary Information 4. *Nature*. 514(7523):445–449. doi: 10.1038/nature13810
45. Svendsen J.I., Heggen H.P., Hufthammer A.K., Mangerud J., Pavlov P., Roebroeks W. 2010. Geo-archaeological investigations of Paleolithic sites along the Ural Mountains – On the northern presence of humans during the last Ice Age. *Quatern. Sci. Rev.* 29(23): 3138–3156. doi: 10.1016/j.quascirev.2010.06.043
46. Veins A. 2003. Mineralization in Organic Matrix Frameworks. *Rev. Miner. Geochim.* 54(1): 249–289. doi: 10.2113/0540249
47. Vlasimsky P. 2000. Calcium enriched rocks in the Neoproterozoic sequence, Lasetice uranium mine, Pribram ore district. *Vestnik Ceskeho geologickeho Ustavu*. 75(3):261–264.
48. Zwyns N., Kuzmin Ya., Bence Viola. 2014. The Ust-Ishim modern human: archaeological implications. Supplementary Information 5. *Nature*, 514(7523):23–25. doi: 10.1038/nature13810