



Костные остатки млекопитающих с палеолитической стоянки Ушбулак (Северо-Восточный Казахстан): археологический контекст, минералого-геохимические свойства и палеоэкологические реконструкции

В. И. Силаев¹, А. А. Анойкин², Г. Д. Павленок², А. Ф. Хазов¹, В. Н. Филиппов¹,
Д. В. Киселёва³, С. Н. Шанина¹, Б. А. Макеев¹, К. К. Уразова³

¹Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; silaev@geo.komisc.ru

²Институт археологии и этнографии СО РАН, Новосибирск

³Институт геологии и геохимии УрО РАН им. А. Н. Заварицкого, Екатеринбург

Проведены комплексные минералого-геохимические исследования ископаемых костей растительноядных млекопитающих на уникальной палеолитической стоянке Ушбулак (Северо-Восточный Казахстан), датирующей в диапазоне от 45 до менее 10 тыс. л. н. Описаны геологические условия залегания костного детрита и литолого-минералогические свойства костеносных грунтов. Проанализированы микростроение костей, состав иллиuviрованной в них минеральной примеси, эпигенетические минералы, состав микроэлементов, кристаллохимические свойства биоапатита, термические свойства, элементный и аминокислотный состав костного коллагена. Выявлены закономерности изменения свойств ископаемых костей в процессе их фоссилзации. Изучен изотопный состав С, О в биоапатите, С, N в костном коллагене, осуществлены палеоклиматические и палеоэкологические реконструкции.

Ключевые слова: палеолит, стоянка Ушбулак, ископаемые кости, минералого-геохимические свойства, палеоклиматические и палеоэкологические реконструкции.

Bone remains of mammals from the Paleolithic site Ushbulak (North-Eastern Kazakhstan): archaeological context, mineralogical and geochemical properties and paleoecological reconstructions

V. I. Silaev¹, A. A. Anoykin², G. D. Pavlenok², A. F. Khazov¹, V. N. Filippov¹,
D. V. Kiseleva³, S. N. Shanina¹, B. A. Makeev¹, K. K. Urazova³

¹Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar, silaev@geo.komisc.ru

²Institute of Archeology and Ethnography SB RAS, Novosibirsk

³Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Yekaterinburg

Comprehensive mineralogical and geochemical studies of fossil bones of herbivorous mammals were carried out at the unique Paleolithic site Ushbulak (North-East Kazakhstan), dating from 45 to less than 10 thousand years ago. The geological conditions of the occurrence of fossil bones and the lithological and mineralogical properties of bone-bearing soils are described. The microstructure of bones, the composition of impurities illuviated in them, epigenetic minerals, the composition of microelements, the crystallochemical properties of bioapatite, thermal properties, and the elemental and amino acid composition of bone collagen were analyzed. Regularities of changes in the properties of fossil bones in the process of their fossilization are revealed. The isotopic composition of C, O in bioapatite, C, N in bone collagen was studied, and paleoclimatic and paleoecological reconstructions were carried out.

Keywords: Paleolithic, Ushbulak site, fossil bones, mineralogical and geochemical properties, paleoclimatic and paleoecological reconstructions.

Светлой памяти Н. П. Юшкина и А. А. Кораго — основоположников отечественной биоминералогии — посвящается

Введение

Многослойная позднепалеолитическая стоянка Ушбулак была открыта в 2016 г. в Зайсанском районе Восточно-Казахстанской области Республики Казахстан (85°13' с. ш., 49°24' в. д) в ходе разведочных работ Российско-Казахстанской экспедиции [1, 2, 20, 28].

На стоянке в ходе раскопок (рис. 1, а, б) были обнаружены многочисленные костные остатки неоплейстоценовых животных, выборочная коллекция которых, состоящая из 13 образцов, относящихся к диким лошадям, куланам и архарам (рис. 1; табл. 1), была передана в Институт геологии Коми НЦ УрО РАН для ком-

Для цитирования: Силаев В. И., Анойкин А. А., Павленок Г. Д., Хазов А. Ф., Филиппов В. Н., Киселёва Д. В., Шанина С. Н., Макеев Б. А., Уразова К. К. Костные остатки млекопитающих с палеолитической стоянки Ушбулак (Северо-Восточный Казахстан): археологический контекст, минералого-геохимические свойства и палеоэкологические реконструкции // Вестник геонаук. 2022. 4(328). С. 3–37. DOI: 10.19110/geov.2022.4.1.

For citation: Silaev V. I., Anoykin A. A., Pavlenok G. D., Khazov A. F., Filippov V. N., Kiseleva D. V., Shanina S. N., Makeev B. A., Urazova K. K. Bone remains of mammals from the Paleolithic site Ushbulak (North-Eastern Kazakhstan): archaeological context, mineralogical and geochemical properties and paleoecological reconstructions. Vestnik of Geosciences, 2022, 4(328), pp. 3–37, doi: 10.19110/geov.2022.4.1.

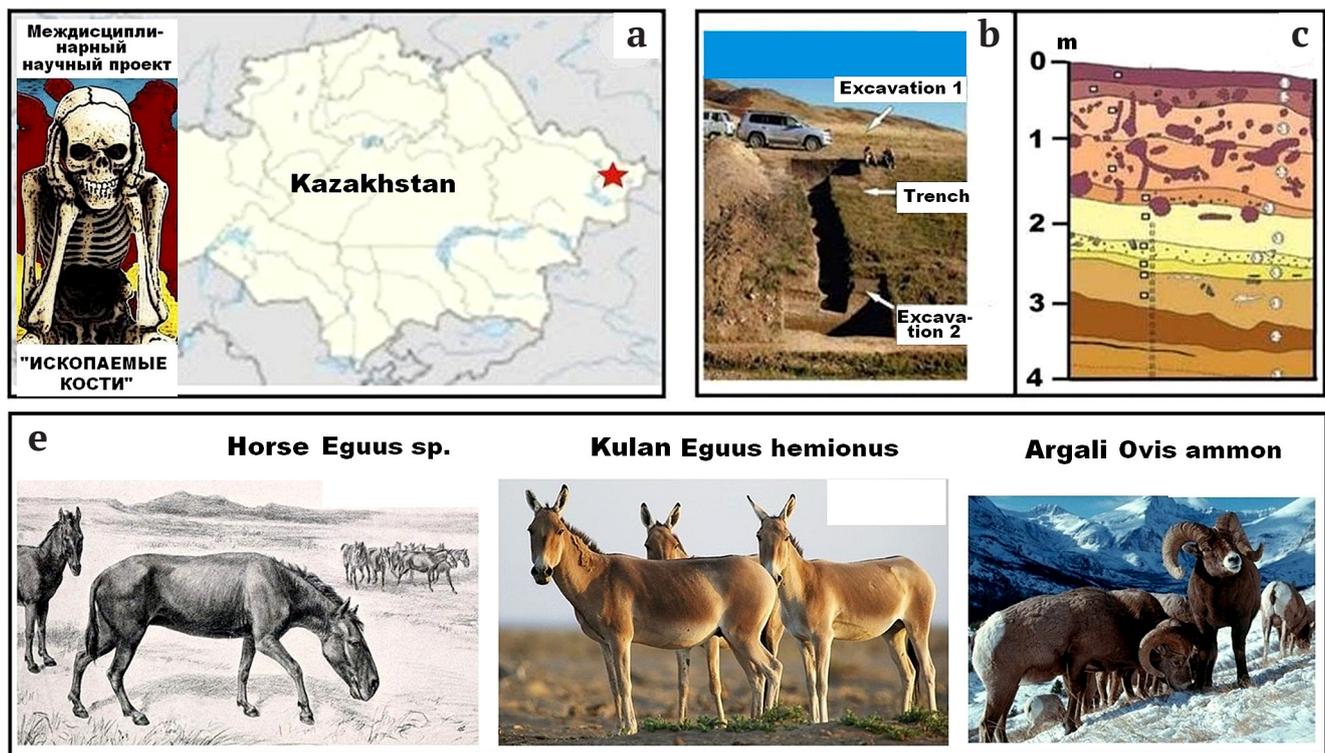


Рис. 1. Местонахождение палеолитической стоянки Ушбулак (а, показано звездочкой); траншея и раскопы, вскрывшие культурно-хронологические комплексы (b); схематический разрез костеносных отложений в юго-восточной стенке раскопа № 1 [7, 8] (c); животные, костные остатки которых найдены на стоянке (d)

Fig. 1. The location of the Paleolithic site Ushbulak (a, shown by an asterisk); a trench and excavations that uncovered cultural and chronological complexes (b); a schematic section of bone-bearing deposits in the southeastern wall of excavation No. 1 [7, 8] (c); animals inhabiting the site (d)

Таблица 1. Реестр исследованных образцов ископаемых костей со стоянки Ушбулак

Table 1. Register of studied samples of fossil bones from the Ushbulak site

№ обр. Sample No.	Полевой № обр. Field sample No.	Год раскопок Year of excavations	Костеносный слой, горизонты Bonebearing layer, horizons	Вид животного Animal species	Остеологическая привязка Osteological binding	Геологический возраст, тыс. л. н. Geological age, thousand years ago	Исторические периоды History periods
1	n-4	2019	1	не опр. n/d	трубчатая кость tubular bone	10	мезолит, эпоха палеометалла mesolithic, paleometal era
2	72	2017	2.2	«	«	15–10	поздний палеолит, финальный этап late paleolithic final stage
3	12	2019	3.3	«	«	20–15	
4	94	2017	4.1	«	«	25–20	
5	100	2019	5.1	«	«	25–20	поздний палеолит, средний этап late paleolithic middle stage
6	102	2019	5.1	«	«	25–20	
7	298	2018	6.3	«	«	45–40	
8	678	2018	6.4	«	«	45–40	поздний палеолит, начальный этап late paleolithic initial stage
9	791	2018	6.5	«	«	45–40	
10	1229	2018	6.8	<i>Ovis ammon</i>	шейный позвонок cervical vertebra	45–40	
11	876	2017	6.9	не опр. n/d	трубчатая кость tubular bone	45–40	
12	1270	2017	7.1	«	«	50–45	
13	1053	2017	7.1	<i>Equus sp.</i>	зуб верхней челюсти upper jaw tooth	50–45	



плексных минералого-геохимических исследований. В этой связи настоящую статью можно считать результатом истинно мультидисциплинарных научных исследований — археологических, палеонтологических, литологических, минералогических, геохимических.

Хронологически последовательность исследованных костных образцов соответствует интервалу от начала Средне-Валдайского интерстадиала, характеризовавшегося относительно теплым климатом (MIS 3), до конца Поздне-Валдайского ледникового (MIS 2) и далее до начала современного теплого периода (MIS 1). Тем самым изученная коллекция ископаемых костей демонстрирует редкую по хронологической продолжительности и практически непрерывную последовательность от конца среднего палеолита до раннего мезолита, хорошо коррелирующую с обоими важнейшими периодами эволюции климата в конце неоплейстоцена (рис. 2). При этом в пределах Средне-Валдайского интерстадиала наиболее древние кости отвечают потеплению Ленинград — Моерсхофт (обр. 11—13) и более позднему периоду резких колебаний климата с потеплением Ленинград — Хенгело в середине (обр. 7—10). Более молодые кости соответствуют периоду кратковременного потепления на максимуме Поздне-Валдайского ледникового (обр. 5, 6) и далее пост-LGM-периоду (обр. 4), времени Бёллинского и Аллерёдского потеплений (обр. 3), резкому предголоценовому потеплению после позднедриасового похолодания (обр. 2) и, наконец, началу голоценового теплого периода (обр. 1).

Таким образом, все исследованные нами костные образцы приходятся на теплые времена, что особенно четко видно на диаграмме Г. Гросса (рис. 2, b) — Средне-Валдайский интерстадиал, кратковременные

относительно теплые интервалы в рамках Поздне-Валдайского ледникового, предголоценовое постледниковье и голоценовое потепление.

Следует отметить, что в хронологический интервал ушбулакских костей укладываются и костные остатки неоплейстоценовых лошадей со множества стоянок от Западной Европы до Аляски, включая наиболее изученную палеолитическую стоянку Заозерье на Среднем Урале [9, 17].

Археологический контекст

Многослойная палеолитическая стоянка Ушбулак находится в предгорье на высоте 1500 м в северо-восточной оконечности Шиликтинской долины, в верхнем течении руч. Восточный. Предполагаемая площадь стоянки составляет около 1000 м². В настоящее время на памятнике заложено два раскопа и 12 шурфов, общей площадью 40 кв. м. Вскрыт геологический разрез рыхлых осадков, состоящий из восьми слоев, в семи из которых обнаружен археологический материал. Наиболее массовый и выразительный материал (около 16 000 экз.), залегающий в слоях 7—5.2, соответствует самым ранним этапам верхнепалеолитической эпохи. Вышезалегающие слои демонстрируют переход от среднего этапа верхнего палеолита к его финальному периоду.

Выделение каменных индустрий начального верхнего палеолита стало одним из заметных достижений археологии палеолита конца XX века. Первоначально эти комплексы были охарактеризованы на примере материалов стоянки Бокер-Тахтит и грота Ксар-Акил (Левант), в настоящее время они идентифицированы

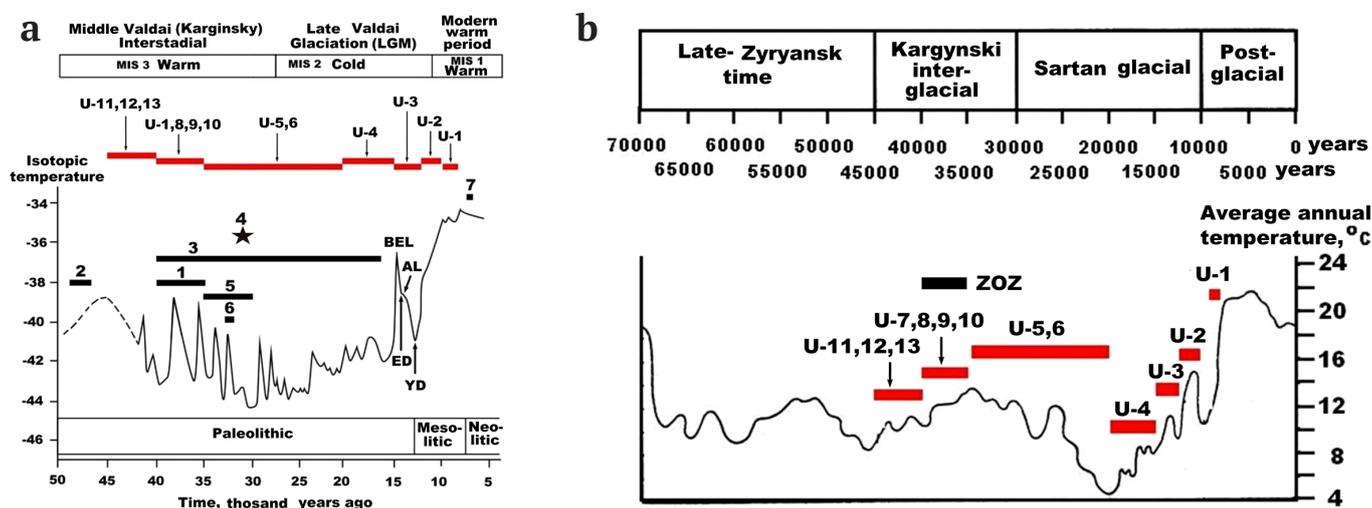


Рис. 2. Корреляция возраста ископаемого костного детрита со стоянки Ушбулак (U) и костных остатков плейстоценовых лошадей (1—7) с изотопной температурой прижизненной среды их обитания на современной диаграмме климатической периодизации позднего плейстоцена (a) и аналогичной диаграмме Г. Гросса [23] (b).

Плейстоценовые лошади: 1 — стоянка Заозерье (ZOZ), Средний Урал; 2 — Германия; 3 — Якутия; 4 — Нидерланды; 5 — Аляска; 6 — Западная Чукотка; 7 — Румыния. MIS — морские кислород-изотопные стадии. БЕЛ, АЛ — периоды соответственно Бёллинского и Аллерёдского потеплений; РД, ПД — периоды предголоценовых похолоданий, соответственно ранний и поздний дриас

Fig. 2. Correlation of the age of fossil bone detritus from the Ushbulak site (U) and bone remains of Pleistocene horses (1—7) with the isotope temperature of their living environment in the modern diagram of climatic periodization of the Late Pleistocene (a) and a similar diagram by G. Gross [23] (b).

Pleistocene horses: 1 — Zaozerye site (ZOZ), Middle Urals; 2 — Germany; 3 — Yakutia; 4 — the Netherlands; 5 — Alaska; 6 — Western Chukotka; 7 — Romania. MIS — marine oxygen isotope stages. БЕЛ, АЛ — periods of the Bølling and Allerød warmings, respectively; ED, YD — periods of pre-Holocene cooling, respectively, the Early and Late Dryas



во многих районах Евразии [3, 22]. Первой и пока единственной стоянкой с каменными артефактами начального верхнего палеолита на территории Средней Азии является именно Ушбулак [28].

Каменная индустрия нижних слоев этой стоянки в первичном расщеплении характеризуется абсолютным преобладанием двухплощадочных нуклеусов встречного пластинчатого раскалывания; доминированием среди сколов пластин, в т. ч. крупных, длиной до 30 см; широким использованием пикетажа при подготовке зоны расщепления. Орудийный набор включает концевые скребки, интенсивно ретушированные пластины, тронкированно-фасетированные и шиповидные изделия, а также специфические орудийные формы: пластина с перехватом, изделия с вентральной подтеской проксимального края, скошенное острие, остроконечник и скребок с насадом, нуклеусы-резцы, бифас. Это позволяет уверенно атрибутировать данный комплекс начальным этапом верхнего палеолита [18, 21].

Верхние слои стоянки Ушбулак существенно беднее археологическим материалом (около 1 300 экз.), однако в них также обнаружены типы изделий, позволяющие охарактеризовать особенности каменного производства. Так, в первичном расщеплении в слоях 5.1—4 фиксируются торцовые и одноплощадочные двухфронтальные формы нуклеусов для микропластин и мелких пластин. Для слоя 3 характерны вариации мелкопластинчатых и микропластинчатых двухплощадочных нуклеусов со встречным скалыванием и торцовые формы, а в наиболее поздних материалах (слой 2) фиксируется проявление призматического расщепления. Орудийный набор довольно однообразен: единичные скребки разных модификаций, ножи и микропластины с ретушью.

В ходе раскопок 2016—2019 гг. на рассматриваемой стоянке в разных слоях найдено более 500 неопределимых фрагментов костей копытных среднего размерного класса (лошадь — архар). Размер обломков составляет в основном от 1—2 до 2—5 см. Редкие определяемые остатки зафиксированы в слоях 2, 3, 6 и 7. Они представлены в основном зубами и их фрагментами. Видовой состав палеоживотных одинаков для всех слоев — архар *Ovis ammon*, сибирский горный козел *Capra sibirica* и кулан *Equus hemionus*. Кроме того, встречаются, вероятно, костные остатки лошади *Equus sp.* Признаков мелкой териофауны в отложениях стоянки не обнаружено.

Хронология памятника была установлена на основании большой серии OSL-(люминесценция) и нескольких AMS (радиоуглеродная ускорительная масс-спектрометрия) датировок. Согласно полученным данным, выделенные на основании анализа археологического материала и стратиграфии слои хронологически подразделяются на три группы [5]: 1) слои 7.2—5.2 с возрастом 47—37 тыс. л. н.; 2) слои 5.1—4 с возрастом 22—19 тыс. л. н.; 3) слои 3.3—2.1 с возрастом 17—15 тыс. л. н. По технико-типологическим характеристикам артефактов, их датировкам и стратиграфическому положению, а также по сопровождающим артефакты остаткам фауны на Ушбулакской стоянке были диагностированы четыре основных культурно-хронологических комплекса [29]: 1) начальных этапов верхнего палеолита (слои 7—5.2); 2) развитого верхнего палеолита

(слои 5.1—4); 3) финального верхнего палеолита (слои 3—2); 4) эпохи палеометалла (слой 1).

В целом стоянка Ушбулак является уникальным не только для Казахстана, но и для всей Средней Азии археологическим объектом, на котором в согласном залегании сохранились индустрии разных этапов верхнего палеолита. Это позволяет восстановить точную хронологию бытования и смены палеолитических культур на протяжении всей второй половины позднего плейстоцена.

Разрез костеносных отложений

Костеносные отложения на стоянке Ушбулак генетически могут быть определены как склоновые, фациально варьирующиеся от делювиальных к коллювиальным и далее пролювиальным, включая в некоторых интервалах склоновые флювиогляциальные [2, 6]. В разрезе этих отложений, по данным В. А. Ульянова, наблюдается следующая последовательность слоев (сверху вниз).

Слой 1 — делювиальные отложения: 1.1 — гумусовый интервал современной почвы, сложенной темноцветной алевритистой супесью; 1.2 — темно-бурая алевритистая супесь с мелкой дресвой. Общая мощность 0.4—0.5 м. *Костный обр. 1.*

Слой 2 — делювиальные отложения: 2.1 — светло-серые алевритистые супеси, неравномерно насыщенные мелкощепнисто-дресвяным материалом; 2.2 — серые алевритистые супеси с дресвой и мелким щебнем выветрелых гранитоидов; 2.3 — светло-серые алевритистые супеси с дресвой и щебнем выветрелых гранитоидов. Общая мощность 1.2 м. *Костный обр. 2 и смыв с него грунта.*

Слой 3 — делювиально-солифлюкционные отложения: 3.1 — суглинки бурые и светло-бурые, плотные, с карбонатным цементом; 3.2 — супеси щебнисто-дресвяные, с единичными неокатанными обломками выветрелых гранитоидов, образованные в условиях чередования периодов промерзания и оттаивания; 3.3 — супеси алевритистые, светло-бурые, с дресвой и линзочками (0.1—0.5 мм) Fe-Mn-оксигидроксидов в приподошвенной части прослоя. Общая мощность 0.75 м. *Костный обр. 3 и смыв с него грунта.*

Слой 4 — делювиальные отложения: 4.1 — супеси серые, с дресвой и щебнем выветрелых гранитоидов; 4.2 — супеси охристые, бурого цвета, вблизи границы с вышележащим прослоем наблюдаются скопления Fe-Mn-оксигидроксидов. Общая мощность 0.85—0.9 м. *Костный обр. 4.*

Слой 5 — делювиально-коллювиальные отложения: чередование плохо сортированных серых, бурых и светло-бурых разнородных песков, супесей и суглинков с примесью дресвы и мелкого щебня. Установлены обломки разного петрографического состава со следами антропогенного воздействия. Мощность 0.5 м. *Костные обр. 5, 6 и смыв грунта 6.*

Слой 6 — делювиально-пролювиальные отложения, отражающие изменение рельефа и перестройку речной сети: 6.1—6.5 — суглинки серые, с обильной дресвой, в переслаивании с гумусированными супесями; 6.6—6.8 — суглинки сероцветные, с нечеткой субгоризонтальной микрослоистостью и редким щебнем выветрелых гранитоидов, в приподошвенной части на-



блюдаются светло-бурые линзы дресвяно-песчаного материала. В целом в направлении снизу вверх по слою наблюдается тенденция к гранулометрическому огрублению и увеличению содержания дресвяно-щебнистой фракции. *Костные обр. 7–11 и смывы с них грунта, гранулометрические фракции смытых грунтов 7 и 11.*

Слой 7 — делювиальные отложения из небольшого ручья, перемывавшего нижележащий слой: супеси бурого цвета, с обильным дресвяно-щебнистым материалом, содержание которого достигает 50 %. Обломки уплощенной формы, неокатанные, но со следами соударений в водном потоке. Петрографический состав обломков — черные, темно-серые и серые песчаники, сланцеватые алевролиты, изредка выветрелые гранитоиды. *Костные обр. 12, 13, смыв грунта с обр. 12 и гранулометрические фракции этого смыва.*

Слой 8 — пролювиальные отложения (конус селевой аккумуляции): плохо сортированные суглинки бурого цвета, со значительной примесью щебнисто-дрес-

вяного материала и единичными глыбами. Обломки без признаков механической обработки, по составу — песчаники, алевролиты, изредка выветрелые гранитоиды и андезибазальты.

Представление о гранулометрическом и химическом составе костеносных грунтов дает материал, смытый с костных образцов 2, 3, 6–13. Полученный смыв с образцов 7, 11, 12 оказался достаточным для осуществления гранулометрического анализа ситовым методом, результаты которого позволяют сделать следующее заключение.

Налипший на кости материал грунтов характеризуется сложным гранулометрическим составом, включая фракции гравия, разнозернистых песков и алеврита (рис. 3–5, табл. 2). Это более или менее согласуется с вышеприведенными данными. При этом смытые грунты статистически отвечают пескам гравийно-алевритовым, пескам и пескам алевритовым, а в части песчаных фракций они являются псаммомикститами (рис. 6).



Рис. 3. Гранулометрические фракции грунта, смытого с костного обр. 7. Фракции:

1 — гравийная (+2 мм), 2 — песчаная грубозернистая (-2+1 мм), 3 — песчаная крупнозернистая (-1+0.5 мм), 4 — песчаная среднезернистая (-0.5+0.25 мм), 5 — песчаная мелко-тонкозернистая (-0.25+0.05 мм), 6 — алевритовая (-0.05 мм)

Fig. 3. Granulometric fractions of the soil washed off from the bone sample 7. Fractions:

1 — gravel (+2 mm), 2 — sandy coarse-grained (-2 + 1 mm), 3 — sandy coarse-grained (-1 + 0.5 mm), 4 — sandy medium-grained (-0.5 + 0.25 mm), 5 — fine-grained sandy (-0.25–0.05 mm), (6) silty (-0.05 mm)



Рис. 4. Гранулометрические фракции грунта, смытого с костного обр. 11

Fig. 4. Granulometric fractions of the soil washed away from the bone sample 11



Рис. 5. Гранулометрические фракции грунта, смытого с костного обр. 12
 Fig. 5. Granulometric fractions of the soil washed away from the bone sample 12

Таблица 2. Гранулометрический состав смытых с костей грунтов
 Table 2. Granulometric composition of soils washed off the bones

№ обр. Sample No	Гранулометрия, мм Granulometry, mm	Фракция / Fraction	Вес, г Weight, g	Доля, % Share, %
7/1	+2	гравий / gravel	3.92	8.14
7/2	-2+1	пески гр/з / sands r/c	7.853	16.32
7/3	-1+0.5	пески кр/з / sands gr/c	10.116	21.02
7/4	-0.5+0.25	пески ср/з / sands m/c	7.139	14.83
7/5	-0.25+0.06	пески м-т/з / sands m-f/c	12.515	26.0
7/6	-0.06	алевриты / silts	6.589	13.69
Итого / Total			48.132	100
11/1	+2	гравий / gravel	1.075	8.64
11/2	-2+1	пески гр/з / sands r/c	2.473	19.89
11/3	-1+0.5	пески кр/з / sands gr/c	2.59	20.83
11/4	-0.5+0.25	пески ср/з / sands m/c	2.54	20.42
11/5	-0.25+0.06	пески м-т/з / sands m-f/c	2.709	21.78
11/6	-0.06	алевриты / silts	1.049	8.44
Итого / Total			12.436	100
12/1	+2	гравий / gravel	5.675	12.79
12/2	-2+1	пески гр/з / sands r/c	7.861	17.71
12/3	-1+0.5	пески кр/з / sands gr/c	9.192	20.71
12/4	-0.5+0.25	пески ср/з / sands m/c	6.563	14.79
12/5	-0.25+0.06	пески м-т/з / sands m-f/c	9.751	21.97
12/6	-0.06	алевриты / silts	5.335	12.03
Итого / Total			44.377	100

Примечание. Валовый гранулометрический состав образцов: 7 — пески алевритовые, 11 — пески, 12 — пески гравийно-алевритовые.

Note. Gross granulometric composition of samples: 7 — silty sands, No. 11 — sands, No. 12 — gravel-silty sands.

Такой гранулометрический состав хотя и отличает рассматриваемые грунты от гораздо более грубообломочных несортированных пещерно-элювиальных грунтов, но при этом тоже демонстрирует довольно низкий уровень сортировки обломочного материала, что вполне соответствует выводу о делювиально-пролювиальной природе костеносных отложений на Ушбулаке.

Фазовый состав грунтов, смытых с исследуемых костей, определялся рентгенодифракционным методом. Диагностика породообразующих минералов в грунтах осуществлена на основе следующих рентгеновских отражений (Å, в скобках — кристаллографические индексы):

Кварц = 4.25—4.26 (100); 3.34—3.35 (101); 2.45—2.46 (110); 2.28 (102); 2.23—2.24 (111); 2.13 (200); 1.98—1.981 (201); 1.817—1.819 (112); 1.80 (003); 1.671—1.673 (202); 1.659—1.66 (103); 1.601 (210).

Альбит = 6.39—6.41 (100); 4.04—4.05 (20 $\bar{1}$); 3.86—3.88 (1 $\bar{1}$ 1); 3.77—3.78 (111); 3.66—3.68 (130); 3.19—3.20 (002); 3.15 (220); 2.93—2.94 (02 $\bar{2}$); 2.65 (132); 2.55—2.56 (241); 2.13 (060); 1.601 (210).

Мусковит = 9.98—10.15 (001); 4.99—5.01 (002); 1.994—2.004 (005).

Хлориты = 14.33—14.53 (001); 7.06—7.13 (002); 4.73—4.75 (003); 3.54—3.55 (004); 2.85—2.86 (005); 2.38—2.39 (006).

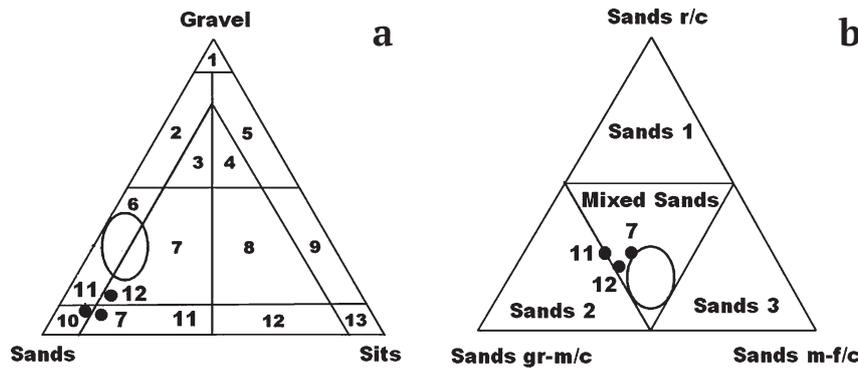


Рис. 6. Гранулометрический состав грунтов, смытых с костных образцов 7, 11, 12 (а) и оценка гранулометрического состава их песчаной компоненты (b).

Поля на а: 1 — гравий; 2–5 — гравий соответственно песчаный, глинисто-песчаный, песчано-глинистый и глинистый; 6–9 — пески соответственно гравийные, глинисто-гравийные, гравийно-глинистые и глинистые; 10 — пески; 11 — пески глинистые; 12 — алевриты песчаные; 13 — алевриты. Поля на b: пески 1 — преимущественно грубозернистые, пески 2 — крупно-среднезернистые, пески 3 — мелко-тонкозернистые, псаммомикститы — несортированная гранулометрическая смесь песков. Окружностями показаны поля гранулометрического состава элювиальных костеносных грунтов в пещере Иманай [13].

Fig. 6. Granulometric composition of soils washed off from bone samples 7, 11, 12 (a) and assessment of the granulometric composition of their sandy component (b).

Fields on a: 1 — gravel; 2–5 — gravel, respectively, sandy, clayey-sandy, sandy-clayey and clayey; 6–9 — gravel, clayey-gravelly, gravel-clayey and clayey sands, respectively; 10 — sands; 11 — clayey sands; 12 — sandy silts; 13 — silts. Fields on b: sands 1 are predominantly coarse-grained, sands 2 are coarse-medium-grained, sands 3 are fine-grained, mixed sands are an unsorted granulometric mixture of sands. The circles show the particle size distribution fields of eluvia bone-bearing soils in Imanay Cave [13].

Na-Ca-Mg-амфибол = 8.44–8.48 (110); 4.49–4.51 (040); 3.25 (240); 3.13–3.14 (310); 2.94 (221); 2.55 (241); 2.39 (350); 2.16 (332); 2.02–2.004 (351).
Mg-Fe-ортопироксен = 3.24–3.25 (220); 3.00 (22̄); 2.95 (310); 2.56–2.57 (1̄31); 2.53 (002); 2.13 (33̄).
Кальцит = 3.85–3.87 (102); 3.03 (104); 2.83–2.85 (006); 2.49 (110); 2.28 (113); 2.09 (202); 1.924 (204); 1.909–1.911 (108); 1.871–1.872 (116); 1.601–1.603 (212).

Апатит = 3.88 (111); 3.45–3.47 (002); 3.06 (210); 2.78–2.8 (112); 2.71–2.72 (300); 2.6–2.64 (202); 1.936–1.938 (222); 1.879(312); 1.83–1.849 (213); 1.784 (321); 1.721 (004).

Полученные данные свидетельствуют о преимущественно кварц-альбит-хлорит-слюдистом составе костеносных грунтов с постоянной примесью апатита, частой примесью кальцита и спорадической при-

Таблица 3. Валовый химический (мас. %) и нормативно-минеральный (мол. %) состав грунтов, смытых с костных образцов

Table 3. Gross chemical (wt. %) and normative-mineral (mol. %) composition of soils washed off from bone samples

Компоненты Components	Костные образцы / Bone Samples									
	2	3	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	29.93	52.2	45.59	60.04	31.61	47.54	27.13	58.13	59.58	47.53
TiO ₂	0.59	0.42	0.53	0.51	0.37	0.49	0.32	0.49	0.54	0.46
Al ₂ O ₃	11.1	17.85	15.92	19.72	12.49	16.21	9.49	18.77	19.57	16.73
Fe ₂ O ₃	4.1	4.17	6.14	5.15	3.09	3.87	6.42	6.05	5.42	6.68
MnO	0.13	1.13	0.1	0.09	0.08	0.07	0.07	0.09	0.09	0.13
MgO	3.5	3.09	3.5	3.45	1.71	2.55	1.81	2.86	3.44	2.42
CaO	38.93	14.14	14.55	4.82	28.52	15.22	30.71	5.69	4.76	12.59
SrO	0.09	0.07	0.04	0.08	0.05	0.03	0.09	0.06	0.05	0.11
Na ₂ O	1.1	2.19	1.24	1.59	0.98	1.4	1.02	2.07	1.71	1.95
K ₂ O	2.24	2.83	2.46	3.25	1.72	2.51	1.69	3.27	3.32	2.54
P ₂ O ₅	7.76	1.8	8.83	1.22	19.2	10.01	21.1	2.42	1.48	8.8
SO ₃	0.53	0.11	0.09	0.09	0.18	0.11	0.16	0.09	0.04	0.06
кварц / quartz	11.18	25.91	25.73	33.81	29.25	26.31	12.95	34.95	31.85	19.87
альбит / albite	10.09	20.11	11.5	15.35	7.91	12.97	9.76	18.93	15.59	18.83
слюда / mica	18.99	20.85	21.05	28.95	12.83	21.46	14.95	27.61	27.91	22.63
хлорит / chlorites	9.95	8.81	10.06	10.33	4.29	7.31	5.38	2.44	9.71	9.7
кальцит / calcite	28.54	11.97	2.92	3.33	2.74	1.98	2.95	2.43	2.8	1.02
апатит / apatite	17.58	3.86	19.24	2.92	36.45	21.8	47.34	5.32	3.21	19.9
рутил / rutile	0.42	0.3	0.38	1.38	0.23	0.35	0.24	0.35	0.38	0.35
гётит / goethite	3.25	8.19	9.12	3.93	6.32	7.82	6.43	7.97	8.55	7.7

Таблица 4. Химический (мас. %) и нормативно-минеральный (мол. %) состав гранулометрических фракций в грунтах, смытых с костных образцов
Table 4. Chemical (wt.%) and normative-mineral (mol.%) compositions granulometric fractions in soils washed off from bone samples

Компоненты Components	7							11						12					
	7/1	7/2	7/3	7/4	7/5	7/6	7/6	11/1	11/2	11/3	11/4	11/5	11/6	12/1	12/2	12/3	12/4	12/5	12/6
SiO ₂	52.92	58.51	58.55	58.45	58.15	60.69	60.69	56.84	58.46	57.99	58.04	58.65	57.71	60.57	60.44	59.93	59.69	58.7	60.19
TiO ₂	0.52	0.44	0.48	0.52	0.61	0.63	0.63	0.43	0.36	0.36	0.46	0.41	0.63	0.44	0.43	0.48	0.5	0.6	0.61
Al ₂ O ₃	18.73	19.75	19.98	20.03	20.45	20.61	20.61	19.3	19.31	19.43	18.96	19.1	19.33	18.09	20.23	19.91	19.98	19.69	20.17
Fe ₂ O ₃	4.89	4.66	5.01	4.88	5.58	5.54	5.54	5.48	4.5	4.86	5.39	5.18	7.28	4.4	4.21	4.85	5.11	6.1	6.41
MnO	0.1	0.08	0.09	0.09	0.1	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.09	0.08	0.1	0.09	0.08	0.09	0.09	0.09	0.08
MgO	3.21	2.94	3.03	3.33	4.16	3.77	3.77	2.53	2.46	2.61	2.73	2.71	3.50	2.85	2.83	3.17	3.37	3.91	3.57
CaO	9.72	6.19	5.78	5.77	4.73	3.27	3.27	6.98	6.49	6.43	6.34	6.05	4.71	6.19	4.96	4.91	4.92	4.64	3.3
SrO	0.1	0.09	0.08	0.07	0.05	0.02	0.02	0.11	0.12	0.11	0.09	0.09	0.03	0.08	0.1	0.08	0.07	0.05	0.03
Na ₂ O	1.72	1.96	1.84	1.74	1.47	1.13	1.13	2.33	2.64	2.28	2.16	2.24	1.26	2.2	2.28	2.02	1.88	1.42	1.17
K ₂ O	2.97	3.28	3.29	3.18	3.37	3.53	3.53	3.2	3.19	3.13	2.99	2.93	3.21	2.94	3.45	3.35	3.15	3.41	3.51
P ₂ O ₅	5.06	2.05	1.77	1.84	1.27	0.69	0.69	2.54	2.32	2.66	2.68	2.49	2.15	2.07	0.96	1.18	1.22	1.33	0.9
SO ₃	0.1	0.09	0.08	0.07	0.05	0.02	0.02	0.11	0.12	0.11	0.09	0.09	0.03	0.07	0.04	0.04	0.03	0.07	0.05
Кварц / Quartz	31.62	33.02	30.6	31.19	30.95	35.07	35.07	25.26	13.02	31.1	29.79	30.14	32.25	29.93	29.34	31.54	31.62	44.86	34.77
Альбит / Albite	14.76	17.81	16.76	15.82	13.55	10.32	10.32	23.95	37.81	20.73	19.72	20.43	11.58	19.92	20.61	18.98	17.07	0.13	10.7
Слюда / Mica	23.54	27.53	27.65	26.73	28.27	29.73	29.73	26.8	26.72	26.3	25.19	24.65	27.27	28.83	28.81	29.06	26.41	28.78	29.69
Хлорит / Chlorites	8.54	8.28	8.56	9.4	11.72	10.66	10.66	7.12	6.92	7.37	7.73	7.66	9.98	8.0	7.94	9.23	9.5	11.09	10.14
Кальцит / Calcite	2.84	3.44	3.59	3.29	3.0	2.34	2.34	3.45	3.37	0.29	2.77	2.74	1.81	3.38	3.66	3.45	3.3	2.85	2.08
Апатит / Apatite	10.23	4.46	3.9	4.03	0.43	1.54	1.54	5.68	5.04	5.76	5.82	5.38	4.77	4.51	2.09	2.65	2.64	2.97	2.02
Рутил / Rutile	0.35	0.31	0.34	0.37	0.43	0.45	0.45	0.25	0.25	0.25	0.33	0.29	0.45	0.31	0.3	0.35	0.35	0.43	0.43
Гётит / Goetite	8.12	8.15	8.8	9.17	9.47	9.9	9.9	7.49	6.87	8.1	8.65	8.71	11.89	5.12	7.2	4.74	9.11	8.89	10.17

Примечание. Фракции: 1 — гравий, 2 — песок гр/з, 3 — песок кр/з, 4 — песок ср/з, 5 — песок м-г/з, 6 — алевроит.

Note. Fractions: 1 — gravel, 2 — sands r/c, 3 — sands gr/c, 4 — sands m/c, 5 — sands m-f/c, 6 — silts.



месью амфиболов и пироксенов. Последние два минерала подтверждают вышеотмеченный факт присутствия в составе грунтов материала магматических пород.

На основе данных рентгенофазового состава были осуществлены пересчеты химического состава грунтов на нормативно-минеральный состав. Полученные результаты (табл. 3) свидетельствуют о широких вариациях (мол. %): кварц 11—35, альбит 8—20, слюда 13—28, хлориты 2—11, апатит 3—36, кальцит 1—29, рутил 0—1.4, оксигидроксиды Fe-Mn-Al 3—9. Примесь апатита зарегистрирована во всех проанализированных грунтах, что, вероятно, обусловлено заражением грунтов дисперсным костным детритом. При этом максимальное обогащение таким материалом обнаруживается в слое 6. Обращает также на себя внимание постоянная примесь в грунтах кальцита, достигающая максимума в слоях 2 и 3.

В гранулометрических фракциях наблюдается довольно противоречивая картина (табл. 4). В образце смытого грунта 7 в направлении от гравийной фракции к алевритовой выявляются незакономерные колебания содержания кварца, тенденция к сокращению содержания альбита и апатита на фоне роста содержания слюды, хлоритов и оксигидроксидов. То есть здесь более мелкозернистые фракции относительно крупнозернистых обогащаются слюдой, хлоритами и Fe-Mn-Al-оксигидроксидами, но меньше содержат альбита и костного апатита. В образце смытого грунта 11 в том же направлении снижается содержание альбита и костного апатита, но незначительно увеличивается содержание хлоритов и оксигидроксидов. Содержания кварца и кальцита колеблются незакономерно. В образце смытого грунта 12 в направлении гранулометрической деградации фракций регистрируется снижение содержания альбита, но некоторое увеличение содержания кварца, хлоритов и оксигидроксидов. Содержание слюды изменяется незначительно, а содержание костного апатита колеблется незакономерно.

В обобщенном виде тенденции изменения нормативно-минерального состава в ряду гранулометрических фракций можно представить следующим образом. В направлении от гравийной фракции к алевритовой налипшие на кости грунты обедняются альбитом и костным апатитом, но обогащаются филлосиликатами (слюда, хлориты) и оксигидроксидами Fe-Mn-Al. Следует отметить, что смешанный состав последних, особенно значительная примесь в них алюминия, могут свидетельствовать о поступлении в склоновые отложения гипергенно-преобразованного материала, в частности «сапролитизированных гранитоидов».

На генеральной диаграмме нормативно-минерального состава практически все точки смытых с ушбулакских костей грунтов располагаются в области состава фосфат-карбонатсодержащих силикатолитов, существенно отклоняясь от поля составов костеносных пещерно-элювиальных грунтов (рис. 7). Последнее указывает на системно более низкую карбонатность и значительно меньше обогащение костным детритом ушбулакских делювиальных грунтов по сравнению с пещерными грунтами.

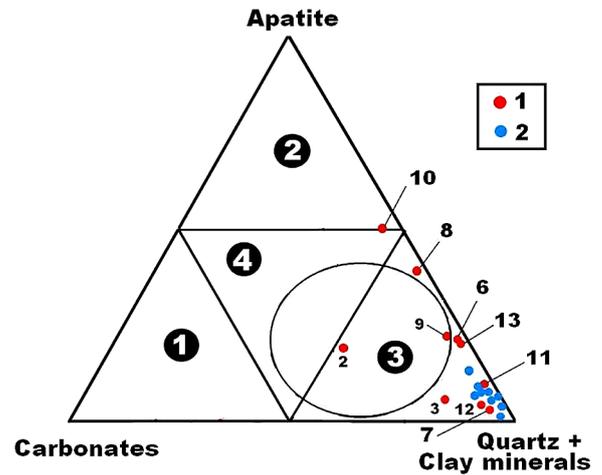


Рис. 7. Литохимическая типизация грунтов, смытых с костных образцов:

1 — валовые составы грунтов; 2 — составы гранулометрических фракций в грунтах, смытых с костных образцов 7, 11, 12. Поля на треугольнике составов: 1 — карбонатолиты, 2 — фосфатолиты, 3 — силикатолиты, 4 — фосфат-карбонат-силикатные микститы. Окружностью показана область составов элювиальных костеносных грунтов в пещере Иманай

Fig. 7. Lithochemical typification of soils washed off bone samples:

1 — bulk compositions of soils; 2 — compositions of grain size fractions in soils washed off from bone samples 7, 11, 12. Fields on the triangle of compositions: 1 — carbonatolites, 2 — phosphatolites, 3 — silicatolites, 4 — phosphate-carbonate-silicate mixtites. The circle shows the area of compositions of eluvial bone-bearing soils in the Imanay Cave

Костные остатки и методы исследований

Объектом минералого-геохимических исследований послужила коллекция костных остатков промысловых для палеолитических охотников млекопитающих со стоянки Ушбулак (рис. 8—11), остеологически идентифицированных как фрагменты трубчатых костей, шейного позвонка и зуба верхней челюсти. Образец 10 (шейный позвонок) отнесен к архару, образец 13 (зуб) — к лошади. Остальные кости к видам животных не привязаны, однако с большой вероятностью они могут быть остатками куланов и диких лошадей.

Исследованные кости несут лишь незначительные следы механической обработки, обусловленной некоторым переносом в геологической среде, и варьируются по размерам (мм, в скобках — объем образца в мм³): № 1 — 37 × 25 × 15 (13875); № 2 — 60 × 24 × 10 (14400); № 3 — 82 × 22 × 12 (21648); № 4 — 138 × 12 × 4 (6624); № 5 — 46 × 15 × 10 (6900); № 6 — 43 × 17 × 11 (8041); № 7 — 57 × 35 × 20 (39900); № 8 — 36 × 23 × 11 (9108); № 9 — 193 × 40 × 25 (193000); № 10 — 71 × 49 × 21 (73059); № 11 — 71 × 36 × 20 (51120); № 12 — 97 × 50 × 21 (101850); № 13 — 62 × 22 × 20 (27280). Статистические данные по объемам костных образцов различного геологического возраста (мм³, среднее ± СКО, в скобках — коэффициент вариации): № 1—3 (20—10 тыс. л. н.) = 16641 ± 4355 (26 %); № 4—6 (35—20 тыс. л. н.) = 7188 ± 751 (10 %); № 7—10 (40—35 тыс. л. н.) = 78767 ± 80508 (102 %); № 11—13 (50—45 тыс. л. н.) = 60083 ± 38084 (63 %). Из приведенных данных следу-

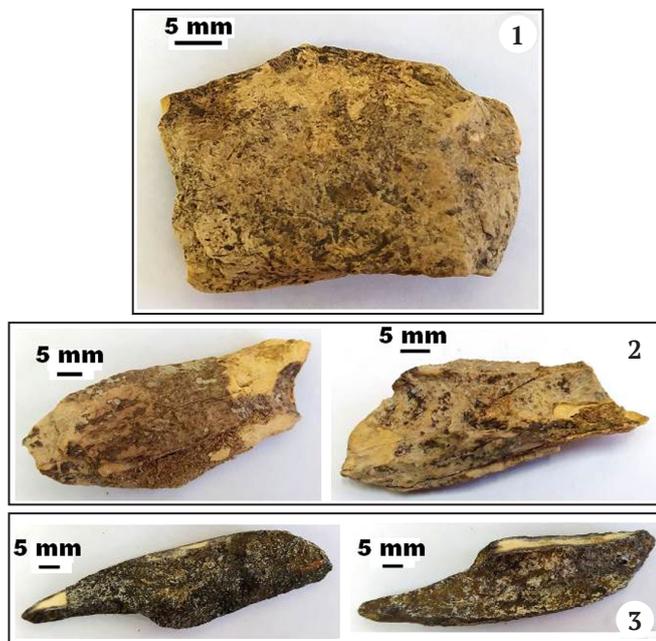


Рис. 8. Изображения костных образцов 1–3 (20–10 тыс. л. н.)

Fig. 8. Images of bone specimens 1–3 (20–10 Ka)

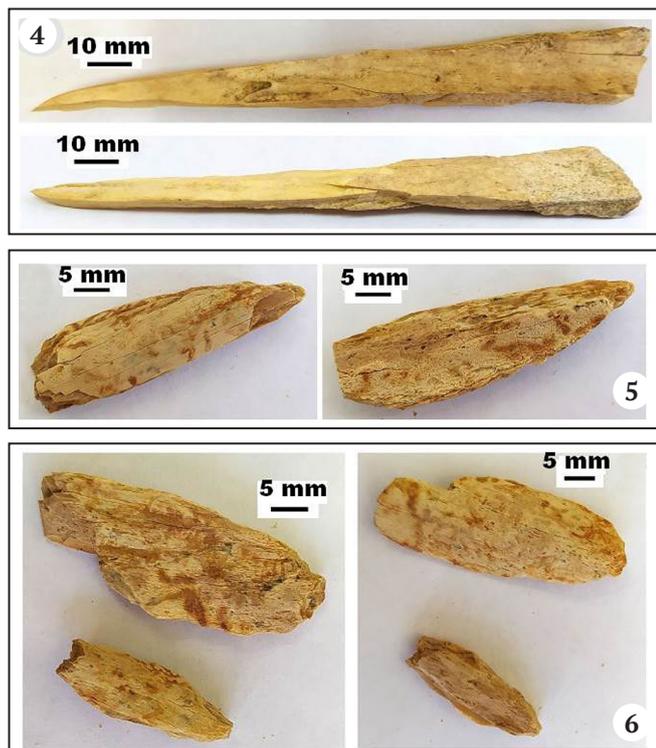


Рис. 9. Изображения костных образцов 4–6 (35–15 тыс. л. н.)

Fig. 9. Images of bone specimens 4–6 (35–15 Ka)

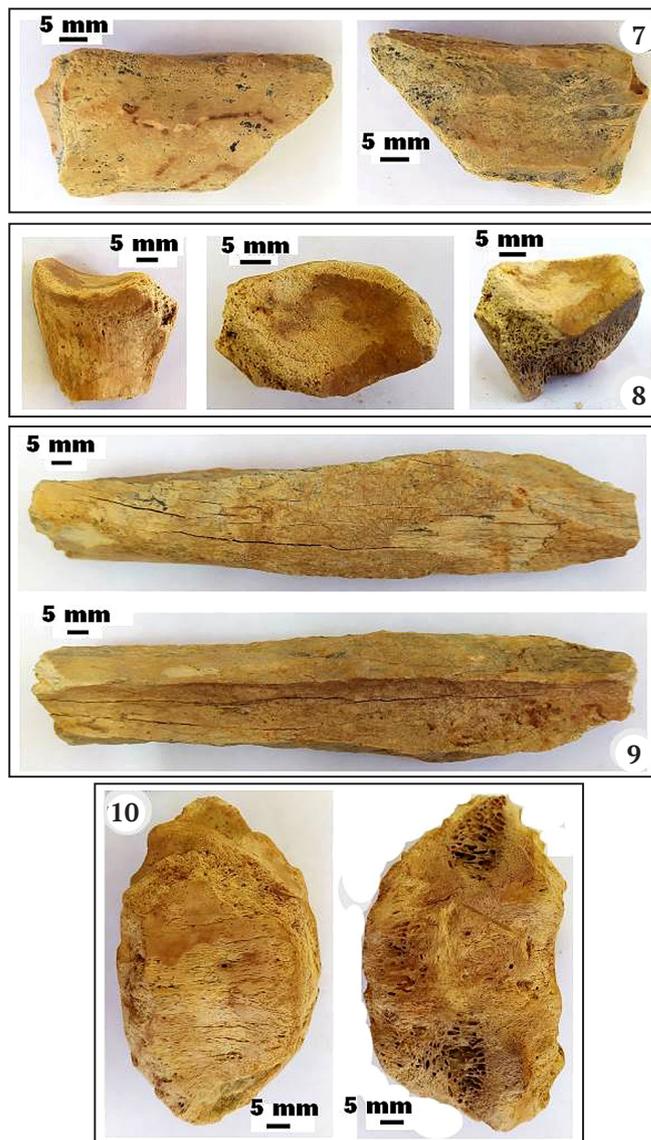


Рис. 10. Изображения костных образцов 7–10 (40–35 тыс. л. н.)

Fig. 10. Images of bone specimens 7–10 (40–35 Ka)

ет, что отобранные выше по геологическому разрезу и датированные более молодым возрастом кости в среднем в 3.5 раз мельче и в 2.5–10 раз однообразнее по размеру, чем кости, отобранные ниже по разрезу и считающиеся более древними. Это плохая новость, поскольку она может указывать на факт переотложения костей, а следовательно, на некоторую неопределенность в части их привязки к стратиграфии и палеоэкологическим реконструкциям.

В ходе исследований ушбулакских костей применялся широкий комплекс современных минералогических методов, хорошо себя зарекомендовавших в приложении ко многим палеонтологическим и археологическим объектам [13, 14, 15, 30]: термический анализ (ведущий инженер-технолог Е. М. Тропников; DTG-60A/60 АН, Shimadzu); аналитическая химия (ведущий инженер-химик О. В. Кокшарова); определение содержания $C_{орг}$ методом кулонометрического титрования; рентгенофлуоресцентный анализ (старший инженер-технолог С. Т. Неверов; XRD-1800 Shimadzu); оптиче-

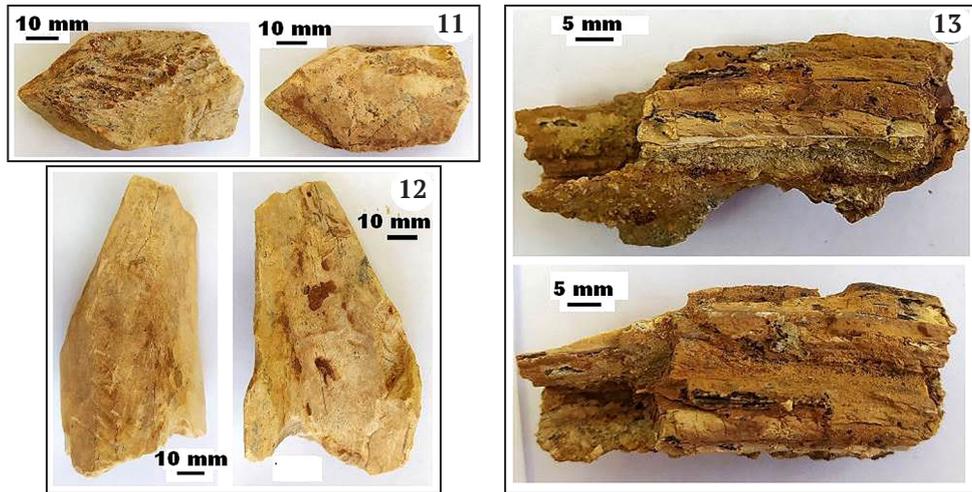


Рис. 11. Изображения костных образцов № 11–13 (50–45 тыс. л. н.)

Fig. 11. Images of bone specimens No. 11–13 (50–45 Ka)

ская микроскопия (комплекс OLYMPUS BX51); рентгеновская дифрактометрия (XRD-6000); аналитическая растровая электронная микроскопия (м. н. с. А. С. Шуйский, JSM-6400 Jeol; Tescan Vega); определение нанопористости по кинетике адсорбции/десорбции азота (ведущий инженер-технолог Е. М. Тропников; Nova 1200e, Quantachrome Instruments); газовая хроматография — анализ элементного состава коллагена (EA 1110 (CHNS-O)); газовая хроматография — анализ состава аминокислот в коллагене (GC-17A Shimadzu с пламенно-ионизационным детектором); масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (NexION 300S Perkin Elmer); инфракрасная спектроскопия (ФТ-2 Инфралюм); масс-спектрометрический анализ изотопного состава С, О в биоapatite и С, N в костном коллагене (ведущий инженер-химик И. В. Смолева; Delta V. Avantage с аналитическим комплексом Thermo Fisher Scientific).

ИСП-МС анализы на микроэлементы выполнены в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» Института геологии и геохимии УрО РАН при поддержке гранта РФФ № 16-

17-10283. Все остальные аналитические работы осуществлены в ЦКП «Геонаука» Института геологии Коми НЦ УрО РАН.

Реализованная нами аналитическая программа соответствует теме 704 РФФИ «Комплексные исследования культурного наследия естественно-научными методами» в части раздела 704.2 «Комплексные исследования органических и биоорганических компонентов и фрагментов предметов культурного наследия».

Микростроение и ультрапористость костей

Исследованные образцы характеризуются относительно хорошей сохранностью как компактной (пластинчатой с гаверсовой системой), так и губчатой (трабекулярно-ячеистой) костной ткани. Принципиально важной структурной характеристикой костей как органоминерального композита является их ультрапористость в нанометровом диапазоне, которая из-за бактериального выедания коллагена в ходе фоссили-

Таблица 5. Характеристика нанопористости в ископаемых костях со стоянки Ушбулак

Table 5. Characterization of nanoporosity in fossil bones from Ushbulak site

№ обр. Sample No.	S_o	V_o	R_o	V_o^i	lgN_o
1	9.118	8.15	1.787	7.487	6.04
2	59.752	59.12	1.979	8.292	6.85
3	82.507	125.9	3.051	12.784	6.99
4	70.244	77.68	2.212	9.268	6.92
5	150.253	187.0	2.489	10.429	7.25
6	156.243	191.2	2.447	10.253	7.27
7	133.489	188.9	2.83	11.858	7.2
8	140.812	179.9	2.555	10.705	7.225
9	99.233	173.1	3.489	14.619	7.073
10	138.135	161.0	2.331	9.767	7.217
11	115.261	254.6	4.419	18.516	7.14
12	117.787	225.3	3.826	16.031	7.15
13	40.547	39.59	1.953	8.183	6.68

Примечание. S_o , м²/г — удельная поверхность нанометровых пор; V_o , мм³/г — совокупный объем пор; R_o , нм — средний размер пор; V_o^i , нм³ — объем единичной поры; lgN_o — логарифм условного количества пор.

Note. S_o , m²/g — specific surface area of nanometer pores; V_o , mm³/g — total pore volume; R_o , nm — average pore size; V_o^i , nm³ — volume of a single pore; lgN_o — conditional logarithm of number of pores.

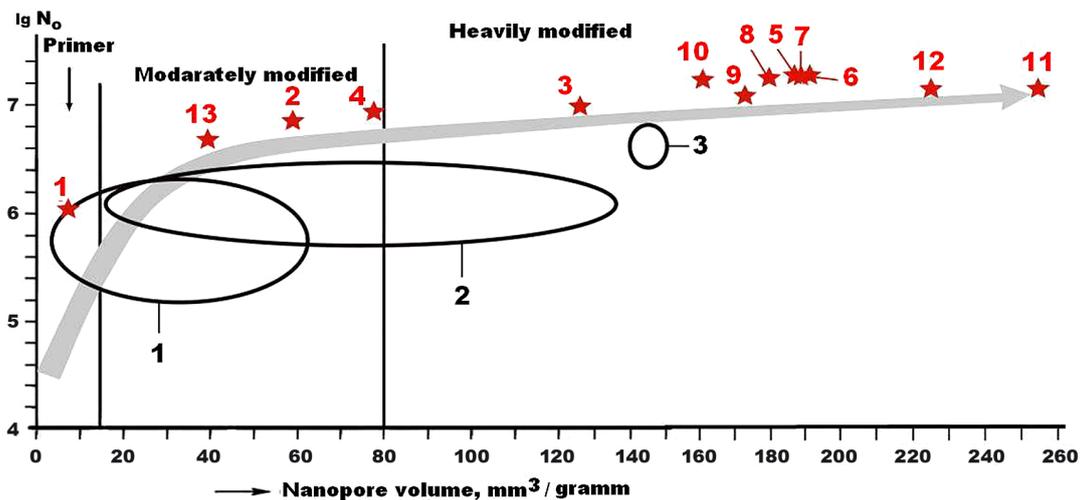


Рис. 12. Нанопористость ископаемых костей со стоянки Ушбулак (красные звездочки) на фоне аналогичных данных, полученных нами для мамонтовой фауны с Печорского Приуралья (1) и Омского Прииртышья (коллекция А. А. Бондарева), а также для плейстоценовых лошадей со стоянки Заозерье на Среднем Урале (3). Заливкой показан генеральный тренд изменения нанопористости ископаемых костей в ходе их фоссилизации

Fig. 12. Nanoporosity of fossil bones from the Ushbulak site (red stars) against the background of similar data obtained by us for the mammoth fauna from the Pechora Cis-Urals (1) and the Omsk Irtysh region (collection of A. A. Bondarev), as well as for Pleistocene horses from the Zaozerye site in the Middle Urals (3). Shading shows the general trend of changes in the nanoporosity of fossil bones during their fossilization

зации постепенно деградирует, отражая тем самым степень вторичного изменения и относительный возраст костных остатков.

Проведенные исследования показали (табл. 5), что параметры нанопористости ушбулакских костей варьируются в весьма широком диапазоне, явно коррелируясь при этом с геологическим возрастом (рис. 12). Костный образец 1 с голоценовым возрастом характеризуется пористостью, близкой к первичной. Образцы с возрастом до 20 тыс. л. н. имеют умеренно-измененную пористость, а более древние кости отличаются сильно-измененной нанопористостью, деградирующей в последовательности увеличения возраста костей от 25 до 50 тыс. л. н. Исключением из выявленной закономерности является обр. 13, определенный как зуб лошади с геологическим возрастом 50–45 тыс. л. н. Данные по нанопористости этого образца совпадают с аналогичными данными по трубчатым костям с возрастом

10–15 тыс. л. н., что объясняется повышенной устойчивостью зубов к фоссилизации. На этом фоне костные остатки плейстоценовых лошадей со стоянки Заозерье соответствуют ушбулакским костям с возрастом в диапазоне 25–40 тыс. л., что выглядит вполне логично.

Химический состав костей и минеральные загрязнения

Согласно результатам анализа химического состава (табл. 6), исследованные кости со стоянки Ушбулак характеризуются относительно низкой степенью за-

Рис. 13. Треугольник нормативно-минерального состава костеносных грунтов (смывы с костей) и иллювирированной в кости терригенной примеси:

1, 2 — соответственно валовые составы смытых грунтов и составы их гранулометрических фракций; 3 — иллювирированная примесь в ушбулакских костях. ЗОЗ — состав иллювирированной примеси в костях лошадей на стоянке Заозерье. Черные квадраты — средние составы литотипов. Области состава на треугольнике: 1–3 — пески соответственно кварцевые, хлорит-слюдисто-кварцевые и слюдисто-хлорит-кварцевые; 4, 5 — супеси соответственно хлорит-кварц-слюдистые и слюдисто-кварц-хлоритовые; 6–9 — суглинки и глины

Fig. 13. Triangle of normative-mineral composition of bone-bearing soils (washouts from bones) and terrigenous admixture illuviated in bone:

1, 2 — bulk compositions of washed-out soils and compositions of their granulometric fractions, respectively; 3 — illuviated admixture in the bones of Ushbulak. ZOS is the composition of the illuviated admixture in the bones of horses at the Zaozerye site. Black squares are average compositions of lithotypes. Areas of composition on the triangle: 1–3 — quartz, chlorite-mica-quartz, and micaceous-chlorite-quartz sands, respectively; 4, 5 — chlorite-quartz-micaceous and micaceous-quartz-chlorite sandy loams, respectively; 6–9 — loams and clays

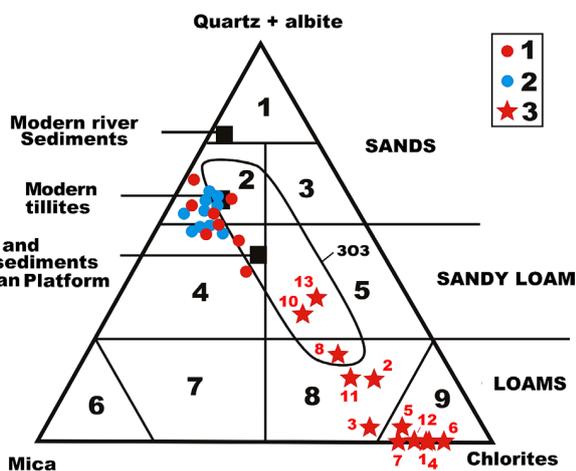


Таблица 6. Химический (мас. %) и нормативно-минеральный (мол. %) состав ископаемых костей
Table 6. Chemical (wt. %) and normative-mineral (mol. %) composition of fossil bones

Компоненты Components	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	3.32 не обн. not found	2.89 не обн. not found	2.44 не обн. not found	1.24 не обн. not found	1.12 не обн. not found	0.81 не обн. not found	0.63 не обн. not found	1.30 не обн. not found	0.55 не обн. not found	2.50	1.37 не обн. not found	0.69 не обн. not found	1.99 не обн. not found
TiO ₂	1.75	1.36	1.23	0.63	0.6	0.43	3.27	4.12	0.8	1.85	1.56	0.53	1.83
Al ₂ O ₃	0.32	0.3	0.37	0.12	2.38	2.08	1.09	0.93	1.57	8.16	2.94	1.33	2.64
Fe ₂ O ₃	не обн. not found	0.02	не обн. not found	не обн. not found	не обн. not found	0.02	0.02	0.02	0.04				
Y ₂ O ₃	0.06	0.01	1.83	0.04	0.09	0.09	0.15	0.06	0.09	0.06	0.06	0.05	0.13
MnO	1.61	1.8	1.25	1.47	0.86	0.85	0.59	0.61	0.65	0.68	0.76	0.69	0.75
MgO	58.68	58.95	58.05	59.16	57.83	57.65	54.73	53.76	56.55	48.6	54.63	57.72	54.46
CaO	0.36	0.44	0.14	0.19	0.13	0.17	0.13	0.13	0.13	0.14	0.14	0.12	0.16
SrO	0.72	0.59	0.66	1.05	0.61	0.59	0.54	0.54	0.61	0.59	0.63	0.57	0.71
Na ₂ O	0.15	0.15	0.13	0.09	0.06	0.04	0.04	0.08	0.04	0.16	0.09	0.05	0.13
K ₂ O	32.5	33.08	33.59	35.55	35.99	37.01	38.6	37.01	38.79	36.9	37.59	38.02	36.9
P ₂ O ₅	0.53	0.43	0.31	0.46	0.33	0.26	0.23	0.29	0.22	0.27	0.21	0.21	0.26
SO ₃	не опр. not found	1.22	0.14	не опр. not found	0.12	не опр. not found	не опр. not found	не опр. not found	не опр. not found	не опр. not found	не опр. not found	не опр. not found	не опр. not found
Кварц / Quartz	«	не опр. not found	не опр. not found	«	не опр. not found	«	«	0.75	«	2.2	0.59	«	1.92
Альбит / Albite	1.32	1.33	1.19	0.79	0.55	0.38	0.39	0.72	0.38	1.47	0.82	0.47	1.2
Слюда / Mica	7.31	5.34	3.79	4.36	2.62	2.58	1.81	1.85	1.98	2.11	2.34	2.12	2.3
Хлорит / Chlorite	91.07*	91.88*	93.04*	94.73*	94.82*	95.39	93.44	91.87	95.98	87.03	92.98	97.25	91.51
Апатит / Apatite	не опр. not found	0.06	не опр. not found	не опр. not found	не опр. not found								
Рутил / Rutile	0.3	0.23	1.84	0.12	1.89	1.65	4.36	4.81	1.66	7.13	3.27	1.06	3.07
Гетит / Goetite													

Примечание. * с примесью кальцита; «не обн.» — не обнаружено; «не опр.» — не определено.

Note. * with admixture of calcite.

загрязнения иллювируемыми ксеноминеральными примесями, источником которых является геологическая среда — костеносные грунты. Последние и по валовому нормативно-минеральному составу, и по составу гранулометрических фракций являются кварц-альбит-хлорит-слюдистыми со значительным преобладанием кварца и альбита (рис. 13). По этому признаку грунты могут быть сопоставлены главным образом с тиллами, что отражает близость по характеру и степени дифференциации терригенного материала. В состав иллювируемых в кости примесей нормативно входят те же минералы — кварц, альбит, филлосиликаты, а также карбонаты, рутил и оксигидроксиды Fe-Mn-Al (табл. 6). По сравнению с вмещающими грунтами в относительно молодых костях в составе загрязнений значительно выше доля хлоритов и слюд, что, очевидно, объясняется особенностями нанопористости таких образцов. С увеличением возраста костей и огрублением их пористости в составе иллювируемой примеси возрастает относительное содержание кварца и альбита, что сближает ее с составом костеносных грунтов.

Валовое содержание загрязняющей примеси в ушбулакских костях колеблется в пределах 6–13 мол. %, что заметно уступает аналогичным данным, полученным для лошадей со стоянки Заозерье и вообще для костей плейстоценовых млекопитающих, захороненных в открытых грунтах, но раза в два превышает соответствующие показатели у пещерных костей. Кроме того, состав загрязнений в костных остатках со стоянки Заозерья в сравнении с ушбулакскими костями выглядит гораздо однороднее, будучи сильно сдвинутым в сторону обогащения кварцем и альбитом. Это можно объяснить менее глинистым составом костеносных грунтов на этой стоянке, расположенной на III надпойменной террасе р. Чусовой.

Примеси эпигенетических минералов

Исследования под сканирующим электронным микроскопом выявили в ушбулакских костях весьма тонкую трещиноватость, к которой приурочена вкрапленность эпигенетических минералов. Последние представлены индивидами, варьирующими по размеру в диапазоне от первых мкм до 1000 мкм (рис. 14–16) и распределяющимися явно в соответствии с геологическим возрастом костей. Для относительно молодых костей с геологическим возрастом 30–10 тыс. л. н. наиболее характерны сфалерит состава $(\text{Zn}_{0.92-0.94}\text{Fe}_{0.06-0.07})\text{S}$, ковеллин $(\text{Cu}_{0.94-0.96}\text{Fe}_{0.03-0.04})\text{S}$ и сфалерит-ковеллиновые твердые растворы состава $(\text{Zn}_{0.51-0.67}\text{Cu}_{0.26-0.46}\text{Fe}_{0.03-0.09})\text{S}$. При этом мы практически не обнаружили здесь обычного для ископаемых костей пирита. Вторая характерная для рассматриваемых костей группа минералов — карбонаты, представленные Ba-содержащим кальцитом состава $(\text{Ca}_{0.88-0.98}\text{Ba}_{0-0.02})[\text{CO}_3]$, манганкальцитом $(\text{Ca}_{0.88}\text{Mn}_{0.12})[\text{CO}_3]$, родохрозитом $(\text{Mn}_{0.81-0.97}\text{Ca}_{0.02-0.13}\text{Mg}_{0-0.06}\text{Ba}_{0-0.02}\text{Ni}_{0-0.01})[\text{CO}_3]$ и кутнагоритом $\text{Ca}_{1-1.02}\text{Mn}_{0.98-1}[\text{CO}_3]_2$. Кроме того, в исследованных костных образцах установлены единичные микрочерны клиноцоизита состава $\text{Ca}_{1.98-2.08}(\text{Al}_{2-2.14}\text{Fe}_{0.91-1})_{2.99-3.08}[\text{Si}_3\text{O}_{12}](\text{OH})_{0.93-1.32}$.

В более древних костях с геологическим возрастом 50–35 тыс. л. н. (рис. 17, 18) зарегистрированы вивианит состава $\text{Fe}_3-3.08[\text{PO}_4]_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и в разной степени окисленный пирит, состав которого колеблется в пределах $(0.02-0.9)\text{FeS}_2 + (0.1-0.98)\text{FeO}(\text{OH})$. В конечных продуктах окисления пирит присутствует в качестве незначительных по содержанию реликтов: $(0.98-1)\text{FeO}(\text{OH}) + (0.01-0.02)\text{FeS}_2$. Следует отметить, что таким костям свойственен именно фрамбоидальный пирит, прямо указывающий на активное участие бактерий в фоссилизации костей. Кроме того, практически

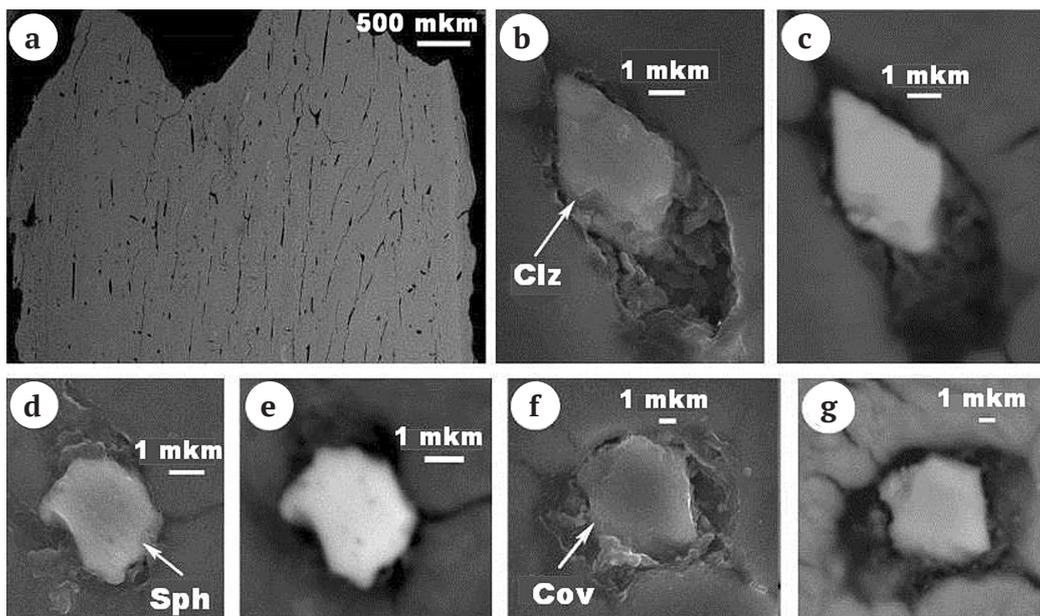


Рис. 14. Микростроение костной ткани (а) и минеральные примеси (Clc — клиноцоизит, Sph — сфалерит, Cov — ковеллин) в обр. 1. СЭМ-изображения в режимах упругоотраженных (а, с, е, г) и вторичных (b, d, f) электронов

Fig. 14. Microstructure of bone tissue (a) and micromineral impurities (Clc — clinozoisite, Sph — sphalerite, Cov — covellite) in sample 1. SEM images in the modes of elastically reflected (a, c, e, g) and secondary (b, d, f) electrons



во всех костных образцах наблюдается примесь оксигидроксидов состава $Fe_{0.15-0.97}Al_{0-0.84}Mn_{0-0.85}O(OH)$.

Наибольший интерес представляет собой факт обнаружения в костном образце 7 из слоя 6 костеносного разреза относительно редко встречающихся в природе поликомпонентных карбонатов системы $Mn[CO_3]-Ca[CO_3]-Co[CO_3]-Ni[CO_3]$. Ранее нами такие минералы были обнаружены на Полярном Урале в Верхнетяшорском силикатно-карбонатно-марганцевом проявлении гипергенно-инфильтрационного происхождения [11]. В случае ушбулакских костей аналогичные карбонатные твердофазные смеси характеризуются составом $(Mn_{0.33-0.72}Ca_{0.06-0.55}Co_{0.04-0.23}Ni_{0-0.02})[CO_3]$, что демонстрирует значительно большее обогащение кобальтом в сравнении с карбонатами в полярноуральских квалузитах (рис. 19). Не исключено, что обнаружение таких минералов в уш-

булакских костях может указывать на существование в соответствующей геологической среде проявлений промышленно-перспективных кобальт-марганцевых минерализаций.

Микроэлементы и геохимические критерии фоссилизации

В составе исследуемых костных остатков обнаружено 52 микроэлемента (табл. 7), в том числе 12 элементов-эссенциалов, 17 физиологически активных и 22 элемента-антибионта. Элементы первой группы в костях наследуются от живого организма, в котором они отвечают за перенос кислорода, фиксацию азота, метаболизм железа, углеводородный обмен, стабилизацию структур РНК и ДНК, образование ферментов, формирование структуры клеток. Вторая группа объ-

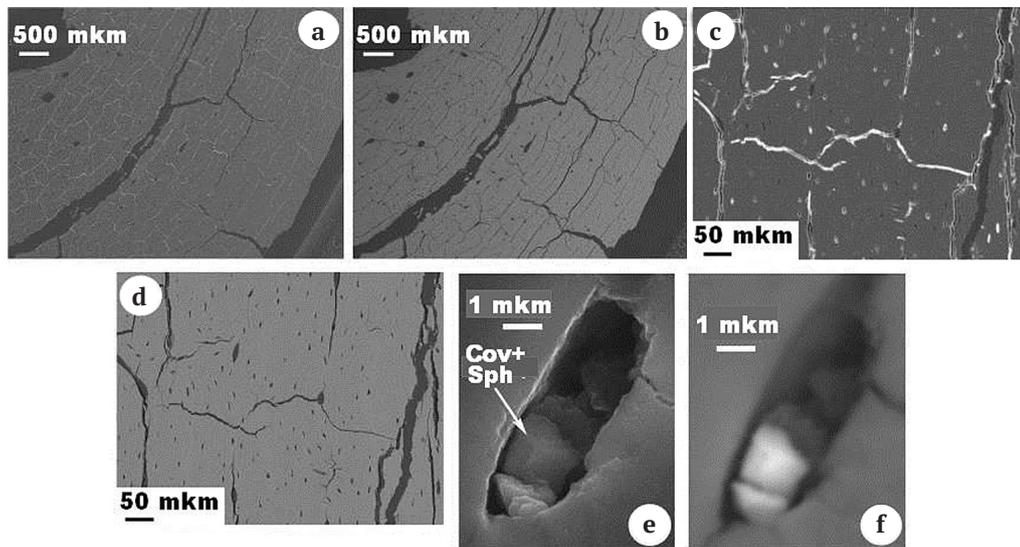


Рис. 15. Микростроение костной ткани (а–д) и минеральные примеси (Ков + Сф — твердые растворы сфалерита в ковеллине в обр. 2. СЭМ-изображения в режимах вторичных (а, с, е) и упругоотраженных (b, d, f) электронов

Fig. 15. Microstructure of bone tissue (a–d) and mineral impurities (Kov + Sf — solid solutions of sphalerite in covelline in sample 2. SEM images in secondary (a, c, e) and elastically reflected (b, d, f) electrons

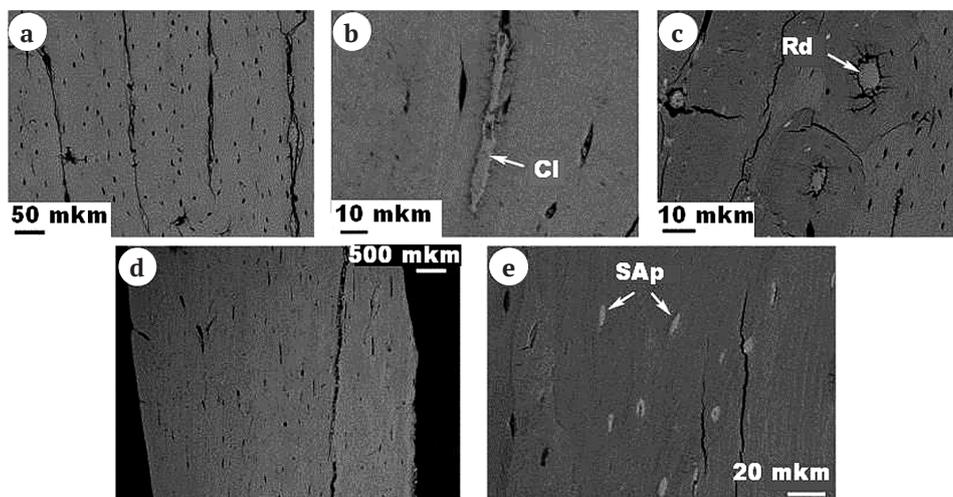


Рис. 16. Микростроение костной ткани и микроминеральные примеси (Cl — кальцит, Rd — марганцевые карбонаты) в обр. 3 (а–с) и в обр. 4 (d, e; SAp — вторичный карбонатапатит). СЭМ-изображения в режиме упругоотраженных электронов

Fig. 16. Microstructure of bone tissue and micromineral impurities (Cl — calcite, Rd, manganese carbonates) in sample 3 (a–c) and sample 4 (d, e; SAp, secondary carbonate apatite). SEM images in the mode of elastically reflected electrons

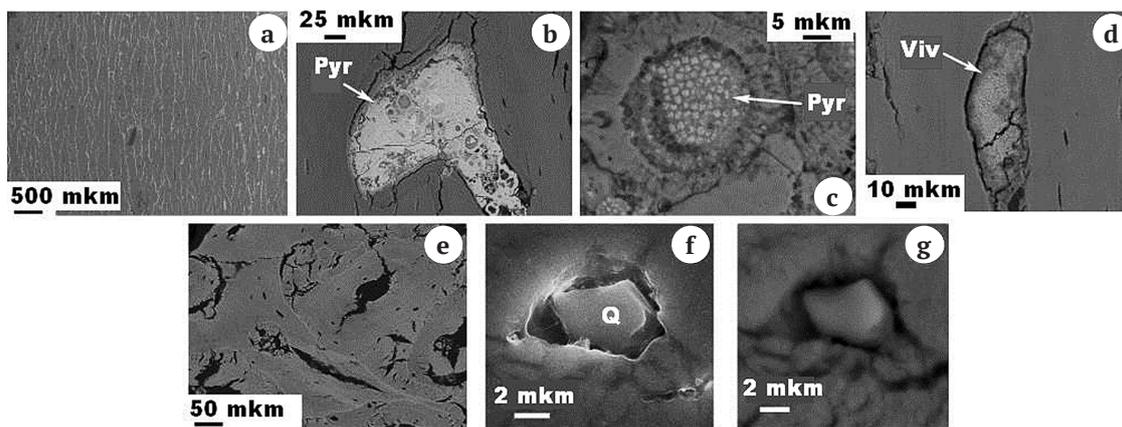


Рис. 17. Микростроение костной ткани и микроминеральные примеси (Pyr – пирит, Viv – вивианит, Q – кварц) в обр. 9 (a–d) и обр. 10 (e–g). СЭМ-изображения в режимах упругоотраженных (a–e, g) и вторичных (f) электронов

Fig. 17. Microstructure of bone tissue and micromineral impurities (Pyr – pyrite, Viv – vivianite, Q – quartz) in sample 9 (a–d) and sample 10 (e–g). SEM images in the modes of elastically reflected (a–e, g) and secondary (f) electrons

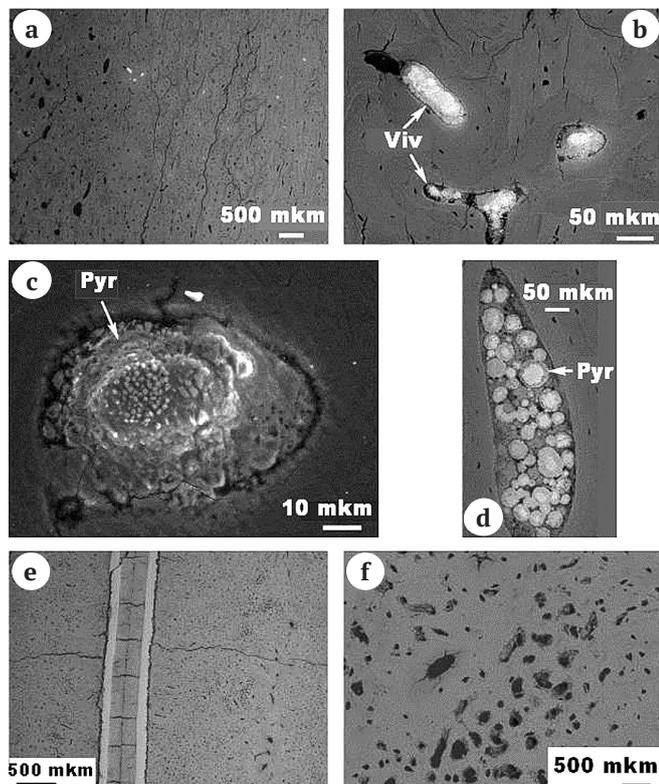


Рис. 18. Микростроение костной ткани (a, e, f) и микроминеральные примеси (Pyr – пирит, Viv – вивианит) в обр. 11 (a–d) и обр. 13 (d, f). СЭМ-изображения в режиме упругоотраженных электронов

Fig. 18. Microstructure of bone tissue (a, e, f) and micromineral impurities (Pyr – pyrite, Viv – vivianite) in sample 11 (a–d) and sample 13 (d, f). SEM images in the mode of elastically reflected electrons

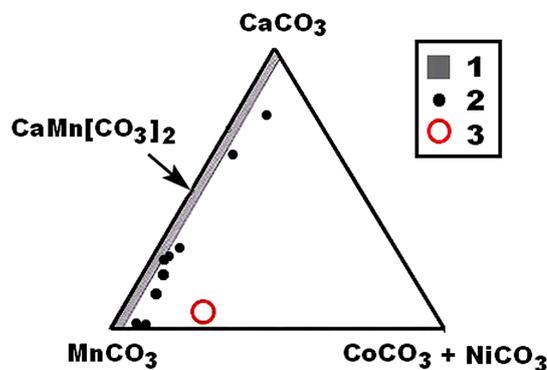


Рис. 19. Характер обогащения кобальтом Mn-Са-карбонатов:

1, 2 – карбонаты в верхнетышорских квалузитах, соответственно область состава 85 % карбонатов и точки состава карбонатов, аномально обогащенных кобальтом; 3 – поле состава карбонатов в ушбулакском костном обр. 7

Fig. 19. The nature of the enrichment of Mn-Ca carbonates with cobalt:

1, 2 – carbonates in the Upper Tyshor qualusites, respectively, the area of composition of 85 % carbonates and the points of composition of carbonates anomalously enriched in cobalt; 3 – carbonate composition field in the Ushbulak bone sample 7

единяет элементы, которые могут быть по происхождению как унаследованными от организма, так и обусловленными фоссиллизацией. Третья группа включает только элементы, которые по происхождению являются нацело эпигенетическими, представляя собой результат скрытого загрязнения (crypto contamination) костей в среде захоронения. Такой процесс в основном проходит по ионообменному механизму, когда кристаллохимически активные элементы грунтовых вод замещают в биоapatите погребенных костей – весьма эффективных глеевых геохимических барьерах – кальций и фосфор.

Суммарная концентрация микроэлементов в ушбулакских костях варьируется в очень широком диа-

Таблица 7. Микроэлементы в костях со стоянки Ушбулак, г/т
Table 7. Trace elements in bones from the Ushbulak site, ppm

Элементы Elements	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Li	0.5	0.6	0.4	0.4	0.29	0.25	0.8	0.3	0.4	0.4	0.25	0.19	0.5
Be	0.012	0.022	0.25	0.15	1	1	5.4	3	4	0.5	1.1	0.7	1
As	0.63	0.95	0.54	0.59	1.16	1.3	1.04	1.3	1.21	11.8	3.1	1.12	0.95
Se	1.5	4.6	0.9	1.06	1.36	1.7	2.5	1.44	2.9	1.5	1.3	1.1	0.83
Rb	0.15	0.07	0.21	0.09	0.11	0.026	0.27	0.33	0.11	0.5	0.09	0.003	0.16
Mo	0.21	0.36	8	0.9	1.3	1.3	2.6	3.4	5	6	4.6	3.8	2.8
Ag	0.041	0.022	0.036	0.044	0.038	0.028	0.069	0.051	0.066	0.101	0.054	0.12	0.094
Cd	0.04	0.01	0	0.13	0.4	0.5	2.4	3	4	2.2	4	3	2.3
Pb	0.28	0.6	0.9	0.7	5	6	9	5	4	2.4	2	3.1	2.4
Bi	0.001	0.003	0.002	0.002	0.02	0.023	0.017	0.016	0.011	0.012	0.009	0.01	0.01
Th	0.06	0.05	0.16	0.2	0.5	0.4	0.3	0.15	0.2	0.18	0.11	0.2	0.18
Zn	40	40	50	50	40	40	110	110	70	70	70	60	50
Сумма Sum	43.424	47.287	61.398	54.266	51.178	52.527	134.396	127.987	91.897	95.593	86.613	73.343	61.224
Ti	40	40	50	50	50	50	70	70	6	70	60	50	60
V	2.9	1.7	2.3	2.9	8	6	10.17	17	13	18	14	14	7
Cr	0.5	1.4	0.9	2.2	6	4.1	6	5	4.2	6	5	6	2.4
Fe	2240	2100	2590	840	16660	14560	7630	6510	1099	5712	2058	9310	1848
Mn	40	4	2000	12	160	180	240	100	170	80	110	80	130
Co	0.32	0.21	0.8	0.18	0.8	2	33	1.4	35	6	12	2	13
Ni	3	2.1	9	2.1	3	2.5	9	4	17	5	6	4	6
Cu	1.1	7	10.5	10.1	22	22	30	36	21	30	19.3	16.1	15.7
Ga	0.5	0.4	0.7	0.6	1.3	1.4	1.8	1.7	1.2	1	0.8	1.1	1.1
Sr	170	600	270	400	400	400	300	400	280	300	270	250	300
Y	0.6	0.21	16	7	40	50	70	40	30	21	13	26	27
Zr	0.21	2.3	2.8	3	11	11	8	5	6	5	4	5	4
Sn	0.01	0.004	0.018	0.011	0.013	0.006	0.017	0.013	0.01	0.024	0.009	0.007	0.008
Sb	0.04	0.08	0.3	0.3	0.5	0.5	0.6	0.9	0.9	0.8	0.76	0.9	0.53
Cs	0.002	0.009	0.027	0.014	0.023	0.008	0.04	0.053	0.018	0.08	0.011	0.007	0.023
Ba	100	100	170	170	240	210	190	190	120	240	150	110	130
Hf	9	4	4	2.2	1.3	1.1	0.53	0.3	0.31	0	0	0	0
U	0.9	11	19	18	12	11	120	140	80	80	47	80	32
Сумма Sum	2609.082	2874.413	5146.345	1520.605	17615.936	15511.614	8719.157	7521.366	1883.638	6574.904	2769.88	9955.114	2576.761
B	2.2	7	6	10	6	5	2.1	2.9	2.3	2.4	2.2	2.2	1.8
Sc	0.1	0.06	0.8	0.39	2.3	2.8	1.1	0.9	0.9	0.9	0.44	0.7	0.7
Ge	0.012	0.019	0.067	0.037	0.138	0.18	0.16	0.111	0.09	0.058	0.04	0.073	0.07
Nb	0.019	0.013	0.034	0.022	0.05	0.032	0.12	0.14	0.06	0.11	0.06	0.07	0.05
Te	0.01	0.022	0.01	0.035	0.033	0.024	0.03	0.016	0.012	0.01	0.018	0.02	0.022

Окончание таблицы 7
End of table 7

Элементы Elements	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
La	1.1	0.25	36	20	180	200	220	140	90	27	28	60	60
Ce	1.3	1.3	2.4	1.7	110	140	200	140	90	20	33	70	60
Pr	0.2	0.057	6.1	3.5	19	23	22	15	11	3.7	3.8	8	7
Nd	0.82	0.23	24	13	70	90	80	50	40	15	14	31	27
Sm	0.15	0.047	4.1	2.3	10	13	11	8	7	2.7	2.4	5	4.6
Eu	0.046	0.014	1.1	0.6	2.5	3	2.8	2.2	1.7	0.7	0.6	1.3	1.2
Gd	0.18	0.062	4	2.1	10	13	15	10	8	3.5	3	7	6
Tb	0.026	0.009	0.5	0.27	1.2	1.6	1.9	1.3	1	0.5	0.4	0.8	0.7
Dy	0.17	0.06	3.5	1.8	8	10	12	8	6	3.3	2.5	5	5
Ho	0.035	0.014	0.7	0.38	1.8	2.3	2.6	1.7	1.4	0.9	0.6	1.2	1.1
Er	0.11	0.045	2	1.1	5	6	7	4	4	2.4	1.5	3.1	2.9
Tm	0.017	0.007	0.25	0.14	0.6	0.8	0.8	0.5	0.5	0.33	0.21	0.4	0.38
Yb	0.09	0.05	1.5	0.9	3.8	4.7	4.5	2.8	2.7	2	1.2	2.4	2.3
Lu	0.01	0.004	0.22	0.13	0.6	0.7	0.7	0.4	0.4	0.3	0.17	0.4	0.3
Ta	0.014	0.017	0.029	0.024	0.027	0.027	0.022	0.017	0.017	0.016	0.011	0.014	0.008
W	0.03	0.017	0.05	0.024	0.05	0.04	0.16	0.11	0.14	0.11	0.14	0.14	0.1
Tl	0	0	0.023	0	0	0	0.002	0.001	0	0.004	0.003	0	0.004
Сумма Sum	6.639	9.297	93.383	58.482	431.098	516.203	583.984	388.095	267.219	85.938	94.292	190.817	174.234
Сумма Ln Sum Ln	4.254	2.149	86.37	47.92	422.5	508.1	580.3	383.9	263.7	82.33	91.38	187.6	171.48
Э/АВ E/AB	6.54	5.09	0.66	0.93	0.12	0.03	0.23	0.33	0.34	1.07	0.1	0.08	0.35
Cu/Zn	0.03	0.17	0.21	0.2	0.55	0.55	0.27	0.33	0.3	0.43	0.92	0.38	0.35
Итого Total	2659.145	2930.997	5301.126	1633.353	18098.21	16080.34	9437.537	8037.448	2242.754	6756.435	2950.785	10219.27	2812.219



пазоне — от 1633 до 18 098 г/т, испытывая волнообразную тенденцию возрастания по мере удреждения костей. В более молодых костях (20—10 тыс. л. н.) суммарное содержание микроэлементов статистически оценивается в (3131 ± 1551) г/т. В костях промежуточного возраста (35—20 тыс. л. н.) такое содержание резко возрастает до (17089 ± 1427) г/т. В наиболее древних костях (50—45 тыс. л. н.) суммарное содержание сокращается до (6065 ± 3364) г/т, превышая, однако, почти в два раза содержание микроэлементов в молодых костях.

На генеральной диаграмме обогащения ископаемых костей микроэлементами (рис. 20) ушбулакские образцы подразделяются на три группы. В первую группу входят наиболее молодые образцы (1—4) и древнейшие обр. 9, 11, 13 с наиболее низкими концентрациями микроэлементов. По этому свойству указанные образцы коррелируют зубу шерстистого мамонта с территории Печорского Приуралья. Вторую группу образуют обр. 7, 8, 10, 12 древних ушбулакских костей с промежуточным уровнем обогащения микроэлементами. Эти образцы по рассматриваемому признаку коррелируются с зубами неоплейстоценовых лошадей и мамонтов из Печорского Приуралья, а также с зубами ископаемых лошадей со стоянки Заозерье. К третьей группе отнесены обр. 5, 6, которые по степени обогащения микроэлементами близки к бедрен-

ным, лопаточным и черепным костям шерстистых носорогов и мамонтов с Печорского Приуралья.

В целом ушбулакские кости по степени обогащения микроэлементами несколько уступают примерно одновозрастным костям мамонтовой фауны в Печорском Приуралье и почти в два раза беднее микроэлементами по сравнению с ископаемыми костями неоплейстоценовых лошадей на стоянке Заозерье. При этом ушбулакские кости по рассматриваемому признаку больше сближаются с аналогами в части зубов, клыков и бивней, наиболее устойчивых к фоссилизации. Такой результат, возможно, объясняется захоронением ушбулакских костей в склоновых отложениях, менее обводненных, чем горизонтально залегающие отложения, из-за гравитационного стока грунтовых вод.

Проведенные ранее исследования показали, что пропорция между элементами-эссенциалами и антибионтами является эффективным критерием оценки степени фоссилизации захороненных костей. В рассматриваемом случае отношение групповых концентраций ЭС/АБ изменяется от 6.54 (многократное преобладание элементов-эссенциалов) в наиболее молодых костях до 0.08 (сильное доминирование элементов-антибионтов) в наиболее древних костях. Коэффициент корреляции величины этого отношения с возрастом костей достигает -0.75 . Эту закономерность отражает и отношение содержаний эссенциального Zn и физиогенно-активной Cu, которое в хронологической последовательности изменяется от 33.33 до 0.35. Соответствующий коэффициент корреляции в этом случае составляет -0.62 .

В ископаемых костях лошадей на стоянке Заозерье с большим уровнем обогащения микроэлементами отмеченная выше закономерность весьма близко повторяется: Э/АБ = 1.27 ± 0.59 ; Zn/Cu = 6.74 ± 5.42 , соответствующая примерно средней части хронологического диапазона ушбулакских костей. Коэффициенты корреляции отношений групповых концентраций с возрастом костей в этом случае лежат в пределах $-0.37...-0.4$. Похожая закономерность реализуется и в ископаемых костях мамонтовой фауны с Печорского Приуралья [30].

Дополнительным критерием степени фоссилизации и относительного возраста ископаемых костей может служить суммарная концентрация лантаноидов, накапливающихся в костях именно в результате их взаимодействия с вмещающими грунтами [24, 25, 31]. В рассматриваемом случае эта концентрация варьируется от 4.254 г/т в самой молодой кости до 171—188 г/т в наиболее древних. Коэффициент соответствующей корреляции составляет 0.47. Нормирование содержаний лантаноидов в ушбулакских костях на таковые в австралийских постаршейских глинистых сланцах (эталон терригенных пород PAAS) показывает следующее (рис. 21).

Исследованные образцы по нормированным концентрациям лантаноидов контрастно подразделяются на две группы: 1) относительно молодые (20—120 тыс. л. н.) кости (обр. 1, 2) с концентрацией редкоземельных элементов на 2—3 порядка более низкой, чем в терригенных породах; 2) более древние кости с возрастом в диапазоне от 25—20 до 50—45 тыс. л. н., в которых концентрация лантаноидов сначала достигает концентрации в терригенных породах, а затем и превышает

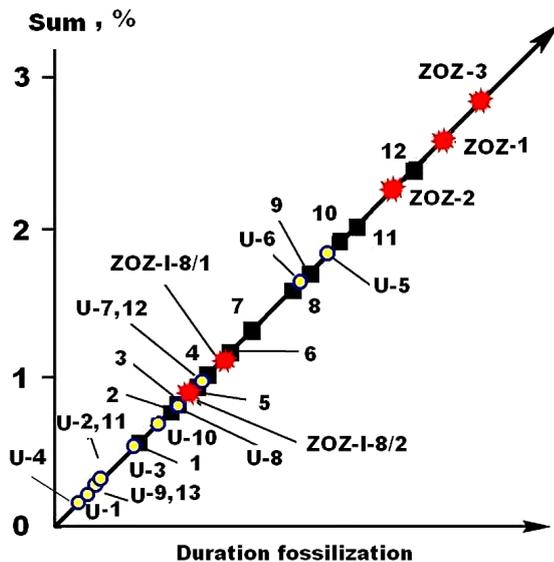


Рис. 20. Суммарное содержание микроэлементов в ископаемых костях со стоянки Ушбулак (от U-1 до U-13), в костном детрите лошадей со стоянки Заозерье (ZOZ) и мамонтовой фауны с Печорского Приуралья.

1 — мамонт, моляр; 2 — лошадь, резец; 3 — медведь пещерный, череп; 4, 5 — мамонт, моляры; 6, 7, 9 — мамонт, бивень; 8 — носорог шерстистый, бедро; 10 — мамонт, череп; 11 — мамонт, лопатка; 12 — северный олень, большая берцовая кость

Fig. 20. The total content of trace elements in fossil bones from the Ushbulak site (from U-1 to U-13), in the bone detritus of horses from the Zaozerye site (ZOZ) and mammoth fauna from the Pechora Cis-Urals.

1 — mammoth, molar; 2 — horse, incisor; 3 — cave bear, skull; 4, 5 — mammoth, molars; 6, 7, 9 — mammoth, tusk; 8 — woolly rhinoceros, thigh; 10 — mammoth, skull; 11 — mammoth, scapula; 12 — reindeer, tibia

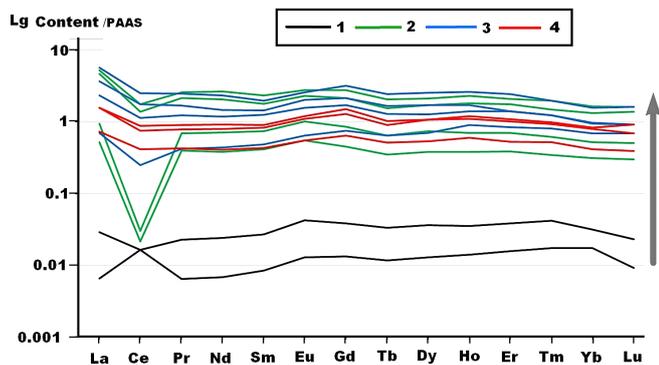


Рис. 21. Нормированные на средний состав постаршейских австралийских сланцев (PAAS) содержания лантаноидов в ископаемых костях с Ушбулакской стоянки. 1–4 – костные образцы с возрастом соответственно 10–15, 15–25, 30–35 и 40–50 тыс. л. н. Стрелкой показан генеральный тренд геологического возраста костей

Fig. 21. Normalized to the average composition of post-Archaeal Australian shales (PAAS) of lanthanide content in fossil bones from the Ushbulak site. 1–4, bone samples aged 10–15, 15–25, 30–35, and 40–50 Ka. The arrow shows the general trend of the geological age of the bones

ее. При этом наиболее древние кости не являются наиболее обогащенными, что, вероятно, свидетельствует о роли в их обогащении лантаноидами не только продолжительности захоронения, но и свойства самих грунтов. Обращает на себя внимание, что графики нормированных концентраций редких земель на рис. 21, за единичными исключениями для церия, характеризуются субгоризонтальностью. Это, очевидно, указывает на равномерное обогащение костей лантаноидами, что наиболее близко согласуется именно с версией костеносных грунтов как источника такого обогащения.

Костный биоапатит

Кости млекопитающих, как известно [4], представляют собой органоминеральный композит, состоящий из органической матрицы и производимого ею минерального вещества — биоапатита. Известно, что в ходе фоссилизации погребенных костей биоапатит подвергается изменениям, характер и уровень которых обычно коррелируются с геологическим возрастом костей. В качестве критериев уровня кристалличности костного биоапатита и степени его измененности при фоссилизации мы использовали рентгеновские и ИК-спектроскопические данные [10, 14].

В рентгеновских дифрактограммах биоапатита исследованных образцов наблюдаются все основные отражения, характерные для карбонатапатита В-типа (рис. 22, 23): 3.43–3.46 (002); 3.05–3.09 (210); 2.78–2.80 (121); 2.25–2.27 (310). Все пики демонстрируют значительное уширение (FWHM), а наиболее интенсивный из них (121) подвергается расщеплению с появлением двух дополнительных пиков малой интенсивности — 2.70–2.73 (300) и 2.62–2.64 (202). Степень такого расщепления, оцениваемая отношениями интенсивностей дополнительных пиков к интенсивности

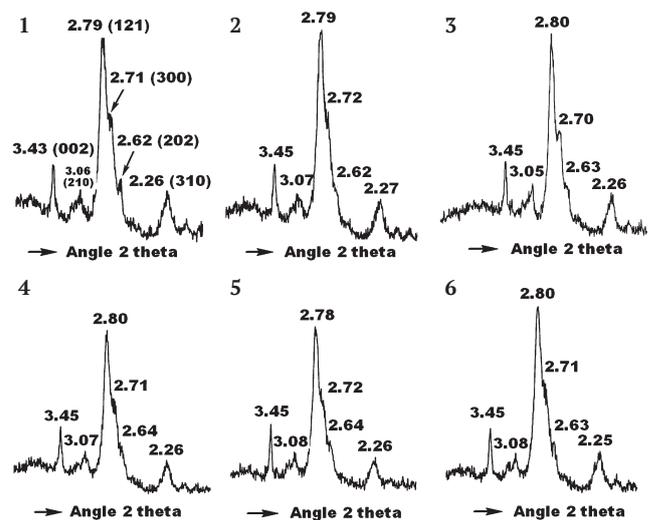


Рис. 22. Основные рентгеновские отражения в структуре биоапатита обр. 1–6

Fig. 22. The main X-ray reflections in the structure of bioapatite samples 1–6

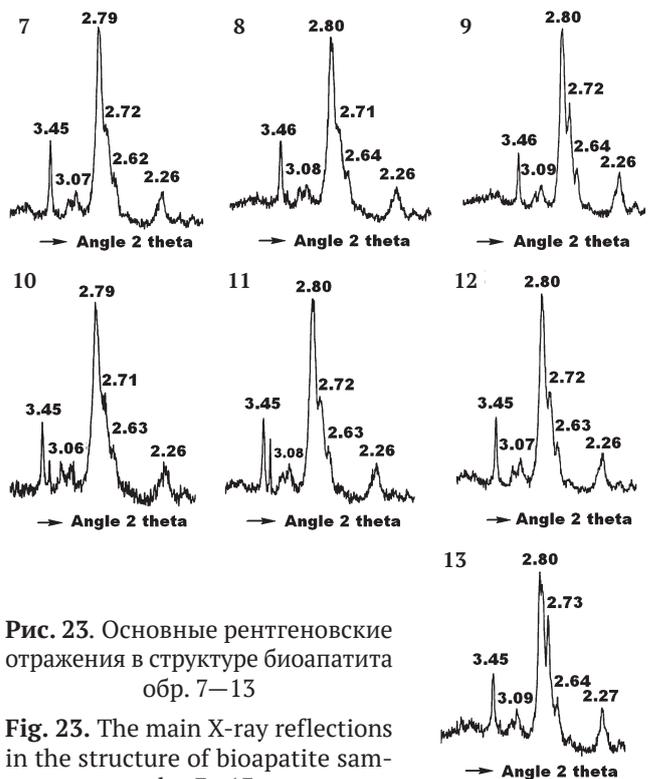


Рис. 23. Основные рентгеновские отражения в структуре биоапатита обр. 7–13

Fig. 23. The main X-ray reflections in the structure of bioapatite samples 7–13

сти основного пика, и является рентгеновским индексом кристалличности биоапатита.

Внешне рентгенограммы образцов мало различаются, но проведенные измерения и расчеты показали, что в хронологической последовательности костей все-таки существует тенденция возрастания степени кристалличности биоапатита. А именно: в направлении от относительно молодых (20–10 тыс. л. н.) к наиболее древним (50–45 тыс. л. н.) костям в рентгенограммах биоапатита происходит уменьшение уширенности пиков на 15–45 % и увеличение значений рентгеновского индекса кристалличности на 55–100 %. Из это-



го следует, что в хронологической последовательности степень кристалличности биоапатита в ушбулакских костях увеличивается в 1.5–2 раза. На таком фоне резко выделяется зуб лошади (обр. 13), характеризующийся аномально высоким значением индекса кристалличности. Последнее, очевидно, обусловлено не столько древностью кости, сколько природой образца — зубы как в части зубной кости (дентина), так и в части эмали всегда отличаются от костей скелета более высокой степенью кристалличности биоапатита.

Сравнение полученных данных с данными по костям плейстоценовых лошадей со стоянки Заозерье указывает на то, что ушбулакские кости, несмотря на хронологическую тенденцию к росту кристалличности биоапатита, заметно уступают по этому показателю близким по возрасту костям заозерских лошадей. Не исключено, что последнее тоже отражает своеобразие фоссилизации в условиях погребения костных остатков в склоновых отложениях.

В ИК-спектрах ушбулакских костей (рис. 24–27) отчетливо регистрируются основные полосы ν_3 и ν_4 поглощения на PO_4 -группах, а также полосы ν_2 – ν_4 поглощения на группах CO_3 , изоморфно замещающих фосфатные анионы. Признаков поглощения на группах CO_3 , замещающих OH -группы (валентные анионы), не обнаружено. Таким образом, результаты ИК-спектроскопии тоже свидетельствуют о том, что биоапатит в ушбулакских костных остатках нацело представлен гидроксилкарбонатапатитом В-типа.

В качестве критерия структурной карбонизации биоапатита мы использовали отношение интенсивностей поглощения в полосах $\nu_3(\text{CO}_3)$ и $\nu_3(\text{PO}_4)$. Значения

этого коэффициента — ИКС-индекса кристалличности биоапатита — распределяются по хронологическим группам костей в следующем порядке: обр. 1–3 (20–10 тыс. л. н.) = 0.26 ± 0.03 ; обр. 4–6 (25–20 тыс. л. н.) = 0.24 ± 0.03 ; обр. 7–10 (45–40 тыс. л. н.) = 0.17 ± 0.02 ; обр. 11–13 (50–45 тыс. л. н.) = 0.16 ± 0.03 . Из приведенных данных следует, что в последовательности от относительно молодых к наиболее древним ушбулакским костям содержание структурного углерода в биоапатите явно сокращается, что согласуется с выше отмеченной тенденцией к росту значений рентгеновского индекса кристалличности. Сопоставление по ИК-спектроскопическому критерию ушбулакских костей с костями со стоянки Заозерье тоже показывает, что последние в среднем характеризуются несколько большей структурной углеродистостью биоапатита.

Биоапатит в исследуемых костях имеет сравнительно простой химический состав, характеризуясь структурной примесью Sr и Mn в катионной подрешетке и S, C в анионной (табл. 8). Встречаемость этих изоморфных примесей составляет соответственно 14, 1, 32 и 100 %. Для примеси серы установлено снижение частоты встречаемости в направлении от относительно молодых костей (35 %) к более древним (28 %). В этом же направлении сокращается и атомное содержание серы в анионной подрешетке биоапатита (формульные коэффициенты, в скобках коэффициенты вариации) от 0.13 ± 0.25 (192 %) в наиболее молодом образце 1 до 0.04 ± 0.07 (175 %) в образцах 2–10 с промежуточным возрастом 25–20 тыс. л. н. и далее до 0.03 ± 0.07 (233 %) в наиболее древних образцах с возрастом 50–40 тыс. л. н.

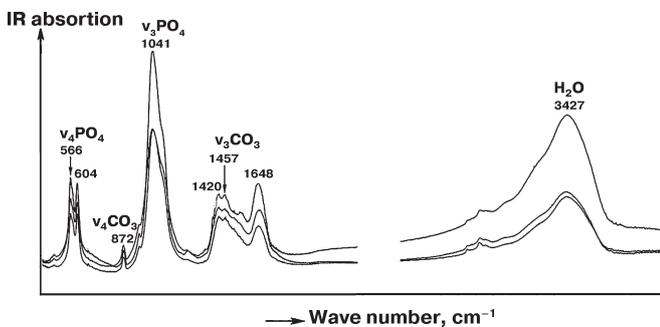


Рис. 24. Спектры ИК-поглощения в биоапатите образцов 1–3

Fig. 24. IR absorption spectra in bioapatite samples 1–3

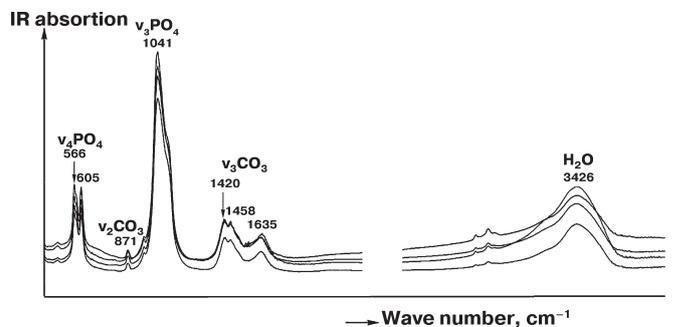


Рис. 26. Спектры ИК-поглощения в биоапатите образцов 7–10

Fig. 26. IR absorption spectra in bioapatite samples 7–10

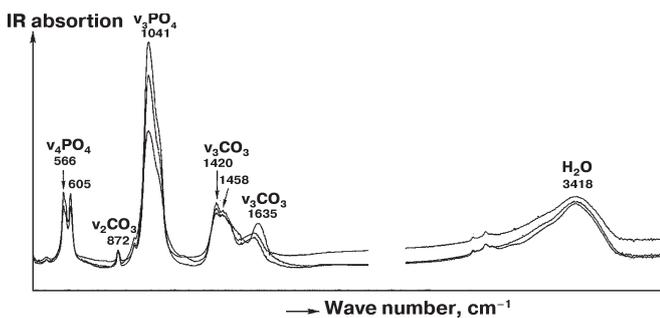


Рис. 25. Спектры ИК-поглощения в биоапатите образцов 4–6

Fig. 25. IR absorption spectra in bioapatite samples 4–6

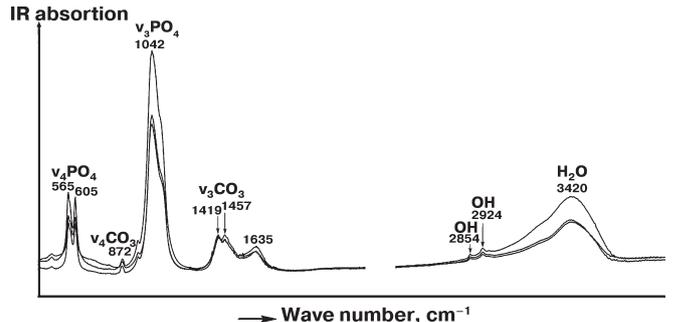


Рис. 27. Спектры ИК-поглощения в биоапатите образцов 11–13

Fig. 27. IR absorption spectra in bioapatite samples 11–13

Таблица 8. Химический состав (мас. %) и эмпирические формулы биоаратита
Table 8. Chemical composition (wt %) and empirical formulas of bioarattite

№ обр. Sample No.	CaO	SrO	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	Ca/P _{ат}	Эмпирическая формула Empirical formulas
1/1	60.21	не обн./ not found	не обн./ not found	39.79	не обн./ not found	1.87	Ca ₁₀ [P _{5.35} C _{0.65} O ₂₄](OH) _{1.35}
1/2	60.67	«	«	39.33	«	1.96	Ca ₁₀ [P _{5.11} C _{0.89} O ₂₄](OH) _{1.11}
1/3	59.39	«	«	39.5	1.11	1.91	Ca ₁₀ [P _{5.24} S _{0.13} C _{0.63} O ₂₄](OH) _{1.50}
1/4	57.46	«	«	41.37	1.17	1.76	Ca ₁₀ [P _{5.68} S _{0.17} C _{0.15} O ₂₄](OH) _{2.02}
1/5	59.65	«	«	40.35	не обн./ not found	1.87	Ca ₁₀ [P _{5.34} C _{0.66} O ₂₄](OH) _{1.34}
1/6	59.41	2.0	«	38.59	«	1.95	(Ca _{9.82} Sr _{0.18})P _{5.05} C _{0.97} O ₂₄](OH) _{1.03}
1/7	58.33	1.52	«	39.28	0.87	1.88	(Ca _{9.86} Sr _{0.14})P _{5.24} S _{0.1} C _{0.66} O ₂₄](OH) _{0.39}
1/8	59.21	не обн./ not found	«	39.93	0.86	1.88	C ₁₀ [P _{5.32} S _{0.1} C _{0.67} O ₂₄](OH) _{1.88}
1/9	59.63	«	«	38.85	1.52	1.95	Ca ₁₀ [P _{5.14} S _{0.18} C _{0.68} O ₂₄](OH) _{1.50}
1/10	59.9	«	«	40.1	не обн./ not found	1.89	Ca ₁₀ [P _{5.28} C _{0.72} O ₂₄](OH) _{1.28}
1/11	58.07	«	«	40.78	1.15	1.73	Ca ₁₀ [P _{5.54} S _{0.14} C _{0.32} O ₂₄](OH) _{1.82}
1/12	58.89	«	«	40.15	0.96	1.86	Ca ₁₀ [P _{5.38} S _{0.1} C _{0.52} O ₂₄](OH) _{1.58}
1/13	58.97	«	«	41.03	не обн./ not found	1.82	Ca ₁₀ [P _{5.49} C _{0.51} O ₂₄](OH) _{1.49}
1/14	59.51	«	«	40.19	«	1.86	Ca ₁₀ [P _{5.37} C _{0.63} O ₂₄](OH) _{1.37}
1/15	60.15	«	«	38.83	1.02	1.96	Ca ₁₀ [P _{5.09} C _{0.79} O ₂₄](OH) _{0.61}
1/16	59.15	«	«	39.44	1.41	1.9	Ca ₁₀ [P _{5.26} S _{0.15} C _{0.59} O ₂₄](OH) _{1.56}
1/17	61.51	«	«	38.49	не обн./ not found	2.03	Ca ₁₀ [P _{4.95} C _{1.07} O ₂₄](OH) _{0.93}
Среднее ± СКО average ± standard deviation	59.41 ± 0.96	0.21 ± 0.59	не опр./ not defined	39.76 ± 0.84	0.59 ± 0.6	1.89 ± 0.07	(Ca _{9.82} –10Sr ₀ –0.18)P _{4.93} –5.68S ₀ –.18C _{0.15} –1.07O ₂₄] (OH) _{0.39} –2.02
2/1	60.91	«	«	39.09	«	1.98	Ca ₁₀ [P _{5.06} C _{0.94} O ₂₄](OH) _{1.06}
2/2	60.33	«	«	39.67	«	1.93	Ca ₁₀ [P _{5.19} C _{0.81} O ₂₄](OH) _{1.19}
2/3	59.77	«	«	39.28	0.95	1.93	Ca ₁₀ [P _{5.18} S _{0.11} C _{0.71} O ₂₄](OH) _{1.4}
2/4	58.76	1.74	«	39.5	не обн./ not found	1.89	(Ca _{9.84} Sr _{0.16})P _{5.22} C _{0.78} O ₂₄](OH) _{1.22}
2/5	59.96	не обн./ not found	«	40.04	«	1.9	Ca ₁₀ [P _{5.26} C _{0.74} O ₂₄](OH) _{1.26}
2/6	60.4	«	«	39.6	«	1.9	Ca ₁₀ [P _{5.26} C _{0.74} O ₂₄](OH) _{1.26}
2/7	60.41	«	«	39.59	«	1.93	Ca ₁₀ [P _{5.19} C _{0.81} O ₂₄](OH) _{1.19}
2/8	59.75	«	«	38.8	1.45	1.95	Ca ₁₀ [P _{5.12} C _{0.88} O ₂₄](OH) _{1.12}
2/9	58.0	1.95	«	38.85	0.76	1.89	(Ca _{9.82} Sr _{0.18})P _{5.19} S _{0.14} C _{0.67} O ₂₄](OH) _{1.47}
2/10	61.82	1.97	«	35.09	1.12	2.23	(Ca _{9.83} Sr _{0.17})P _{4.4} S _{0.12} C _{1.48} O ₂₄](OH) _{0.64}
3/1	62.01	не обн./ not found	«	37.99	не обн./ not found	2.07	Ca ₁₀ [P _{4.83} C _{1.17} O ₂₄](OH) _{0.83}
3/2	60.81	«	«	39.18	«	1.97	Ca ₁₀ [P _{5.08} C _{0.92} O ₂₄](OH) _{1.08}
3/3	59.06	«	«	39.51	1.43	1.89	Ca ₁₀ [P _{5.28} S _{0.17} C _{0.55} O ₂₄](OH) _{1.62}
3/4	59.71	«	«	39.01	1.28	1.94	Ca ₁₀ [P _{5.15} S _{0.15} C _{0.7} O ₂₄](OH) _{1.45}
3/5	62.51	«	«	37.49	не обн./ not found	2.11	Ca ₁₀ [P _{4.73} C _{1.27} O ₂₄](OH) _{0.61}
3/6	62.15	«	«	37.85	«	2.08	Ca ₁₀ [P _{4.8} C _{1.2} O ₂₄](OH) _{0.45}
3/7	59.02	«	«	39.93	1.05	1.87	Ca ₁₀ [P _{5.34} S _{0.11} C _{0.55} O ₂₄](OH) _{1.56}

Продолжение таблицы 8
Table 8 continued

№ обр. Sample No.	CaO	SrO	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	Ca/P _{ат}	Эмпирическая формула Empirical formulas
3/8	58.43	1.81	0.78	37.96	1.02	1.93	(Ca _{9,73} Sr _{0,16} Mn _{0,11}) ₁₀ [P _{4,98} S _{0,12} C _{0,9} O ₂₄](OH) _{1,22}
3/9	60.67	не обн./ not found	не обн./ not found	39.33	не обн./ not found	1.96	Ca ₁₀ [P _{5,11} C _{0,89} O ₂₄](OH) _{1,11}
3/10	62.13	«	«	37.879	«	2.08	Ca ₁₀ [P _{4,81} C _{1,19} O ₂₄](OH) _{0,81}
4/1	60.58	«	«	39.42	«	1.95	Ca ₁₀ [P _{5,09} C _{0,91} O ₂₄](OH) _{1,09}
4/2	60.11	«	«	38.76	1.13	1.97	Ca ₁₀ [P _{5,08} C _{0,92} O ₂₄](OH) _{1,34}
4/3	61.07	«	«	37.89	1.04	2.04	Ca ₁₀ [P _{4,89} S _{0,12} C _{0,99} O ₂₄](OH) _{1,13}
4/4	59.65	«	«	40.35	не обн./ not found	1.87	Ca ₁₀ [P _{5,33} C _{0,67} O ₂₄](OH) _{1,33}
4/5	60.75	«	«	39.25	«	1.96	Ca ₁₀ [P _{5,09} C _{0,91} O ₂₄](OH) _{1,09}
4/6	60.88	«	«	39.12	«	1.97	Ca ₁₀ [P _{5,07} C _{0,93} O ₂₄](OH) _{1,07}
4/7	61.15	«	«	38.85	«	1.99	Ca ₁₀ [P _{5,01} C _{0,99} O ₂₄](OH) _{1,01}
4/8	61.34	1.8	«	36.86	«	2.11	(Ca _{9,85} Sr _{0,15}) ₁₀ [P _{4,67} C _{1,33} O ₂₄](OH) _{0,67}
4/9	61.75	не обн./ not found	«	38.25	«	2.05	Ca ₁₀ [P _{4,89} C _{1,11} O ₂₄](OH) _{0,89}
4/10	60.15	«	«	38.87	0.98	1.96	Ca ₁₀ [P _{5,1} S _{0,11} C _{0,79} O ₂₄](OH) _{1,32}
4/11	59.75	«	«	39.39	0.86	1.92	Ca ₁₀ [P _{5,2} S _{0,1} C _{0,7} O ₂₄](OH) _{1,4}
4/12	60.65	«	«	39.35	не обн./ not found	1.95	Ca ₁₀ [P _{5,12} C _{0,78} O ₂₄](OH) _{0,72}
4/13	60.79	«	«	38.12	1.09	2.02	Ca ₁₀ [P _{4,95} S _{0,13} C _{0,92} O ₂₄](OH) _{1,21}
4/14	59.79	1.64	«	38.57	не обн./ not found	1.97	(Ca _{9,85} Sr _{0,15}) ₁₀ [P _{5,01} C _{0,99} O ₂₄](OH) _{1,01}
Среднее ± СКО average ± standard deviation	60.44± 1.09	0.52± 0.71	0.02± 0.14	38.78± 1.02	0.42± 0.55	1.98± 0.08	(C _{9,73} - ₁₀ Sr ₀ - _{0,17} Mn ₀ - _{0,11}) ₁₀ [P _{4,4} - _{5,34} S ₀ - _{0,17} C _{0,55} - _{1,48} O ₂₄](OH) _{0,61} - _{1,02}
9/1	58.33	не обн./ not found	«	41.67	«	1.78	Ca ₁₀ [P _{5,63} C _{0,37} O ₂₄](OH) _{1,63}
9/2	57.66	«	«	42.34	«	1.73	Ca ₁₀ [P _{5,79} C _{0,21} O ₂₄](OH) _{1,79}
9/3	58.26	«	«	40.32	1.42	1.83	Ca ₁₀ [P _{5,12} S _{0,17} C _{0,37} O ₂₄](OH) _{1,8}
10/1	62.34	«	«	36.29	1.37	2.18	Ca ₁₀ [P _{4,59} S _{0,15} C _{1,26} O ₂₄](OH) _{0,89}
10/2	60.96	«	«	39.04	не обн./ not found	1.98	Ca ₁₀ [P _{5,05} C _{0,95} O ₂₄](OH) _{1,05}
10/3	58.72	«	«	41.28	«	1.8	Ca ₁₀ [P _{5,54} C _{0,46} O ₂₄](OH) _{1,54}
10/4	56.84	1.98	«	40.02	1.16	1.8	(Ca _{9,82} Sr _{0,18}) ₁₀ [P _{5,45} S _{0,14} C _{0,41} O ₂₄](OH) _{1,73}
10/5	58.27	не обн./ not found	«	41.73	не обн./ not found	1.77	Ca ₁₀ [P _{5,65} C _{0,35} O ₂₄](OH) _{1,65}
10/6	58.28	«	«	41.71	«	1.77	Ca ₁₀ [P _{5,65} C _{0,35} O ₂₄](OH) _{1,15}
10/7	58.7	«	«	40.18	1.12	1.85	Ca ₁₀ [P _{5,4} S _{0,13} C _{0,47} O ₂₄](OH) _{1,66}
10/8	58.8	«	«	41.2	не обн./ not found	1.81	Ca ₁₀ [P _{5,53} C _{0,47} O ₂₄](OH) _{1,53}
10/9	57.83	«	«	40.69	1.48	1.8	Ca ₁₀ [P _{5,55} S _{0,18} C _{0,27} O ₂₄](OH) _{1,91}
10/10	63.73	«	«	36.27	не обн./ not found	2.23	Ca ₁₀ [P _{4,49} C _{1,51} O ₂₄](OH) _{0,49}
10/11	63.77	«	«	36.23	«	2.23	Ca ₁₀ [P _{4,48} C _{1,52} O ₂₄](OH) _{0,48}
10/12	62.71	«	«	37.29	«	2.13	Ca ₁₀ [P _{4,69} C _{1,31} O ₂₄](OH) _{0,69}

Окончание таблицы 8
End of table 8

№ обр. Sample No.	CaO	SrO	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	Ca/P _{ат}	Эмпирическая формула Empirical formulas
Среднее ± СКО average ± standard deviation	59.68± 2.35	0.13± 0.51	не опр./ not defined	59.75± 2.19	0.44± 0.64	1.91± 0.18	Ca ₁₀ P _{4.48-5.79} Sr _{0-0.18} C _{0.21-1.52} O ₂₄ (OH) _{0.49-1.91}
11/1	58.26	«	«	41.74	«	1.77	Ca ₁₀ P _{5.65} C _{0.35} O ₂₄ (OH) _{1.65}
11/2	58.11	«	«	41.89	«	1.76	Ca ₁₀ P _{5.68} C _{0.32} O ₂₄ (OH) _{1.68}
11/3	59.65	«	«	40.35	«	1.87	Ca ₁₀ P _{5.34} C _{0.66} O ₂₄ (OH) _{1.34}
11/4	56.11	«	«	42.54	1.35	1.67	Ca ₁₀ P _{5.98} Sr _{0.17} C _{0.02} O ₂₄ (OH) _{2.02}
11/5	57.74	«	«	42.26	не обн./ not found	1.73	Ca ₁₀ P _{5.77} C _{0.23} O ₂₄ (OH) _{1.77}
11/6	57.47	«	«	42.53	«	1.71	Ca ₁₀ P _{5.84} Sr _{0.17} C _{0.16} O ₂₄ (OH) _{1.84}
11/7	57.0	1.86	«	41.14	«	1.76	(Ca _{9.83} Sr _{0.17}) ₁₀ P _{5.6} C _{0.4} O ₂₄ (OH) _{1.6}
11/8	58.36	не обн./ not found	«	41.64	«	1.78	Ca ₁₀ P _{5.63} C _{0.37} O ₂₄ (OH) _{1.63}
13/1	57.46	2.01	«	40.53	«	1.80	(Ca _{9.81} Sr _{0.19}) ₁₀ P _{5.46} C _{0.54} O ₂₄ (OH) _{1.46}
13/2	58.47	не обн./ not found	«	41.24	«	1.96	Ca ₁₀ P _{5.1} C _{0.9} O ₂₄ (OH) _{1.1}
13/3	57.58	«	«	42.42	«	1.72	Ca ₁₀ P _{5.81} C _{0.19} O ₂₄ (OH) _{1.81}
13/4	58.16	«	«	41.84	«	1.76	Ca ₁₀ P _{5.67} C _{0.33} O ₂₄ (OH) _{1.67}
13/5	58.27	«	«	40.36	1.37	1.83	Ca ₁₀ P _{5.47} Sr _{0.16} C _{0.37} O ₂₄ (OH) _{1.79}
13/6	59.03	«	«	40.97	не обн./ not found	1.83	Ca ₁₀ P _{5.47} C _{0.53} O ₂₄ (OH) _{1.47}
13/7	59.19	«	«	39.59	1.22	1.89	Ca ₁₀ P _{5.28} Sr _{0.14} C _{0.58} O ₂₄ (OH) _{1.56}
13/8	60.44	«	«	39.56	не обн./ not found	1.94	Ca ₁₀ P _{5.16} C _{0.84} O ₂₄ (OH) _{1.16}
13/9	57.66	«	«	41.35	0.99	1.77	Ca ₁₀ P _{5.65} Sr _{0.12} C _{0.23} O ₂₄ (OH) _{1.89}
13/10	58.48	1.82	«	39.7	не обн./ not found	1.66	(Ca _{9.83} Sr _{0.17}) ₁₀ P _{5.51} C _{0.49} O ₂₄ (OH) _{1.51}
13/11	57.08	не обн./ not found	«	42.92	«	1.69	Ca ₁₀ P _{5.93} C _{0.07} O ₂₄ (OH) _{1.93}
13/12	57.99	«	«	42.01	«	1.75	Ca ₁₀ P _{5.71} C _{0.29} O ₂₄ (OH) _{1.71}
13/13	57.22	«	«	42.78	«	1.69	Ca ₁₀ P _{5.9} C _{0.1} O ₂₄ (OH) _{1.9}
Среднее ± СКО average ± standard deviation	58.08± 0.97	0.27± 0.68	не опр./ not defined	41.4± 1.06	0.23± 0.5	1.78± 0.08	(Ca _{9.81-10} Sr _{0-0.19})P _{5.16-5.9} Sr _{0-0.17} C _{0.02-0.84} O ₂₄ (OH) _{1.16-2.02}



По данным микронзондового анализа, содержание структурного углерода в биоапатите ушбулакских образцов колеблется, демонстрируя волнообразную тенденцию. В наиболее молодом обр. 1 оно в единицах формульного коэффициента составляет (в скобках — коэффициент вариации) 0.66 ± 0.22 (34 %), в несколько более древних обр. 2—4 (20—10 тыс. л. н.) возрастает до 0.91 ± 0.22 (24 %), в еще более древних обр. 9—10 (45—35 тыс. л. н.) снижается до 0.68 ± 0.48 (71 %), а в наиболее древних обр. 11—13 (50—45 тыс. л. н.) достигает минимума в 0.38 ± 0.24 (63 %). Обобщенным показателем степени структурного замещения фосфора углеродом в структуре биоапатита является так называемый апатитовый модуль (атомная пропорция Ca/P), величина которого возрастает по мере роста степени соответствующего замещения. Расчеты показали, что в ушбулакских костях степень углеродизации биоапатита зависит от возраста костей (рис. 28). В наиболее молодых костях она отвечает биоапатиту в умеренно-измененных плейстоценовых костях, захороненных во внепещерных условиях ($Ca/P_{ат} = 1.89 \pm 0.07$). В промежуточных по возрасту костях биоапатит обнаруживает некоторый рост значений апатитового модуля до 1.91 ± 0.18 , а в наиболее древних костях наблюдается резкое сокращение этого коэффициента до 1.78 ± 0.08 .

Выявленная картина, очевидно, согласуется и с вышеотмеченной тенденцией изменения степени кристалличности биоапатита. Следует отметить, что на фоне ушбулакских костей кости со среднеуральской стоянки Заозерье статистически выглядят более углеродизированными, ближе согласуясь с нормой для неоплейстоценовых костей внепещерного захоронения.

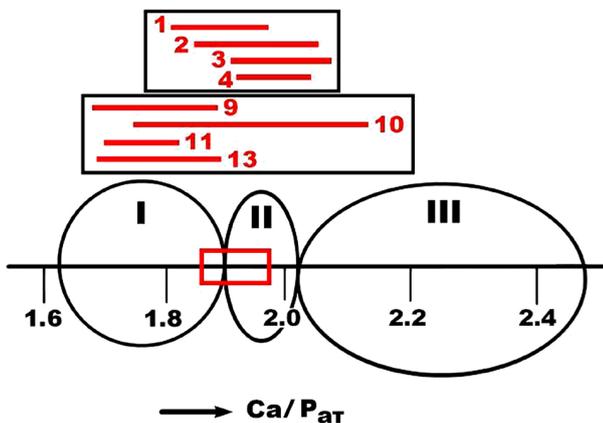


Рис. 28. Вариации коэффициента атомного отношения Ca/P в ушбулакских костях на фоне аналогичных значений в неизмененных костях внепещерного захоронения (I), измененных позднеплейстоценовых костях внепещерного захоронения (II) и в позднеплейстоценовых пещерных кальцинированных костях (III). Красным прямоугольником на графике показаны статистические данные для костей со стоянки Заозерье

Fig. 28. Variations in Ca/P atomic ratio in the Ushbulak bones against the background of similar values in unaltered bones from an extracave burial (I), altered Late Pleistocene bones from an extracave burial (II), and Late Pleistocene calcined cave bones (III). The red rectangle on the graph shows statistical data for the bones from the Zaozerye site

Органический матрикс

Присутствие органического вещества в ископаемых костях легко выявляется термическим методом. На полученных нами кривых нагревания (рис. 29) в диапазоне 20—600 °C зарегистрированы все три характерных для костей термических эффекта: 1) эндотермический пик А с экстремумом при 55—100 °C, обусловленный низкотемпературной дегидратацией (абсорбированная вода) кости с потерей 4—11 % исходной массы; 2) преобладающий по интенсивности экзотермический пик В1 с экстремумом при 282—349 °C; 3) экзотермический пик В2 с экстремумом при 365—476 °C, проявляющийся чаще всего в виде перегиба на высокотемпературном крыле эффекта В1. Оба экзотермических эффекта отражают выгорание органического вещества с потерей от 2 до 20 % исходной массы и выделением H₂O, NO, CO₂. При дальнейшем нагревании происходит декарбонатизация биоапатита с переходом гидроксилкарбонатапатита в гидроксиллапатит и выделением CO₂.

Полученные данные показывают, что термические свойства ушбулакских костей коррелируются с их геологическим возрастом. На кривых нагревания костей с возрастом 10—35 тыс. л. н. регистрируются оба термических эффекта, интенсивности которых и соответствующие потери массы уменьшаются в направлении от относительно молодых костей к более древним. В этом же направлении несколько снижается температура экстремума эффекта В1, повышается температура экстремума эффекта В2. С переходом к самым древним костям (35—45 тыс. л. н.) на кривых нагревания остается только один экзотермический пик с температурой экстремума в области 280—310 °C, сопровождающийся более низкой потерей массы (2—16 %). Все это говорит о постепенной деградаци и снижении содержания органического вещества в костях по мере увеличения их возраста.

Термические данные хорошо согласуются с результатами прямого определения содержания органического вещества в исследованных костях. Проведенный анализ показал, что в образцах 2—4 наиболее молодых (20—10 тыс. л. н.) костей среднесмешанное содержание C_{орг} составляет 9.17 мас. %. В образцах 5 и 6 более древних (35—20 тыс. л. н.) костей это содержание снижается до 4.32 мас. %. В обр. 7—10 еще более древних (40—35 тыс. л. н.) костей содержание C_{орг} опускается до 3.65 мас. %, а в образцах 11—13 наиболее древних (50—45 тыс. л. н.) костей оно составляет всего 2.91 %. Таким образом, выявляется безусловная тенденция к сокращению содержания органического вещества в ушбулакских костях по мере их удревнения — коэффициент парной корреляции содержания C_{орг} с возрастом костей достигает -0.99.

Выделение костного коллагена из исследуемых костей осуществлялось методом химической деминерализации, в результате которой было получено костное органическое вещество с выходом в пределах 17.5—0.3 мас. %. Наиболее высокий показатель выхода коллагена закономерно дали образцы 1, 2 самых молодых костей. По мере удревнения костей выход коллагена снижался. Соответствующий коэффициент парной корреляции составил -0.4. Полученный костный коллаген широко варьируется по окраске от преимущественно

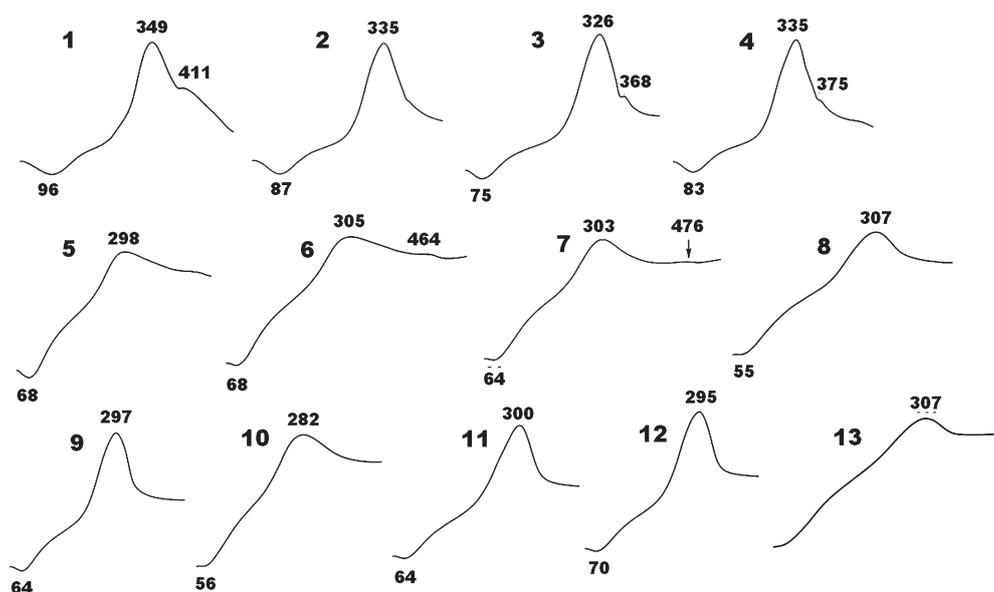


Рис. 29. Кривые нагревания ушбулакских костей (обр. 1–13), цифры на графиках — температуры экстремумов в °С
Fig. 29. Heating curves of the Ushbulak bones (samples 1–13), figures on the graphs indicate temperatures extremes in °C

оранжевой и желтой в относительно молодых костях до преимущественно бурой и темно-бурой в более древних костях (рис. 30–32). В этом же направлении изменяется текстура коллагена — в молодых костях он еще сохраняет признаки фибриллярности (волокнистости), а в наиболее древних становится сильно фрагментизированным, иногда порошковатым. Кроме того, в коллагеновых продуктах растворения древних костей содержится больше минеральных загрязнений.

Элементный состав исследуемого коллагена анализировался методом газовой хроматографии. Полученные данные оказались довольно близкими (мас. %): C = 60–65; N = 20–25. Рассчитанные по этим данным значения атомного отношения C/N составили 3.39–3.91, что вполне приемлемо для изотопных исследований.

В результате аминокислотного анализа в коллагене ушбулак-

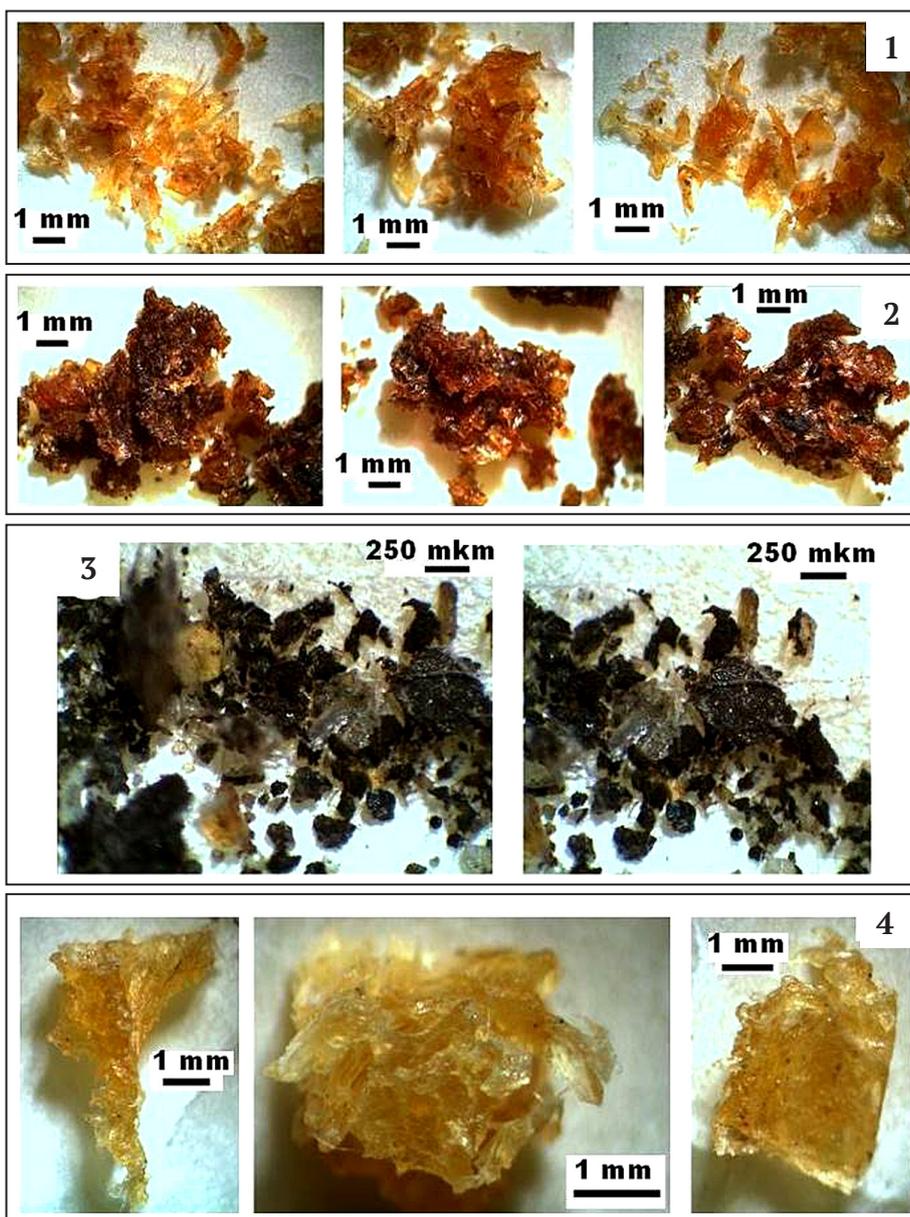


Рис. 30. Внешний вид коллагена из ушбулакских костных обр. 1–4

Fig. 30. Appearance of collagen from Ushbulak bone samples 1–4

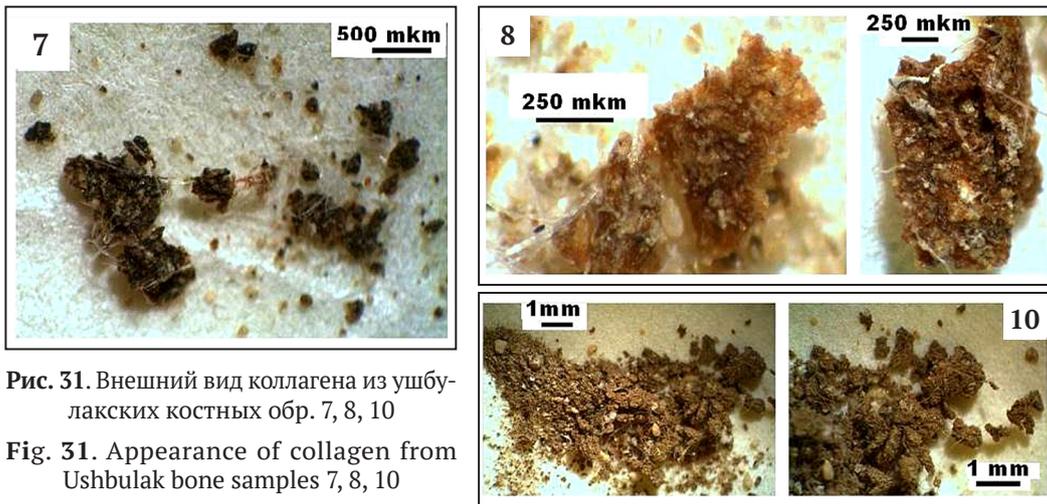


Рис. 31. Внешний вид коллагена из ушбулакских костных обр. 7, 8, 10

Fig. 31. Appearance of collagen from Ushbulak bone samples 7, 8, 10

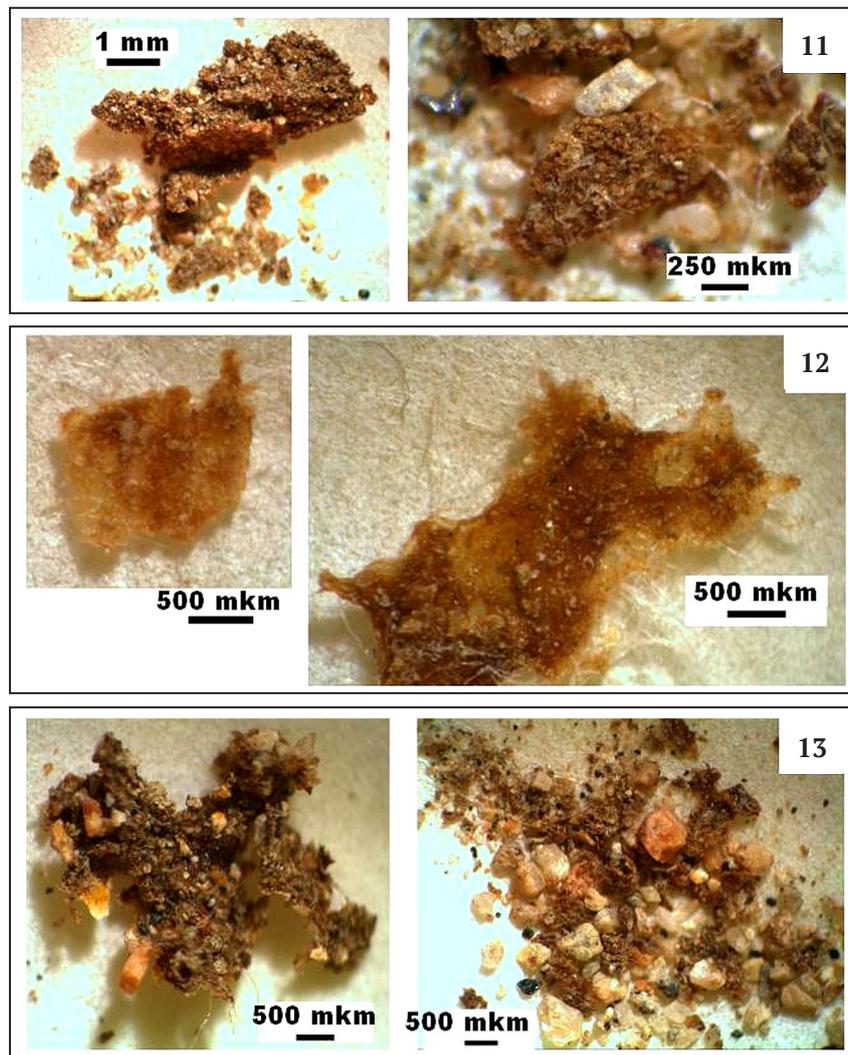


Рис. 32. Внешний вид коллагена из ушбулакских костных обр. 11–13

Fig. 32. Appearance of collagen from Ushbulak bone samples 11–13

ских костей было выявлено 15 белковых аминокислот (АК), многие из которых представлены обоими (L, D) энантиомерами (табл. 9). Валовое содержание АК варьируется в диапазоне от 1235 мг/г в наиболее молодых костях до 149 мг/г в наиболее древних. Групповые содержания АК снижаются в последовательности: алифатические > гидроксильные > кислые > имино > аро-

матические > основные > серусодержащие — которая принципиально отличается от таковой в абиогенном органическом веществе, но соответствует последовательности групповых содержаний в животных белках [12]. Хронологические корреляции валовой и групповых содержаний АК варьируются в пределах от -0.61 до -0.99.



Таблица 9. Содержание аминокислот в ископаемых костях со стоянок Ушбулак (обр. 1, 2, 4, 13) и Заозерье (ЗОЗ)
Table 9. Content of amino acids in fossil bones of Ushbulak sites (sample 1, 2, 4, 13) and Zaozerye (ZOZ)

Аминокислоты / Amino acids	1	2	4	13	303 / ZOZ
Глицин / Glycine	247.9	206.87	227.57	37.79	18.53–210.84
L-аланин / L-alanine	114.78	92.06	105.01	16.97	8.99–95.68
D-аланин / D-alanine	3.5	2.1	3.1	0.4	
L-валин / L-valine	39.24	19.18	26.3	4.06	2.77–27.45
L-лейцин / L-Leucine	1.83	35.06	38.93	6.58	3.58–35.56
L-изолейцин / L-Iso-leucine	18.81	7.97	13.39	2.12	1.25–13.71
Алифатические / Alifatic	426.06	363.24	414.3	67.92	32.86–383.24
L-фенилаланин / L-Phenylalanine	28.14	21.61	22.45	4.33	2.33–23.14
L-тиразин / L-tyrasine	56.09	26.93	42.12	2.63	0.69–26.7
Ароматические / Aromatic	84.23	48.54	64.57	6.96	4.1–52.18
L-лизин / L-Lisin	44.08	30.33	32.77	4.74	1.92–35.98
Основные / Basic	44.08	30.33	32.77	4.74	1.92–35.98
L-глутаминовая кислота L-Glutamic acids	95.74	76.98	83.1	13.9	8.61–93.98
D-глутаминовая кислота D-Glutamic acids	2.01	1.36	1.24	не обн. / not found	
L-аспарагиновая кислота L-Asparagin acid	53.39	37.92	44.32	7.59	5.36–52.77
D-аспарагиновая кислота D-Asparagin acid	3.29	2.54	2.78	не обн. / not found	
Кислые / Acidic	154.43	118.8	131.44	21.49	13.97–146.75
L-серин / L-Serin	141.06	31.94	35.76	6.44	4.03–44.28
L-треонин / L-Threonin	61.91	26.63	37.91	3.6	2.49–77.73
Гидроксипролин Hydroxyprolin	114.19	95.35	99.84	14	6.87–94.84
Гидроксильные / Hydroxyl	317.16	153.92	173.51	24.04	24.04–317.16
L-пролин L-Prolin	188.09	134.15	149.9	23.47	13.46–160
Имино / Imino	188.09	134.15	149.9	23.47	20.33–254.84
L-метионин / L-Methionine	20.5	3.28	не обн. / not found	не обн. / not found	не обн. / not found
Серусодержащие / Sulfur-containing	20.5	3.28	«	«	«
Общее содержание General content	1234.55	852.26	966.49	148.62	83.97–992.2

Ископаемые кости со стоянки Заозерье показывают в среднем меньшее содержание АК, соответствующая по этому показателю ушбулакским костям с возрастом примерно 30–35 тыс. л. н., что вполне согласуется с установленным возрастом заозерских костей. По последовательности снижения групповых содержаний АК ушбулакские и заозерские кости практически тождественны.

Палеоэкологические изотопные индикаторы

Изотопные характеристики были определены по карбонатам в костеносных грунтах, а также по костному биоапатиту и коллагену (табл. 10). Данные, полученные по грунтам, соответствуют пресноводным карбонатам, образующимся в современных ручьях и мел-

Таблица 10. Изотопный состав биоапатита и коллагена в костных остатках и карбоната в костеносных грунтах со стоянки Ушбулак, ‰

Table 10. Isotopic composition of bioapatite and collagen in bone remains and carbonate in one-bearing soils from the Ushbulak site, ‰

№ обр Sample No	Биоапатит / Bioapatite		Коллаген / Collagen		Карбонат / Carbonate	
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$
1	-10.02	26.12	-19.77	5.56	не опр. / undefined	
2	-9.03	22.88	-20.22	5.26	-9.70	17.17
3	-9.58	20.88	-19.34	4.83	-8.96	14.99
4	-9.23	22.81	-19.37	5.59	неопр. / undefined	
5	-9.93	21.95	-21.09	2.72	«	
6	-9.87	20.87	-20.68	2.92	«	
7	-11.87	19.32	-23.14	7.16	-13.28	12.97
8	-11.65	20.39	-23.67	5.82	-11.89	16.40
9	-9.58	18.29	Не опр. / undefined		не опр. / undefined	
10	-9.91	20.22	-24.39	4.10	-14.74	12.02
11	-10.42	18.25	-21.08	4.79	не опр. / undefined	
12	-10.97	21.91	-20.38	6.10	«	
13	-11.98	18.80	-27.74	4.86	«	



ких реках [16], что, разумеется, вполне согласуется с обстановкой захоронения ушбулакских костей.

Полученные данные по костям варьируются в весьма широком диапазоне, хорошо коррелируясь с ландшафтно-климатическими условиями обитания и диетой ушбулакских животных.

По изотопному составу углерода и кислорода в биоапатите (рис. 33) и результатам палеоэкологической реконструкции исследуемые образцы в ландшафтно-климатическом и диетарном отношении могут быть подразделены на следующие группы.

Образцы 7–9, 12, 13 (Каргинский интерстадиал, MIS 3) отвечают костным остаткам млекопитающих, обитавших в условиях умеренно-теплого влажного климата в лесостепях с переходом к лесным ландшафтам с солоновато-пресной водой. Диета отвечала C3-типу фотосинтеза (травянистая).

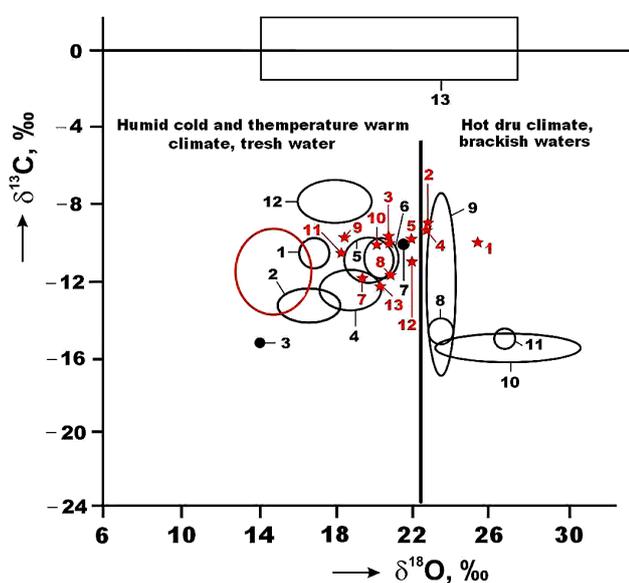


Рис. 33. Изотопный состав углерода и кислорода в биоапатите костных остатков и некоторых эталонных геологических объектах:

1 — плейстоценовые лошади со стоянки Заозерье; 2, 3 — то же соответственно из Якутии и Западной Чукотки; 4, 5 — мамонтовая фауна соответственно с территорий Печорского Приуралья и Западной Сибири; 6 — то же, Западная Европа; 7 — плейстоценовые лошади, Нидерланды; 8, 9 — люди эпох мезолита и неолита; 10–11 — соответственно гигантопитек и орангутан, Южный Китай; 12 — карбонатные отложения в современных речных осадках; 13 — морские карбонатолиты. Точки — единичные данные, поля — среднее ± СКО. Красные звездочки — образцы ушбулакских костей, красный овал — поле карбонатов из костеносных грунтов на стоянке Ушбулак

Fig. 33. The isotopic composition of carbon and oxygen in the bioapatite of bone remains and some reference geological objects:

1 — Pleistocene horses from the Zaozerye site; 2, 3 — the same, respectively, from Yakutia and Western Chukotka; 4, 5 — mammoth fauna, respectively, from the territories of the Pechora Urals and Western Siberia; 6 — the same, Western Europe; 7 — Pleistocene horses, the Netherlands; 8, 9 — people of the Mesolithic and Neolithic eras; 10–11 — Gigantopithecus and Orangutan, respectively, South China; 12 — carbonate deposits in recent river sediments; 13 — marine carbonatoliths. Points, single data; fields, mean ± standard deviation. Red stars are samples of Ushbulak bones, red oval is a field of carbonates from bone soils at the Ushbulak site

Образцы 5, 6, 11 (переход от Каргинского интерстадиала к Поздневалдайскому оледенению, MIS 3–2) соответствуют периоду смены умеренно теплого влажного климата на холодный сухой и обитанию животных в лесостепных ландшафтах с солоновато-пресной и пресной водой. Диета САМ — переходная от C3 к C4.

Образцы 3, 4 (предголоценовое послеледниковье, бёллингское и аллерёдское потепления, MIS 2) — переход от умеренно теплого влажного климата к теплomu и сухому в условиях степных ландшафтов с водой от солоновато-пресной к пресно-солоноватой. Диета САМ.

Образец 2 (резкий переход от позднедриасового похолодания к голоценовому потеплению, MIS 1) — умеренно теплый и влажный климат в условиях смены степных ландшафтов на лесостепные с пресной и пресно-солоноватой водой. Диета — САМ.

Образец 1 (мезолитический климатический максимум, MIS 1) — теплый влажный климат в условиях перехода от степных ландшафтов к саваннам с пресно-солоноватой водой. Диета — переходная от САМ к C4 (травянисто-кустарниковой).

Непосредственная оценка изотопно-кислородных палеотемператур в среде обитания растительных животных плейстоцена была недавно осуществлена по биоапатиту зубов на основе экспериментально полученной калибровочной кривой для территории Болгарии [26]. При этом были получены среднегодовые температуры от –5 до 0 °С, на основании которых авторы трактовали соответствующий климат как «субарктический». В действительности полученные температуры, по современным представлениям, соответствуют лишь относительно прохладному континентальному климату. Оценка по упомянутой выше калибровочной кривой среднегодовых температур для заозерских лошадей дает среднегодовые температуры в диапазоне 0...+10 °С, что соответствует умеренно теплому и теплому климату. Для условий палеолитической стоянки Ушбулак реконструируются температуры от 0...+10 для относительно древних животных до примерно +20 °С для самых молодых, т. е. до показателя субтропического климата. Следует отметить, что полученные данные неплохо согласуются с глобальными оценками палеотемператур для неоплейстоцена на диаграмме Г. Гросса (рис. 2, б).

По изотопному составу углерода и азота в костном коллагене ушбулакские образцы в целом отвечают растительноядным животным, но при этом сильно дифференцируются, образуя четыре ландшафтно-климатические группы (рис. 34). В первую из этих групп объединяются обр. 1, 3, 4, отвечающие животным, проживавшим в условиях степей и саванн и потреблявшим растения с переходным от САМ к C4 типом фотосинтеза, что характерно для теплых и относительно засушливых территорий. В современных условиях наилучшим примером этого могут служить данные по голоценовым оленям в аргентинских пампасах [27]. Вторую группу образуют обр. 2, 12, соответствующие животным, обитавшим в достаточно теплых климатических условиях перехода от степей к саваннам. В их диете преобладали растения с САМ-типом фотосинтеза. К третьей группе мы относим обр. 5, 6, 11, которые можно приписать степным животным со смешанной диетой, состоящей из растений с САМ- и C3-типами

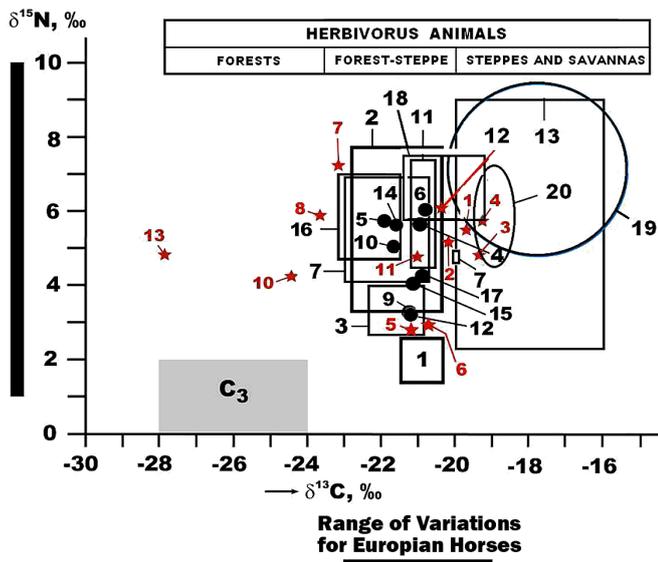


Рис. 34. Изотопный состав углерода и азота в костном коллагене плейстоцен-голоценовых млекопитающих:

1 — лошади со стоянки Заозерье, 2 — мамонтовая фауна, Печорское Приуралье; 3 — плейстоценовые лошади, Германия; 4 — то же, Западная Европа; 5 — то же, Франция; 6 — то же, Бельгия; 7 — то же, Украина; 8, 9 — то же, соответственно Якутия и Западная Чукотка; 10 — то же, Якутия; 11, 12 — то же, Аляска; 13 — мамонтовая фауна, Западная Сибирь; 14 — лошади медного века, Румыния; 15 — средневековые лошади, европейская часть России; 16, 17 — современные лошади, соответственно Польша и Голландия; 18 — плейстоценовые дикие лошади, лоси и овцы, Северное Приангарье [19]; 19 — олени в саванне (пампас) Аргентины [27]; 20 — мега- и крупная фауна Патагонии. Точки — единичные данные, поля — среднее \pm СКО. Красные звездочки — образцы ушбулакских костей

Fig. 34. The isotope composition of carbon and nitrogen in the bone collagen of Pleistocene-Holocene mammals:

1 — horses from the Zaozerye site, 2 — mammoth fauna, Pechora Urals; 3 — Pleistocene horses, Germany; 4 — the same, Western Europe; 5 — the same, France; 6 — the same, Belgium; 7 — the same, Ukraine; 8, 9 — the same, respectively, Yakutia and Western Chukotka; 10 — the same, Yakutia; 11, 12 — the same, Alaska; 13 — mammoth fauna, Western Siberia; 14 — copper age horses, Romania; 15 — medieval horses, the European part of Russia; 16, 17 — modern horses, Poland and Holland, respectively; 18 — Pleistocene wild horses, elks, and sheep, Northern Angara region [19]; 19 — deer in the savannah (pampas) of Argentina [27]; 20 — mega- and large fauna of Patagonia. Points, single data; fields, mean \pm standard deviation. Red stars — samples of Ushbulak bones

фотосинтеза, проживавшим в условиях относительно прохладного климата. И наконец, четвертую, наиболее многочисленную группу составляют обр. 7, 8, 10, 13, отвечающие животным, обитавшим в условиях прохладного и сухого климата, в лугово-степных и лесостепных ландшафтах, основу диеты которых составляли растения C3-типа.

Таким образом, полученные нами изотопные данные сравнительно неплохо коррелируются с климатическими условиями существования млекопитающих на стоянках Ушбулак и Заозерье в неоплейстоцене — начале голоцена, реконструированными выше по генеральной кривой изотопно-кислородной температуры. Кроме того, полученные данные с полной очевидностью свидетельствуют о значительной адап-

тивной гибкости этих животных в обстановке резких колебаний ландшафтно-климатических условий их обитания.

Заключение

Проведены комплексные минералого-геохимические исследования ископаемых костей растительноядных млекопитающих на уникальной для Центрально-Азиатского региона палеолитической стоянке Ушбулак (Северо-Восточный Казахстан), датирующейся в диапазоне от 50 до менее 10 тыс. л. н., т. е. от конца начального палеолита до мезолита/палеометалла. В палеоклиматологическом смысле последовательность исследуемых костных образцов соответствует интервалу от начала Средне-Валдайского интерстадиала, характеризовавшегося относительно теплым климатом (MIS 3) до конца Поздне-Валдайского ледникового (MIS 2) и далее до начала современного теплого периода (MIS 1). Таким образом, исследованная коллекция ископаемых костей демонстрирует редкую по хронологической продолжительности, палеоклиматическому диапазону и практически непрерывную последовательность.

С археологических позиций стоянка Ушбулак является уникальным памятником, на котором в согласном залегании сохранились индустрии разных этапов верхнего палеолита. Это позволяет восстановить точную хронологию бытования и смены палеолитических культур на протяжении всей второй половины позднего плейстоцена.

Костеносные отложения на палеолитической стоянке Ушбулак генетически могут быть определены как склоновые, фациально варьирующиеся от делювиальных к коллювиальным и далее пролювиальным, включая для некоторых интервалов склоновые флювиогляциальные. В разрезе этих отложений, по данным археологических раскопок, наблюдается восемь слоев, сложенных относительно плохо сортированными алевритистыми супесями с примесью мелкощебнисто-дресвяного материала, песками и гумусированными суглинками с линзочками Fe-Mn-оксигидроксидами. Венчается разрез гумусовым интервалом современной почвы. Археологический материал в этих отложениях представлен костными остатками животных и каменными артефактами. Фазовый состав костеносных отложений определяется кварцем, альбитом, мусковитом, Na-Ca-Mg-амфиболами, Mg-Fe-ортопироксеном, хлоритами, карбонатами, апатитом и Fe-Mn-Al-оксигидроксидами. По литологическому составу эти отложения могут быть определены как фосфат-карбонатсодержащие силикатолиты.

Исследованные костные остатки млекопитающих остеологически идентифицированы как фрагменты трубчатых костей, шейного позвонка и зуба верхней челюсти архаров, куланов и диких лошадей. Важнейшей их микроструктурной характеристикой как органоминерального композита является ультрапористость в нанометровом диапазоне, которая из-за бактериального выедания коллагена в ходе фоссилизации сильно деградирует, характеризуя тем самым степень вторичного изменения и относительный возраст костных остатков. Ушбулакские кости по параметрам нанопористости варьируются от близкой к первичной до сильно-измененной в соответствии с их возрастом.



В исследованных костях выявлена относительно низкая степень загрязнения иллювирированными минеральными примесями, источником которых выступали костеносные грунты. По результатам нормативных расчетов в состав таких примесей входят кварц, альбит, слюды, хлориты, карбонаты, рутил и оксигидроксиды Fe-Mn-Al, суммарное содержание которых колеблется в пределах 3–13 мол. %. Это заметно уступает аналогичным данным, полученным для плейстоценовых лошадей со стоянки Заозерье, и вообще для костей неоплейстоценовых млекопитающих, захороненных в открытых грунтах, но раза в два превышает соответствующие показатели у костей, претерпевших пещерную фоссилизацию.

В ушбулакских костях выявлена довольно широкая ассоциация эпигенетических минералов, состав и распределение которых коррелируются с геологическим возрастом костей. Для относительно молодых костей наиболее характерны сфалерит ($Zn_{0.92-0.94}Fe_{0.06-0.07}S$); ковеллин ($Cu_{0.94-0.96}Fe_{0.03-0.04}S$); сфалерит-ковеллиновые твердые растворы ($Zn_{0.51-0.67}Cu_{0.26-0.46}Fe_{0.03-0.09}S$); карбонаты, представленные кальцитом ($Ca_{0.88-0.98}Ba_{0-0.02}[CO_3]$), манганкальцитом ($Ca_{0.88}Mn_{0.12}[CO_3]$), родохрозитом ($Mn_{0.81-0.97}Ca_{0.02-0.13}Mg_{0-0.06}Ba_{0-0.02}Ni_{0-0.01}[CO_3]$) и кутнагоритом ($Ca_{1-1.02}Mn_{0.98-1}[CO_3]_2$); клиноцоизит ($Ca_{1.98-2.08}Al_{2-2.14}Fe_{0.91-1}2.99-3.08[Si_3O_{12}](OH)_{0.93-1.32}$). В более древних костях обнаружены окисленный пирит состава $(0.02-0.9)FeS_2 + (0.1-0.0.98)FeO(OH)$ и вивианит $Fe_3-3.08[PO_4]_2 \cdot 8H_2O$. Кроме того, практически во всех костных образцах наблюдается примесь оксигидроксидов состава $(Fe_{0.15-0.97}Al_{0-0.84}Mn_{0-0.85})O(OH)$. Для исследованных костей очень характерен именно фрамбоидальный пирит, прямо указывающий на активное участие бактерий в фоссилизации костей.

Особый интерес представляет обнаружение в костном образце 7 из слоя 6 разреза редко встречающихся в природе поликомпонентных карбонатных твердофазных смесей состава $(Mn_{0.33-0.72}Ca_{0.06-0.55}Co_{0.04-0.23}Ni_{0-0.02})[CO_3]$. Не исключено, что обнаружение таких минералов в ушбулакских костях может указывать на существование в соответствующей геологической среде проявлений перспективных Co-Mn-минерализаций.

В составе исследованных костных остатков обнаружены 52 микроэлемента, в том числе 12 элементов-эссенциалов, 18 физиологически активных элементов и 22 элемента-антибионта. Суммарная концентрация микроэлементов варьируется в диапазоне от 419 до 2711 г/т, увеличиваясь по мере удреждения костей. По этой концентрации ушбулакские образцы сильно уступают костям со стоянки Заозерье и вообще большей части исследованных нами костей, находящихся во внепещерных захоронениях. Пропорция между групповыми концентрациями элементов-эссенциалов и антибионтов в исследованных костях изменяется от 6.54 в наиболее молодых костях до 0.08 в наиболее древних. Эту закономерность подтверждает и отношение содержания эссенциального цинка к содержанию физиогенно-активной меди, которое в хронологической последовательности изменяется от 33.33 до 0.35. Таким образом, пропорция между микроэлементами-эссенциалами и антибионтами является весьма эффективным критерием оценки степени фоссилизации

и, соответственно, относительного возраста ископаемых костей. Дополнительным показателем этого может служить суммарная концентрация лантаноидов, накапливающихся в костях в результате их взаимодействия с вмещающими грунтами. В рассматриваемом случае эта концентрация варьируется от 4 г/т в самой молодой кости до 171–188 г/т в наиболее древних.

Степень кристалличности костного биоапатита оценивалась по рентгеновским дифрактограммам и данным ИК-спектроскопии. Установлено, что в направлении от относительно молодых к более древним костям происходит рост значений рентгеновских индексов кристалличности на 55–100 %, т. е. в хронологической последовательности ушбулакских костей степень кристалличности биоапатита увеличивается в 1.5–2 раза. Это подтверждается и спектроскопическими результатами. Сравнение полученных данных с аналогичными данными по костям плейстоценовых лошадей со стоянки Заозерье указывает, что в последних уровень кристалличности биоапатита более высокий. Возможно, это отражает своеобразие фоссилизации костных остатков в условиях погребения в подвижных склоновых отложениях.

Согласно полученным данным, биоапатит в ушбулакских костях имеет сравнительно простой состав, характеризуясь структурной примесью Sr и Mn в катионной подрешетке и S, C в анионной. Содержание структурного углерода заметно колеблется, демонстрируя волнообразную тенденцию. В наиболее молодом образце атомное содержание углерода (формульные коэффициенты) составляет 0.66 ± 0.22 , в несколько более древних образцах оно возрастает до 0.91 ± 0.22 (24 %), в еще более древних образцах снижается до 0.68 ± 0.48 (71 %), а в наиболее древних достигает минимума в 0.38 ± 0.24 (63 %). Атомная пропорция Ca/P (апатитовый модуль) в молодых костях отвечает умеренно-измененным плейстоценовым костям, захороненным во внепещерных условиях (1.89 ± 0.07). В промежуточных по возрасту костях биоапатит показывает рост модуля (1.91 ± 0.18), а в наиболее древних костях зафиксировано его резкое сокращение (1.78 ± 0.08).

Органическое вещество в ушбулакских костях выявляется уже термическим методом: на кривых нагревания наблюдаются преобладающий по интенсивности экзотермический эффект В1 с экстремумом при 282–349 °С и дополнительный экзотермический эффект В2 с экстремумом при 365–476 °С. Оба эффекта отражают выгорание органического вещества с потерей от 2 до 20 % исходной массы и выделением H_2O , NO , CO_2 . Положение пиков и их интенсивность коррелируются с возрастом костей, указывая на хронологическую последовательность снижения в них содержания коллагена.

Элементный состав коллагена в исследованных костях (мас. %): C = 60–65; N = 20–25. Атомные отношения C/N составили 3.39–3.91, что указывает на удовлетворительную сохранность химического состава костного органического вещества. В составе костного коллагена выявлено 15 белковых аминокислот (АК). Валовое содержание АК костей варьируется в диапазоне от 1235 мг/г в наиболее молодых костях до 839 мг/г в наиболее древних. Групповые содержания АК снижаются в последовательности: алифатические > гидроксильные > кислые > имино > ароматические > ос-

новые > серусодержащие. Выявленная последовательность принципиально отличается от таковой в абиогенном органическом веществе и при этом соответствует именно животным белкам.

По изотопному составу углерода и кислорода в биопатите, результатам палеоэкологической реконструкции исследуемые образцы в ландшафтно-климатическом отношении подразделены на пять групп, закономерно распределяясь в интервале от Каргинского интерстадиала с умеренно теплым влажным климатом (лесостепи и лесные ландшафты) к Поздневалдайскому оледенению с холодным сухим климатом (лесостепные ландшафты) и далее к предголоценовому послеледниковью (бёллингское и аллерёдское потепления) с умеренно теплым влажным и теплым сухим климатом (степные ландшафты), позднедриасовому похолоданию и к голоценовому потеплению с умеренно теплым и теплым влажным климатом (переход от степных и лесостепных ландшафтов к саваннам). Предполагаемые среднегодовые температуры в среде обитания животных колебались от 0...+10 до +20 °С.

По изотопному составу углерода и азота в костном коллагене ушбулакские образцы в целом отвечают растительноядным животным, обитавшим в разных ландшафтно-климатических обстановках. Наиболее древние животные проживали в условиях относительно холодного и сухого климата в лугово-степных и лесостепных ландшафтах, основу их диеты составляли растения С3 типа. Более молодые популяции были степными животными со смешанной диетой С3-САМ, обитавшими в условиях относительно прохладного климата. Еще более молодые млекопитающие жили в теплых климатических условиях перехода от степей к саваннам. Наконец, популяция раннего мезолита существовала в условиях степей и саванн с теплым засушливым климатом, характеризующимся переходной от САМ к С4 диетой. Полученные изотопные данные хорошо коррелируются с климатическими условиями существования млекопитающих в районе стоянки Ушбулак в неоплейстоцене — начале голоцена, свидетельствуя о значительной адаптивной гибкости этих животных в обстановке резких колебаний ландшафтно-климатической обстановки.

Таким образом, проведенные в последние годы в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН экспериментальные исследования подтвердили высокую эффективность минералогических методов в применении к биоорганическим объектам, включая костные остатки животных в археологических памятниках, и обеспечили тем самым вывод отечественной биоминералогии на новый уровень развития.

Полевые исследования выполнены в рамках программы НИР FWZG-2022-0008 «Центральная Азия в древности: археологические культуры каменного века в условиях меняющейся природной среды». Содержания микроэлементов определены в ЦКП ИГТ УрО РАН «Геоаналитик» при финансовой поддержке гранта РФФИ научного проекта № 20-09-00194 А и в рамках государственного задания ИГТ УрО РАН (номер государственной регистрации АААА-А18-118053090045-8).

За участие в полевых работах авторы признательны профессору Евразийского университета Ж. К. Таймагамбетову, а за ценное содействие в исследованиях благодарят м. н. с А. С. Шуйского, ведущего химика-техно-

лога О. В. Кокшарову, ведущего инженера-химика И. В. Смолеву, старшего инженера-технолога С. Т. Неверова, ведущему инженеру-технологу Е. М. Тропникова.

Литература

1. Анойкин А. А., Павленок Г. Д., Харевич В. М., Таймагамбетов Ж. К., Шалагина А. В., Гладышев С. А., Ульянов В. А., Шуньков М. В. Ушбулак — новая многослойная стоянка верхнего палеолита на северо-востоке Казахстана // Археология, этнография и антропология Евразии. 2019а. Т. 47. № 4. С. 16—29.
2. Анойкин А. А., Павленок Г. Д., Харевич В. М., Шалагина А. В., Гладышев С. А., Марковский Г. И., Таймагамбетов Ж. К. Начальные этапы верхнего палеолита на севере Центральной Азии: по материалам стоянки Ушбулак в Восточном Казахстане // V Северный археологический конгресс. Ханты-Мансийск — Екатеринбург: Альфа-Принт, 2019б. С. 6—8.
3. Вишняцкий Л. Б. Культурная динамика в середине позднего плейстоцена и причины верхнепалеолитической революции. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2008. 251 с.
4. Кораго А. А. Введение в биоминералогию. СПб: Недра, 1992. 280 с.
5. Курбанов Р. Н., Ульянов В. А., Анойкин А. А., Павленок Г. Д., Семиколенных Д. В., Харевич В. М., Таймагамбетов Ж. К., Мюррей Э. С. Первая люминесцентная хронология начального верхнего палеолита Восточного Казахстана (по материалам стоянки Ушбулак) // Вестник Московского университета. Сер. 5. География. 2021. № 5. С. 131—148.
6. Марковский Г. И., Козликин М. В., Анойкин А. А. Новые данные о комплексах начального верхнего палеолита стоянки Ушбулак (по материалам южного участка памятника) // Теория и практика археологических исследований. 2019. Т. 28. № 4. С. 141—155.
7. Павленок Г. Д., Анойкин А. А., Шалагина А. В., Харевич В. М. Материалы слоев 1—4 стоянки Ушбулак (Восточный Казахстан) // Евразия в кайнозое. Стратиграфия. Палеоэкология. Культуры. 2018. Вып. 7. С. 203—210.
8. Павленок Г. Д., Анойкин А. А., Бочарова Е. Н., Кулик Н. А., Ульянов В. А. Слой 5.1 верхнепалеолитической стоянки Ушбулак: археология, петрография, планиграфия // Теория и практика археологических исследований. 2019. Т. 28. № 4. С. 154—163.
9. Павлов П. Ю., Силаев В. И., Смолева И. В., Киселёва Д. В. Реконструкция среды обитания на палеонтологической стоянке Заозерье (Средний Урал) на основе минералогических свойств // V Северный археологический конгресс. Ханты-Мансийск — Екатеринбург: Альфа-Принт, 2019. С. 336—338.
10. Павлова В. В., Петухова Е. С., Исакова Т. А., Колесова Е. С., Чириков А. А., Протопопов Ф. Ф. Исследование бивня мамонта методом ИК-спектроскопии // Оптика и спектроскопия. 2022. Т. 130. № 3. С. 369—375.
11. Силаев В. И. Кобальтсодержащие квалузиты Полярного Урала: к проблеме минералогическо-геохимической дифференциации марганца в земной коре. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 132 с.
12. Силаев В. И., Кокин А. В., Павлович Н. В., Шанина С. Н., Киселева Д. В., Васильев Е. А., Мартиросян О. В., Смолева И. В., Филиппов В. Н., Хазов А. Ф., Шуйский А. С., Щемелинина Т. Н., Игнатьев Г. В., Слюсарь А. В. Первые результаты комплексных исследований современных микроорганизмов физико-химическими и минералогическо-геохимическими методами // Вестник геонаук. 2021. № 9. С. 3—33.



13. Силаев В. И., Паршукова М. Н., Гимранов Д. О., Филиппов В. Н., Киселёва Д. В., Смолева И. В., Тропников Е. М., Хазов А. Ф. Минералого-геохимические особенности пещерной фоссиллизации ископаемых костей на примере пещеры Иманай (Южный Урал) // Вестник Пермского университета. Геология. 2020. Т. 19. № 4. С. 323–358.

14. Силаев В. И., Пономарев Д. В., Симакова Ю. С., Шанина С. Н., Смолева И. В., Тропников Е. М., Хазов А. Ф. Современные исследования ископаемого костного детрита: палеонтология, минералогия, геохимия // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 5. С. 19–31.

15. Силаев В. И., Пономарев Д. В., Слещенко С. М., Бондарев А. А., Киселёва Д. В., Смолева И. В., Хазов А. Ф. Минералого-геохимические исследования костного детрита плейстоценовых млекопитающих, включая древнейшего в Северной Евразии сапиенса // Вестник Пермского университета. Геология. 2015. Т. 4. № 29. С. 6–30.

16. Силаев В. И., Чайковский И. И., Митюшева Т. П., Хазов А. Ф. Современные карбонатные минерализации на испарительных и седиментационно-диагенетических изотопно-геохимических барьерах. Сыктывкар, Геопринт, 2008. 68 с.

17. Силаев В. И., Шанина С. Н., Смолева И. В., Киселёва Д. В., Чередниченко Н. В., Хазов А. Ф., Туманова Е. А., Павлов П. Ю. Опыт использования минералого-геохимических свойств костных остатков для реконструкции среды обитания на палеолитической стоянке Заозерье (Средний Урал) // ПАЖМИ. 2019. № 2. С. 35–77.

18. Харевич В. М., Анойкин А. А., Шалагина А. В., Павленок Г. Д., Таймагамбетов Ж. К. Первичное расщепление в индустрии начальных этапов верхнего палеолита на стоянке Ушбулак (Восточный Казахстан) // Известия Иркутского государственного университета. 2018. Т. 23. С. 3–23.

19. Хубанова А. М., Хубанов В. Б., Новосельцева В. М., Соколова Н. Б., Клементьев А. М., Посохов В. Ф. Особенности состава изотопов углерода и азота в коллагене зубов *Egus ferus* и *Alces americanus* из археологического местонахождения Усть-Кеуль I (Северное Приангарье) // Вестник Иркутского государственного университета. 2017. Т. 21. С. 33–59.

20. Шуньков М. В., Таймагамбетов Ж. К., Анойкин А. А., Павленок К. К., Харевич В. М., Козликин М. Б., Павленок Г. Д. Новая многослойная верхнепалеолитическая стоянка Ушбулак-1 в Восточном Казахстане // Проблемы археологии, этнографии, антропологии Сибири и сопредельных территорий. Новосибирск: Ин-т археологии и этнографии СО РАН, 2016. Т. 22. С. 203–207.

21. Anoin A. A., Pavlenok G. D., Kharevich V. M., Taimagambetov Z. K., Shalagina A. V., Gladyshev S. A., Ulyanov V. A., Duvanbekov R. S., Shunkov M. V. Ushbulak — A New Stratified Upper Paleolithic Site in Northeastern Kazakhstan // *Archaeology, Ethnology and Anthropology of Eurasia*. 2019. № 4. pp. 16–29.

22. Hoffecker J. F., Wolf C. A. (Ed.). The Early Upper Paleolithic: evidence from Europe and the Near East // *BAR International Series*. 1988. Vol. 437. 277 p.

23. Gross H. Einzeitalter und Gegenwart // *Ohringen*. 1958. 9. pp. 9–13.

24. Herwartz D., Tutken T., Jochum K. P., Sander P. M. Rare earth elements systematics of fossil bone revealed by LA-ISEMS analysis // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2013. V. 103. pp. 161–183.

25. McLennan S. M. Rare earth element geochemistry and the «tetrad» effect // *Geochem. Cosmochim. Acta*. 1994. V. 58. pp. 2025–2033

26. Paderzani S., Britton K., Aldeias V., Bourgon N., Fewlass H., Lauer T., McPherron S., Rezek Z., Sirakov N, Smith G.M., Spasov R., Tran N.-Han, Tsanova T., Hublin J.-J. Subarctic climate for the earliest Homo sapiens in Europe // *Science Advances*. 2021. V. 7. pp. 1–10.

27. Scheifler N. A., Merino M. L., Vitale P., Kaufman C., Messineo P. G., Alvares M. C. Isotopic Ecology in Modern and Holocene Populations of Pampas Deer (*Ozotoceras bezoarticus*) from Eastern Central Argentina. Implications for Conservation Biology and Ecological Models of Huntergatherer Subsistence // *Environmental Archaeology. The Journal of Human Palaeoecology*. 2020. V. 25. № 4.

28. Shunkov M., Anoin A., Taimagambetov Z., Pavlenok K., Kharevich V., Kozlikin M., Pablenok G. Ushbulak-1 site: new Initial Upper-Paleolithic evidence from Central Asia // *Antiquity*. 2017. V. 91. Iss. 360. Projekt Gallery. pp. 1–7.

29. Shunkov M. V., Anoin A. A., Pavlenok G. D., Kharevich V. M., Shalagina A. V., Zotkina L. V., Taimagambetov Zh. K. Nouveau site Paleolithique superieur ancien au nord de l'Asie Centrale (New Initial Upper Paleolithic site in northern Central Asia) // *L'Anthropologie*. 2019. Vol. 123. pp. 438–451.

30. Silaev V. I., Ponomarev D. V., Kiseleva D. V., Smoleva I. V., Simakova Yu. S., Martirosyan O. V., Vasil'ev E. A., Khazov A. F., Tropnikov E. M. Mineralogical-Geochemical Characteristics of the Bone Detritus of Pleistocene Mammals as Source of Paleontological Information // *Paleontological Journal*. 2017. V. 13. № 13. pp. 1395–1421.

31. Ulmann P. V., Voegelé K. K., Grandstaff D. E., Ash R. D., Zheng W., Schoeter E. R., Schweitzer M. H., Lacovara K. J. Molecular tests support the viability of rare earth elements as proxies for fossil biomolecular preservation // *Scientific reports*, 2020. DOI: 10.1038/s41598-020-72648-6

References

1. Anoin A. A., Pavlenok G. D., Harevich V. M., Taimagambetov Zh. K., Shalagina A. V., Gladyshev S. A., Ulyanov V. A., Shunkov M. V. *Ushbulak — novaya mnogosloynaya stoyanka verkhnego paleolita na severo-vostoke Kazakhstana* (Ushbulak — a new multilayer Upper Paleolithic site in the north-east of Kazakhstan). *Arkheologiya, etnografiya i antropologiya Yevrazii* (Archeology, Ethnography and Anthropology of Eurasia). 2019A, V. 47, No. 4, pp. 16–29.

2. Anoin A. A., Pavlenok G. D., Kharevich V. M., Shalagina A. V., Gladyshev S. A., Markovsky G. I., Taimagambetov Zh. K. *Nachalnyye etapy verkhnego paleolita na severe Tsentral'noy Azii: po materialam stoyanki Ushbulak v Vostochnom Kazakhstane* (Initial stages of the Upper Paleolithic in the north of Central Asia: based on materials from the Ushbulak site in East Kazakhstan). V Northern Archaeological Congress. Khanty-Mansiysk-Yekaterinburg: Alfa-Print LLC, 2019b, pp. 6–8.

3. Vishnyatsky L. B. *Kulturnaya dinamika v seredine pozdnego pleystotsena i prichiny verkhnepaleoliticheskoy revolyutsii* (Cultural dynamics in the middle of the late Pleistocene and the causes of the Upper Paleolithic revolution). St. Petersburg: Publishing House of St. Petersburg. Inst, 2008, 251 p.

4. Korago A. A. *Vvedeniye v biomineralogiyu* (Introduction to biomineralogy). St. Petersburg: Nedra, 1992, 280 p.

5. Kurbanov R. N., Ul'yanov V. A., Anoin A. A., Pavlenok G. D., Semikolennykh D. V., Harevich V. M., Taimagambetov Zh. K., Murray E. S. *Pervaya lyuminescentnaya khronologiya nachal'nogo verkhnego paleolita Vostochnogo Kazakhstana (po materialam stoyanki Ushbulak)* (The first luminescent chronology of the initial Upper Paleolithic of East Kazakhstan (based

on materials from the Ushbulak site)). Moscow University Bulletin. Ser. 5. Geography, 2021, No. 5, pp. 131–148.

6. Markovsky G. I., Kozlikin M. V., Anoykin A. A. *Novyye dannyye o kompleksakh nachal'nogo verkhnego paleolita stoyanki Ushbulak (po materialam yuzhnogo uchastka pamyatnika)* (New data on the Early Upper Paleolithic complexes of the Ushbulak site (based on materials from the southern section of the site)). Theory and practice of archaeological research. 2019, V. 28, No. 4, pp. 141–153.

7. Pavlenok G. D., Anoin A. A., Shalagina A. V., Kharevich V. M. *Materialy sloyev 1–4 stoyanki Ushbulak (Vostochnyy Kazakhstan)* (Materials from layers 1–4 at the Ushbulak site (East Kazakhstan)). Eurasia in the Cenozoic. Stratigraphy. Paleocology. Cultures, 2018, Issue 7, pp. 203–210.

8. Pavlenok G. D., Anoin A. A., Bocharova E. N., Kulik N. A., Ulyanov V. A. *Sloy 5.1 verkhnepaleoliticheskoy stoyanki Ushbulak: arkheologiya, petrografiya, planigrafiya* (Layer 5.1 of the Upper Paleolithic Ushbulak site: archeology, petrography, planigraphy). Theory and practice of archaeological research, 2019, V. 28, No. 4, pp. 154–163.

9. Pavlov P. Yu., Silaev V. I., Smoleva I. V., Kiseleva D. V. *Rekonstruktsiya sredy obitaniya na paleontologicheskoy stoyanke Zaozer'ye (Sredniy Ural) na osnove mineralogo-geokhimicheskikh svoystv* (Reconstruction of the habitat at the Zaozerye paleontological site (Middle Urals) based on mineralogical and geochemical properties). V Northern Archaeological Congress. Khanty-Mansiysk-Yekaterinburg: Alfa-Print LLC, 2019, pp. 336–338.

10. Pavlova V. V., Petukhova E. S., Isakova T. A., Kolesova E. S., Chirikov A. A., Protopopov F. F. *Issledovaniye bivnya mamonta metodom IK spektroskopii* (Study of mammoth tusk by IR spectroscopy). Optics and Spectroscopy, 2022, V. 130, No. 3, pp. 369–375.

11. Silaev V. I. *Kobal'tsoderzhashchiye kvaluzity Polyarnogo Urala: k probleme mineralogo-geokhimicheskoy differentsiatsii margantsa v zemnoy kore* (Cobalt-bearing qualusites of the Polar Urals: to the problem of mineralogical and geochemical differentiation of manganese in the earth's crust). Yekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2002, 132 p.

12. Silaev V. I., Kokin A. V., Pavlovich N. V., Shanina S. N., Kiseleva D. V., Vasiliev E. A., Martirosyan O. V., Smoleva I. V., Filippov V. N., Khazov A. F., Shuisky A. S., Shchemelinina T. N., Ignatiev G. V., Slyusar A. V. *Pervyye rezul'taty kompleksnykh issledovaniy sovremennykh mikroorganizmov fiziko-khimicheskimi i mineralogo-geokhimicheskimi metodami* (The first results of complex studies of modern microorganisms by physical-chemical and mineralogical-geochemical methods). Vestnik of Geosciences, 2021, No. 9, pp. 3–33.

13. Silaev V. I., Parshukova M. N., Gimranov D. O., Filippov V. N., Kiseleva D. V., Smoleva I. V., Tropnikov E. M., Khazov A. F. *Mineralogo-geokhimicheskiye osobennosti peshchernoy fossilizatsii iskopayemykh kostey na primere peshchery Imanay (Yuzhnyy Ural)* (Mineralogical and geochemical features of cave fossilization of fossil bones on the example of the Imanay cave (Southern Urals)). Bulletin of the Perm University. Geology, 2020, V. 19, No. 4, pp. 323–358.

14. Silaev V. I., Ponomarev D. V., Simakova Yu. S., Shanina S. N., Smoleva I. V., Tropnikov E. M., Khazov A. F. *Sovremennyye issledovaniya iskopayemogo kostnogo detrita: paleontologiya, mineralogiya, geokhimiya* (Modern studies of fossil bone detritus: paleontology, mineralogy, geochemistry). Bulletin of the Institute of Geology, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016, No. 5, pp. 19–31.

15. Silaev V. I., Ponomarev D. V., Slepchenko S. M., Bondarev A. A., Kiseleva D. V., Smoleva I. V., Khazov A. F.

Mineralogo-geokhimicheskiye issledovaniya kostnogo detrita pleystotsenovykh mlekopitayushchikh, vlyuchaya drevneyshego v Severnoy Yevrazii sapiyensa (Mineralogical and geochemical studies of bone detritus of Pleistocene mammals, including the most ancient sapiens in Northern Eurasia). Bulletin of the Perm University, Geology, 2015, V. 4, No. 29, pp. 6–30.

16. Silaev V. I., Chaikovskiy I. I., Mityusheva T. P., Khazov A. F. *Sovremennyye karbonatnyye mineralizatsii na isparitel'nykh i sedimentatsionno-diageneticheskikh izotopno-geokhimicheskikh bar'yerakh* (Modern carbonate mineralizations on evaporation and sedimentation-diagenetic isotope-geochemical barriers). Syktyvkar, Geoprint, 2008, 68 p.

17. Silaev V. I., Shanina S. N., Smoleva I. V., Kiseleva D. V., Cherednichenko N. V., Khazov A. F., Tumanova E. A., Pavlov P. Yu. *Opyt ispol'zovaniya mineralogo-geokhimicheskikh svoystv kostnykh ostatkov dlya rekonstruktsii sredy obitaniya na paleoliticheskoy stoyanke Zaozer'ye (Sredniy Ural)* (Experience in using the mineralogical and geochemical properties of bone remains for the reconstruction of the habitat at the Paleolithic site Zaozerye (Middle Urals)). PAZHMI, 2019, No. 2, pp. 35–77.

18. Harevich V. M., Anoin A. A., Shalagina A. V., Pavlenok G. D., Taymagambetov Zh. K. *Pervichnoye rasshchepeniye v industrii nachal'nykh etapov verkhnego paleolita na stoyanke Ushbulak (Vostochnyy Kazakhstan)* (Primary splitting in the industry of the initial stages of the Upper Paleolithic at the Ushbulak site (East Kazakhstan)). Bulletin of the Irkutsk State University, 2018, V. 23, pp. 3–23.

19. Khubanova A. M., Khubanov V. B., Novoseltseva V. M., Sokolova N. B., Klementiev A. M., Posokhov V. F. *Osobennosti sostava izotopov ugleroda i azota v kollagene zubov Eguus ferus i Alces americanus iz arkheologicheskogo mestonakhozhdeniya Ust'-Keul' I (Severnoye Priangar'ye)* (Features of the composition of carbon and nitrogen isotopes in the collagen of the teeth of Eguus ferus and Alces americanus from the archaeological site of Ust'-Keul I (Northern Angara region)). Bulletin of the Irkutsk State University, 2017, V. 21, pp. 33–59.

20. Shunkov M. V., Taymagambetov Zh. K., Anoin A. A., Pavlenok K. K., Harevich V. M., Kozlikin M. B., Pavlenok G. D. *Novaya mnogosloynnaya verkhnepaleoliticheskaya stoyanka Ushbulak-1 v Vostochnom Kazakhstane* (New multilayered Upper Paleolithic site Ushbulak-1 in Eastern Kazakhstan). Problems of archeology, ethnography, anthropology of Siberia and adjacent territories. Novosibirsk, Institute of Archeology and Ethnography SB RAS, 2016, V. 22, pp. 203–207.

21. Anoin A. A., Pavlenok G. D., Kharevich V. M., Taimagambetov Z. K., Shalagina A. V., Gladyshev S. A., Ulyanov V. A., Duvanbekov R. S., Shunkov M. V. *Ushbulak — A New Stratified Upper Paleolithic Site in Northeastern Kazakhstan*. Archaeology, Ethnology and Anthropology of Eurasia, 2019, No. 4, pp. 16–29.

22. Hoffecker J. F., Wolf C. A. (Ed.). *The Early Upper Paleolithic: evidence from Europe and the Near East*. BAR International Series, 1988, V. 437, 277 p.

23. Gross H. *Einzeitaler und Gegenwart*. Ohringen, 1958, 9, pp. 9–13.

24. Herwartz D., Tutken T., Jochum K. P., Sander P. M. Rare earth elements systematics of fossil bone revealed by LA-ISP-MS analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, V. 103, pp. 161–183.

25. McLennan S. M. Rare earth element geochemistry and the «tetrad» effect. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 1994, V. 58, pp. 2025–2033

26. Paderzani S., Britton K., Aldeias V., Bourgon N., Fewlass H., Lauer T., McPherron S., Rezek Z., Sirakov N., Smith G.M.,



Spasov R., Tran N.-Han, Tsanova T., Hublin J.-J. Subarctic climate for the earliest Homo sapiens in Europe. *Science Advances*, 2021, V. 7, pp. 1–10.

27. Scheifler N. A., Merino M. L., Vitale P., Kaufman C., Messineo P. G., Alvares M. C. Isotopic Ecology in Modern and Holocene Populations of Pampas Deer (*Ozotoceras bezoarions*) from Eastern Central Argentina. Implications for Conservation Biology and Ecological Models of Huntergatherer Subsistence. *Environmental Archaeology. The Journal of Human Palaeoecology*, 2020, V. 25, No. 4.

28. Shunkov M., Anoin A., Taimagambetov Z., Pavlenok K., Kharevich V., Kozlikin M., Pablenok G. Ushbulak-1 site: new Initial Upper-Paleolithic evidence from Central Asia. *Antiquity*, 2017, V. 91, 360, Projekt Gallery, pp. 1–7.

29. Shunkov M. V., Anoin A. A., Pavlenok G. D., Kharevich V. M., Shalagina A. V., Zotkina L. V., Taimagambetov Zh. K.

Nouveau site Paléolithique supérieur ancien au nord de l'Asie Centrale (New Initial Upper Paleolithic site in northern Central Asia). *L'Anthropologie*. 2019, V. 123, pp. 438–451.

30. Silaev V. I., Ponomarev D. V., Kiseleva D. V., Smoleva I. V., Simakova Yu. S., Martirosyan O. V., Vasil'ev E. A., Khazov A. F., Tropnikov E. M. Mineralogical-Geochemical Characteristics of the Bone Detritus of Pleistocene Mammals as Source of Paleontological Information. *Paleontological Journal*, 2017, V. 13, No. 13, pp. 1395–1421.

31. Ulmann P. V., Voegelé K. K., Grandstaff D. E., Ash R. D., Zheng W., Schoeter E. R., Schweitzer M. H., Lacovara K. J. Molecular tests support the viability of rare earth elements as proxies for fossil biomolecular preservation. *Scientific reports*, 2020. DOI: 10.1038/s41598-020-72648-6

Поступила в редакцию / Received 23.03.2022