

Исследование карбонатов и молекулярной воды в бивне мамонта из раскопок верхнепалеолитической стоянки Юдиново

© В.М. Золотарев¹, Г.А. Хлопачев²

¹ Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 Санкт-Петербург, Россия

² Музей антропологии и этнографии им. Петра Великого (Кунсткамера) РАН, 199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: VM-Zolotarev@mail.ru

Поступила в редакцию 26.01.2021 г.

В окончательной редакции 26.01.2021 г.

Принята к публикации 09.02.2021 г.

Методами колебательной спектроскопии исследованы фрагменты бивня мамонта и поделок из этого материала, обнаруженные в ходе раскопок верхнепалеолитической стоянки Юдиново (окраина с. Юдиново, Погарский район, Брянская обл., Россия). На стоянке выявлено два одновременных культурных слоя, имеющих возраст 15 000–13 500 л.н. (нижний) и 12 500–12 000 л.н. (верхний). Изучено влияние условий захоронения на относительное содержание карбонатов А1, А2 и В и молекулярной воды в изученных образцах. Показано, что образцы из верхнего и нижнего культурных слоев стоянки соответствуют по классификации распределения карбонатов кристаллам апатита типа А–В СаР. Установлены факторы, влияющие на спектроскопические характеристики образцов, из которых основными следует считать литологические и влажностные характеристики вмещавших их отложений.

Ключевые слова: спектроскопия, верхний палеолит, Юдиновская стоянка, бивни мамонта, типы карбонатов и молекулярной воды, факторы, влияющие на концентрацию карбонатов.

DOI: 10.21883/OS.2021.06.50996.1925-21

В настоящее время слонобая кость — понятие, объединившее в себе такие виды сырья, как бивни мамонта, слона, носорога, нарвала, достаточно давно и успешно используется для определения возраста и территории происхождения поделок из этого материала в экспертно-музейной и трасолого-криминалистической работе. Для унификации и стандартизации методик анализа такого рода объектов при университете Иоганна Гутенберга (Майнц, Германия) в 2003 г. был организован Международный центр исследований слоновой кости (International Centre of Ivory Studies — INCENTIVS) [1]. В дальнейшем рабочей группой INCENTIVS вместе с Федеральным агентством по охране природы Германии (BfN) при содействии CITES (the Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora) были разработаны способы контроля возраста и места происхождения артефактов и современных изделий из слоновой кости. Эти методы основаны на использовании радиоактивных ^{14}C и стабильных ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ и $\delta^{34}\text{S}$) изотопов.

Использование радиоактивных изотопов позволяет на основе периода полураспада изотопа определять возраст, а применение стабильных изотопов обеспечивает определение географического места происхождения объекта [2]. Вместе с тем трудоемкость радиоизотопных методов вызвала потребность в разработке новых альтернативных экспрессных методов анализа, обзор которых дан в работах [1,3–6]. Среди этих методов весьма перспективными, судя по количеству публикаций

на эту тему, являются методы колебательной инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния [3–10]. Методы инфракрасной (ИК) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) наряду с методами радиоизотопного анализа [1,2,11] давно пытаются использовать при идентификации состава вещества и возраста биологических объектов [4,8,12–16]. Вопросы идентификации вещества артефактов успешно решаются методами колебательной спектроскопии [5–9, 17–18].

Однако с определением возраста образцов имеются сложности. Это связано с большим количеством факторов, влияющих на анализ времени захоронения объектов биологического происхождения методами ИК и КР-спектроскопии. Многофакторность задачи определения возраста объекта исследования снижает достоверность результатов, получаемых данными методами. Эта проблематика, связанная с использованием колебательной спектроскопии применительно к определению возраста археологических находок, активно обсуждается в периодической научной печати [7–9,19–23]. Факторами, влияющими на свойства исследуемых объектов, а следовательно, и на спектры ИК и КР, наряду с временем являются температурные условия, влажность, а также состав и кислотность почвы захоронения [3,4,8].

Перечисленные факторы сильно влияют на диагенезис кости, замещая компоненты скелета кости минеральными веществами, а также заполняя ими пустоты, образующиеся в результате удаления органической компоненты кости (фоссилизация). В процессе фоссилизации

структурные группы ОН биоапатита, основой которого является гидроксилapatит (НАр) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, замещаются ионами CO_3^{2-} , что приводит к увеличению концентрации карбоната в кости [4,8,16,24–28]. Катионы Са, а также ионы ОН и PO_4 в кристаллической решетке НАр могут быть замещены другими ионами. Например, при замещении ионов ОН ионами CO_3 и F такие минералы апатита обозначаются САр и FАр соответственно. Параллельно с процессом насыщения кости минералами (фоссилизация) идет убывание органической компоненты в кости [4,9,14,15,29]. Оба эти процесса используются для спектроскопического анализа временных характеристик исследуемых артефактов [8,12–16].

При анализе содержания карбонатов в кости принято выделять три типа ионов CO_3^{2-} : А1, где открытый карбонат-ион находится в положении группы ОН (биссектриса треугольника CO_3 параллельна *c*-оси кристалла), А2 (биссектриса треугольника CO_3 нормальна к *c*-оси кристалла) и тип В, где карбонат-ион замещает тетраэдр PO_4 . Валентные колебания $\nu_3(\text{CO}_3)$ этих типов карбонат-ионов в ИК спектре находятся в диапазоне $1570\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ [24,25]. Интенсивности ИК частот $\nu_1(\text{CO}_3)$, $\nu_2(\text{CO}_3)$ и $\nu_3(\text{CO}_3)$ используются для количественных оценок концентрации карбонат-ионов. Методология таких оценок опирается на использование отношений интенсивностей полос $\nu_1(\text{CO}_3)$, $\nu_2(\text{CO}_3)$ и полос $\nu_1(\text{PO}_4)$, $\nu_2(\text{PO}_4)$, $\nu_3(\text{PO}_4)$, $\nu_4(\text{PO}_4)$ фосфат-иона. Однако процессы фоссилизации, протекающие в ходе диагенезиса костных останков, существенно осложняют расчеты оценок концентрации карбонат ионов. В частности, это связано с тем, что по мере увеличения концентрации карбонат-ионов в образце обычно происходят процессы с образованием других минералов: CaCO_3 , $\alpha\text{-SiO}_2$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В результате характеристические частоты минералов кальцита и кварцита накладываются на близко расположенные частоты карбонат-ионов CO_3 и PO_4 , определяемые в костных фрагментах биоапатита (СНАр или А–В САр). Вопросы выбора экспериментальных спектроскопических методов исследования и разных способов расчета концентрации карбонат-ионов в костных останках в зависимости от времени их захоронения широко обсуждаются среди специалистов [16–22,25–30].

Помехой для таких оценок при использовании методов колебательной спектроскопии являются процессы фоссилизации [3,4,7,31], однако поскольку процесс насыщения объекта минералами из окружающей среды происходит со стороны поверхности объекта, то эти процессы удается частично минимизировать, изучая свойства объекта в его глубине [3,19,31]. Следует отметить, что использование концентрации карбонатов для оценок возраста артефактов выполняется обычно вне контекста с содержанием молекулярной воды в образце. Для этого имеются свои причины, главная из которых заключается в трудности разделения воды, находящейся в капиллярах (дентиновые трубочки), и молекулярной воды, входящей в состав кристаллов биоапатита. Дентиновые трубочки

для бивней мамонта имеют диаметр $5\text{ }\mu\text{m}$ и их центры расположены на расстоянии $10\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$ друг от друга. Трубочки состоят из биокарбоната апатита СНАр в окружении коллагена и обеспечивают транспорт ионов в процессе генезиса зуба. Формирование коронки зуба обеспечивается за счет изменения количества трубочек на единицу площади в центре бугорков [32]. Росту бугорков соответствует увеличение удельной плотности трубочек в данной локальной зоне коронки зуба. Процесс роста зуба включает генезис самих трубочек, который протекает вследствие диффузии ионов и молекулярной воды по *c*-каналам нанокристаллов биоапатита. Эти *c*-каналы имеют размер $\text{O}3.44\text{ \AA}$ и расположены на расстоянии 9.34 \AA друг от друга [19]. В процессе длительного захоронения кости происходит замещение ионов ОН и PO_4 в структуре СНАр ионами CO_3^{2-} , которые в силу различия ориентации и местоположения в кристаллической решетке СНАр должны по-разному взаимодействовать с молекулами воды, находящимися в *c*-каналах. Считается, что молекулы структурной воды регулируют ионный обмен и диффузию небольших ионов внутри *c*-каналов [25,33].

Цель настоящей работы заключается в анализе факторов, влияющих на свойства колебательных спектров карбонат-ионов и молекулярной воды в бивнях мамонта и изделиях из этого материала, в большом количестве происходящих из археологических раскопок стоянок средней и поздней поры верхнего палеолита центра Русской равнины [34].

Аппаратура

Инфракрасные спектры пропускания образцов апатитов в диапазоне $7000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ были получены на ИК фурье-спектрометре TENSOR 27 фирмы Bruker в режиме зеркального отражения с приставкой A517 с углом 30° .

Спектры DRIFT (diffuse reflectance infrared Fourier transform) в традиционном режиме были получены с приставкой Ease Diff фирмы Pike. Для получения спектра тонкий слой соскабливался с поверхности образца (масса $\approx 1\text{--}3\text{ mg}$) и измельчался в мельнице вместе с иммерсионным порошком KBr (масса $\approx 100\text{ mg}$). Для исследования свойств объема поверхностный слой удалялся, после чего бралась проба образца.

Спектры диффузного отражения DRIFT в ряде случаев использовались в режиме *in situ*. Поскольку образцы были не плоские и имели шероховатую поверхность, измеряемый поток излучения, который попадал в рабочий телесный угол ИК спектрометра, был очень мал вследствие рассеяния и составлял менее 0.1% от общего потока. Для компенсации этих потерь с целью улучшения отношения сигнал/шум число сканов составляло 1000 при апертурной диафрагме 6 mm и разрешении 4 cm^{-1} . Такой прием позволял получать *in situ* приемлемые по

качеству спектры от объектов различной формы и состояния поверхности, не прибегая к разрушению образца, что обеспечило возможность исследования выпуклых и вогнутых поверхностей с радиусом кривизны более 1 см. К спектрам, полученным при таком способе измерения, возможно применение соотношений Кубелки–Мунка (К–М) и/или Крамерса–Кронига (К–К). Естественно, что при этом рельеф поверхности объекта и форма полос в спектрах должны отвечать соответствующим критериям [10].

Для абсорбционного метода смесь образца в виде порошка прессовалась с порошком КВг в виде таблетки диаметром 6 мм под вакуумом на прессе фирмы Zeiss, а для метода DRIFT исследуемая смесь использовалась непосредственно в виде порошка. Графики представлены в виде оптической плотности $A(\nu)$, где $A = Kl$, $K = 4\pi\kappa\nu$ — бугеровский коэффициент поглощения, l — толщина поглощающего слоя, κ — показатель поглощения, $\nu = 1/\lambda$ — волновое число, λ — длина волны. Спектры обрабатывались с помощью программы OPUS 7.5: DRIFT — методом К–М, а $R(\nu)$ — методом К–К и трансформировались в данные $A(\nu)$.

Спектры КР в диапазоне $4500\text{--}45\text{ см}^{-1}$ с разрешением 3 см^{-1} измерялись с помощью дисперсионного КР-микроскопа SENTERRA фирмы Bruker, снабженного конфокальным оптическим микроскопом Olympus BX-51 и объективами с разным увеличением. Возбуждение спектра КР осуществлялось на длине волны 532 нм с помощью неодимового лазера (вторая гармоника YAG:Nd-лазера), который имел на выходе мощность возбуждающего излучения $\approx 20\text{ мВт}$. Позиционирование возбуждающего сигнала лазерного пучка на исследуемом участке образца осуществлялось визуально. Спектры КР монокристаллов СаР получены из базы данных [35].

Объекты и фаунистические условия их формирования

Объектами исследования являлись находки, сделанные при изучении крупной многослойной верхнепалеолитической стоянки Юдиново, находящейся на правом берегу р. Судости (окраина с. Юдиново, Погарский район, Брянская обл., Россия). Находки происходят из двух разновременных культурных слоев, имеющих возраст 15 000–13 500 л.н. (нижний) и 12 500–12 000 л.н. (верхний) [36].

Верхний культурный слой Юдиновской стоянки характеризуется относительно небольшой мощностью — всего 10–15 см. В центральной и северной частях раскопа, выполненных в периоды 2007–2008, 2012–2014 гг., верхний культурный слой расслаивался на подгоризонты — опесчаненный, зольный, глеевый и гумусированный, что говорит о том, что его формирование не было связано с переотложением материала из основного нижнего культурного слоя [36]. Костяные предметы (фаунистические остатки и поделки) из верхнего слоя

имели худшую сохранность, нежели кости из нижнего слоя. Результаты палинологического исследования показали, что отложение культурных остатков верхнего культурного слоя происходило в период, когда наблюдалась небольшая аридизация климата, отмечалось исчезновение древесной растительности, осушение прибрежных территорий и образование открытых пространств, которые зарастали травянистым покровом.

Нижний (основной) культурный слой залегал на глубине 2.20–2.50, 2.45–2.60, 2.60–2.95 м от современной дневной поверхности в толще лессовидной супеси, в которой выделены три горизонта — коричневатобурой (а), буровато-серой (с выраженным горизонтом темно-серой зольной массы) (b) и коричневатобурой супеси (с) [36]. В целом пачка культурных отложений нижнего культурного слоя имела мощность от 10 до 45 см и содержала очень большое количество костных остатков, кремневых и костяных изделий. Нижний слой характеризовался наличием пятен охры, значительным количеством костного угля, который придавал ему темную золистую окраску, а также наличием серии хозяйственно-жилых конструкций из костей мамонта. Нижнему культурному слою Юдиновской стоянки соответствуют климатические условия, когда при широком распространении открытых ландшафтов существует частичная облесенность окружающей территории. В этот период происходит осушение территории и образование почвенного покрова, на котором произрастали в основном кустарники. На некотором отдалении, вероятно, произрастали и хвойные породы деревьев. Распространяются рудеральные виды, связанные с появлением человека.

Стоянки верхнего и нижнего культурных слоев относятся к разным временам, но имеют схожие каменные индустрии. Отличительной чертой их костяных индустрий является широкое использование бивня мамонта для изготовления разнообразных землекопных орудий труда, охотничьего оружия, украшений и предметов искусства [34,36]. Многочисленность и разнообразие бивневых изделий Юдиновской стоянки, их хорошая сохранность и приуроченность к разным хронологическим уровням обитания и объектам древнего поселения человека создают хорошую основу для применения методов колебательной спектроскопии при решении вопросов, связанных с оценкой длительности существования Юдиновской стоянки и относительной хронологии существования открытых на ее площади жилых и хозяйственных объектов. Характеристики предметов, отобранных в качестве образцов для спектроскопического анализа (рис. 1), представлены в табл. 1, где приведены геологический и археологический контексты их обнаружения [10,36].

Большая часть, отобранных для исследования образцов (первая группа) найдена на древней „дневной“

Таблица 1. Таксонометрические характеристики фрагментов бивней мамонта из палеолитической стоянки Юдиново и Восточной Сибири (Якутия)

№ п/п	Категория	Шифр полевой*/музейный	Цвет образца	Тип отложений	Археологический контекст	Примечание
1	2	3	4	5	6	7
Стоянка Юдиново, верхний культурный слой (12 500–12 000 л.н.) с. Юдиново, Погарский район, Брянская обл., Россия						
1	Поделка со сквозным отверстием	2011 — Г-62*	Светло-желтый	Лессовидная супесь	Межжилищное пространство	В 9 м к югу от жилища № 4
2	Обломок бивня мамонта	Ю-2011 — Д-63	Серо-желтый	Лессовидная супесь	Межжилищное пространство	
3	Обломок бивня мамонта	Ю-2011 — Д-60	Серо-желтый	Лессовидная супесь	Межжилищное пространство	
4	Обломок бивня мамонта	Ю-2011 — Ж-62	Серо-желтый	Лессовидная супесь	Межжилищное пространство	
5	Обломок бивня мамонта	Ю-87 — В-1**	Темно-серый	Лессовидная супесь	Межжилищное пространство	
6	Обломок бивня мамонта	Ю-87 — Д-54**	Серый — S поверхность, светло-желтый — S ₁ поверхность	Лессовидная супесь	Межжилищное пространство	В 9 м к югу от жилища № 4
7	Обломок бивня мамонта	Ю-90 З-Ч**	Серо-желтый	Лессовидная супесь	Межжилищное пространство	К югу от жилища № 3
8	Обломок бивня мамонта	Ю-87 — Д-Л**	Серый-коричневый — S поверхность, светло-желтый — S ₁ поверхность	Лессовидная супесь	Межжилищное пространство	К югу от жилища № 3
Стоянка Юдиново, нижний культурный слой (15 000–13 500 л.н.) с. Юдиново, Погарский район, Брянская обл., Россия						
9	Фрагмент массивного наконечника с орнаментом	Ю-93–К-49/МАЭ РАН 7317-1719*	Светло-коричневый	Лессовидный суглинок	Северный край жилища № 3	Под выкладкой из костей мамонта, рядом с ямой-хранилищем на кв. И-50
10	Обломок наконечника с орнаментом	Ю-83–И-56/МАЭ РАН 7317-1719*	Серый	Лессовидный суглинок	Участок внутри жилища № 4	Рядом с выкладкой из костей мамонта
11	Массивная поделка с двусторонним отверстием	Ю-85–З-55-56/МАЭ РАН 7317-1702*	Светло-коричневый	Лессовидный суглинок	Участок внутри жилища № 4	На участке зафиксированы вертикальные смещения
12	Кусок расколотого бивня	Ю-2007 Е-64	Светло-желтый — S поверхность, темно-коричневый — S ₁ поверхность	Лессовидный суглинок	Прибортовая часть обширной ямы-западины	
13	Кусок расколотого бивня	Ю-2007 Е-65	темно-коричневый	Лессовидный суглинок	Прибортовая часть обширной ямы-западины	Слой с золотистой массой

Таблица 1 (продолжение).

1	2	3	4	5	6	7
14	Кусок расколотого бивня	Ю-2007 Д-63	темно-серый	Лессовидный суглинок	Участок „зольника“ за пределами обширной ямы-западины	
15	Кусок расколотого бивня	Ю-2007–К-65	Серый — S поверхность, светло-желтый — S ₁ поверхность	Лессовидный суглинок	Яма с костями мамонта	К западу от жилища № 4

Регион бассейна р. Индигирки (13 000 л.н.)
Восточная Сибирь, Россия

16	Фрагмент бивня	М-2010 И-1	Поверхности темно-серого и темно коричневого цвета. В объеме окраска белая или светло-желтая	Почва щебнисто-песчаная, кислотность близка к нулевой. Зона мерзлоты до 500 m	Крутой обрыв речного берега	
17	Фрагмент бивня	М-2010 И-2	Поверхности темно-серого и темно коричневого цвета. В объеме окраска белая или светло-желтая	Почва песчаная, кислотность близка к нулевой.	Песчаная береговая отмель	
18	Фрагмент бивня	М-2010 И-3	Поверхности темно-серого и темно коричневого цвета. В объеме окраска белая или светло-желтая	Почва щебнисто-песчаная, кислотность близка к нулевой. Зона мерзлоты до 500 m	Крутой обрыв речного берега	
19	Фрагмент бивня	М-2010 И-4	Поверхности темно-серого и темно коричневого цвета. В объеме окраска белая или светло-желтая	Почва щебнисто-песчаная, кислотность близка к нулевой. Зона мерзлоты до 500 m	Крутой обрыв речного берега	
20	Фрагмент бивня	М-2010 И-5	Поверхности темно-серого и темно коричневого цвета. В объеме окраска белая или светло-желтая	Почва щебнисто-песчаная, кислотность близка к нулевой. Зона мерзлоты до 500 m	Крутой обрыв речного берега	

Примечание. * В полевом шифре: Ю — Юдиново, далее — год раскопок обнаружения, последующие буквы и цифры — обозначение квадрата на археологическом раскопе. М — Магадан, И — Индигирка. ** Образцы, отнесение которых к культурному слою вызывает сомнение.

поверхности стоянки и представляла изогнутые расщепившиеся по конусам роста куски бивня мамонта. Вторая группа образцов найдена внутри конструкций из черепов и костей мамонтов (жилищ) — № 3 и 4. Третья группа образцов происходит из крупных „хозяйственных“ ям разного назначения. Для сравнения анализировались также пластинки от распила мамонтовых бивней (используемые для реставрационных работ), полученных из Восточной Сибири, бассейн реки Индигирки, Якутия. Эти образцы сравнения находились в очень хорошем состоянии и при визуальном осмотре имели беловатый или светло-желтый кремовый оттенок,

что является признаком хорошей сохранности объекта [1,2,13].

Методы исследования

Основным методом исследования служила ИК спектроскопия отражения, что позволяло изучить влияние формы поверхности объекта. Наиболее показательное влияние выбора метода исследования, а также формы образца на ИК спектры выпуклой и вогнутой поверхностей (S, S₁) и объема (V) образца (рис. 2). На рисунке сопоставлены два способа ИК исследова-



Рис. 1. Фотоснимки артефактов и фрагментов бивня мамонта из палеолитической стоянки Юдиново (Ю). Образцы из Восточной Сибири, Якутия (М). Большая часть образцов показана с выпуклой стороны *S*. Образец М-2010 И-1 в форме параллелепипеда (светло-желтого цвета) вырезался из массивного куска бивня хорошей сохранности, полировался и использовался в качестве образца сравнения. Внизу показана масштабная линейка, квадрат равен 1 см.

ния: метод отражения (кривые 1–3) и абсорбционный метод КВг (кривая 4). Из сравнения кривых 1 и 4 следует, что при использовании метода КВг в результате измельчения частиц в процессе подготовки образца происходит нарушение кристаллической решетки НАр. В результате образуются новые ИК полосы, которые характерны для поверхности, но не для объема образца. Инфракрасный спектр объема (кривая 1) типичен для фрагментов мамонтовой кости хорошей сохранности. Присутствуют полосы органической компоненты Амид I (1655 см^{-1}), Амид II (1551 см^{-1}), полосы минеральной компоненты — группы PO_4 , входящей в структуру НАр (плечо 1100 см^{-1} — симметричное валентное колебание ν_1 , 1050 см^{-1} — антисимметричное валентное колебание ν_3 , 604 см^{-1} — внеплоскостное деформационное колебание ν_2 , 568 см^{-1} — плоскостное деформационное колебание ν_4). Инфракрасные спектры поверхности образца (кривые 2, 3) сильно отличаются от спектров объема (кривая 1), что обусловлено снятием вырождения с колебания ν_3 и его расщеплением на три полосы, смещением полос ν_2 , ν_4 и перераспределени-

ем интенсивности между этими полосами. Появление дополнительных полос 1240 и 1176 см^{-1} обусловлено образованием групп $\text{P}=\text{O}$, что связано с нарушением структуры НАр [37]. Взаимодействие групп $\text{P}=\text{O}$ с атмосферной водой приводит к образованию на поверхности образца группировок $\text{O}=\text{P}-\text{OH}$ (полоса 1704 см^{-1}) [37], интенсивность этой полосы хорошо коррелирует с интенсивностью полос группы $\text{P}=\text{O}$ (1240 и 1176 см^{-1}). Также в спектрах поверхности присутствуют широкие полосы 2800 и 2340 см^{-1} , характерные для группы $\text{O}=\text{P}-\text{OH}$. Наличие на поверхности гидроксила OH наглядно проявляется в области валентных колебаний этой группы (кривые 2, 3) — появляются новые полосы 3525 , 3480 , 3448 , 3386 , 3285 см^{-1} , которые отсутствуют в спектре (кривая 1) объема. Большое количество полос в этой области спектра свидетельствует о многообразии состояний группы OH на поверхности образца. Деформационные колебания гидроксила OH проявляются в виде полосы $\delta\ 904\text{ см}^{-1}$. Интенсивность этой полосы хорошо коррелирует с интенсивностью полос у 1704 см^{-1} и в области $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$. Появление

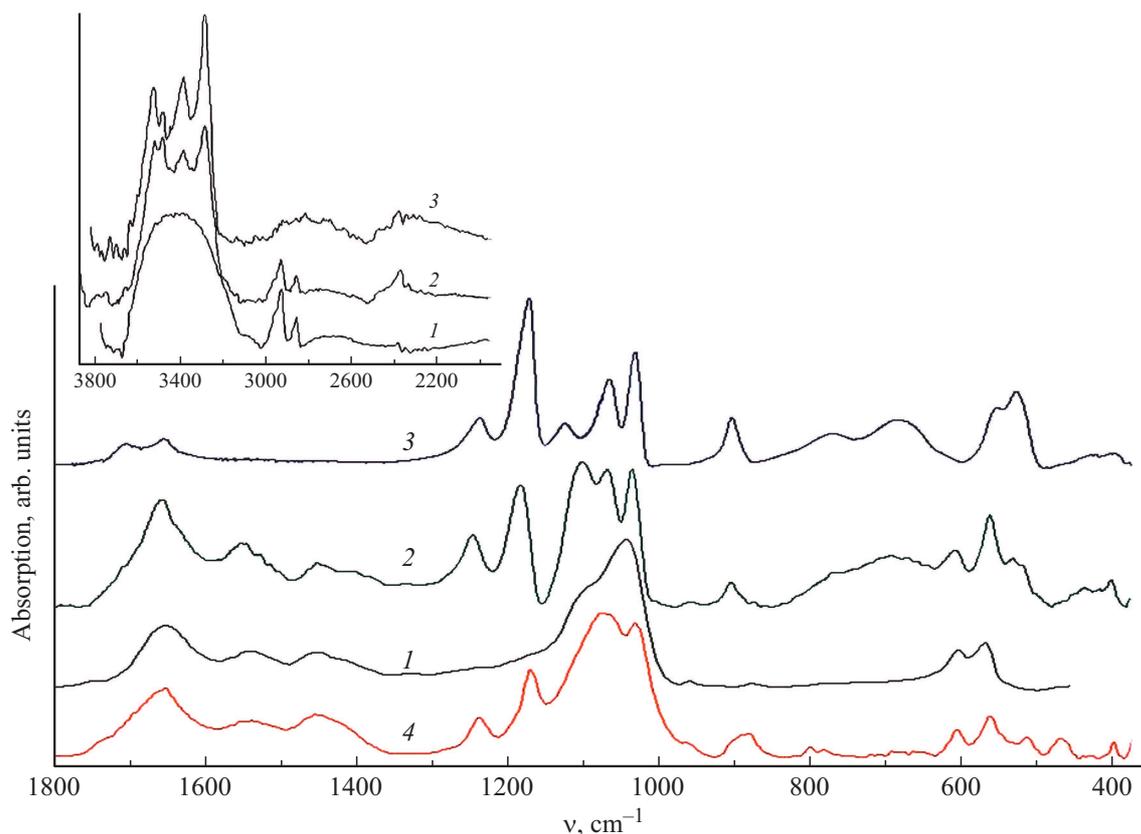


Рис. 2. Инфракрасные спектры в диапазоне $2000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ фрагмента М-2010 И-1 бивня мамонта из Восточной Сибири (Якутия): 1 — спектры внутреннего объема образца (V, полированный образец); 2, 3 — спектры выпуклой (S) и вогнутой (S_1) поверхностей фрагмента соответственно; спектры 1–3 получены методом отражения *in situ*, обработка по соотношению Крамерса-Кронига; 4 — спектры внутреннего объема образца (V), метод КВг, образец получен в виде порошка высверливанием из толщи фрагмента.

полос в области $780\text{--}690\text{ см}^{-1}$ (кривые 2, 3) в спектре поверхности образца связано с образованием мостиковых связей P–O–P [38].

Следует отметить, что предварительный визуальный осмотр поверхности позволяет выявить неоднородность ее строения. Исследование с помощью оптической микроскопии фрагментов бивней мамонта (образец Ю-2011 Ж-62) из верхнего слоя Юдиновской стоянки позволяет обнаружить на поверхности белые кристаллические образования со средними размерами $15\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$. Присутствие полос 1063 и 713 см^{-1} в спектре КР этих образований (рис. 3, кривая 1) позволяют отнести их к минералу кальциту — полосы $\nu_1(\text{CO}_3)$ и $\nu_4(\text{CO}_3)$. Интенсивные трансляционные моды T , относящиеся к кристаллической решетке кальцита в поверхностных новообразованиях, указывают на высокую структурную упорядоченность решетки. Удаление поверхностного слоя путем шлифовки образца сильно ослабляет полосы карбонат-иона и приводит к появлению в спектре полос иона PO_4 (рис. 3, кривая 2), которые отсутствовали в спектре исходной поверхности (кривая 1). Кальцит в небольшом количестве имеется в объеме образца, но основная полоса $\nu_1(\text{CO}_3)$ в спектре КР мало интенсивна, сильно уширена и смещена в низкочастотную сторону.

Сравнивая спектры КР образца Ю-2011 Ж-62 (рис. 3, кривая 2) со спектрами монокристаллов типа САР (кривые 4, 5), можно отметить сильное уширение полос для частот ионов CO_3 и PO_4 . Это свидетельствует о малых размерах кристаллитов САР в образце и низкой упорядоченности структуры кристаллитов. Рентгеноструктурные исследования подтверждают эти заключения (рис. 4). Из рис. 4, *b* видно, что рефлексы рентгено-дифрактограммы Ю-2007 Е-64 сильно уширены и имеют низкое разрешение по сравнению с рефлексами рис. 4, *a*, полученными для относительно крупных монокристаллов САР. Это указывает на малые размеры областей когерентного рассеяния кристаллитов, отвечающих за свойства объема образца Ю-2007 Е-64. Например, средний размер кристаллитов в костях динозавров (период $150\text{--}65$ миллионов л.н.) по данным рентгено-дифрактометрии варьировал от 183 до 2100 \AA и не коррелировал с возрастом их захоронения [4]. Отмечается, что процесс рекристаллизации кристаллитов в изученных образцах зависит преимущественно от геологических факторов.

Приведенные результаты показывают на важную роль подготовки образцов и выбор метода их исследования, включая математическую обработку результатов. В част-

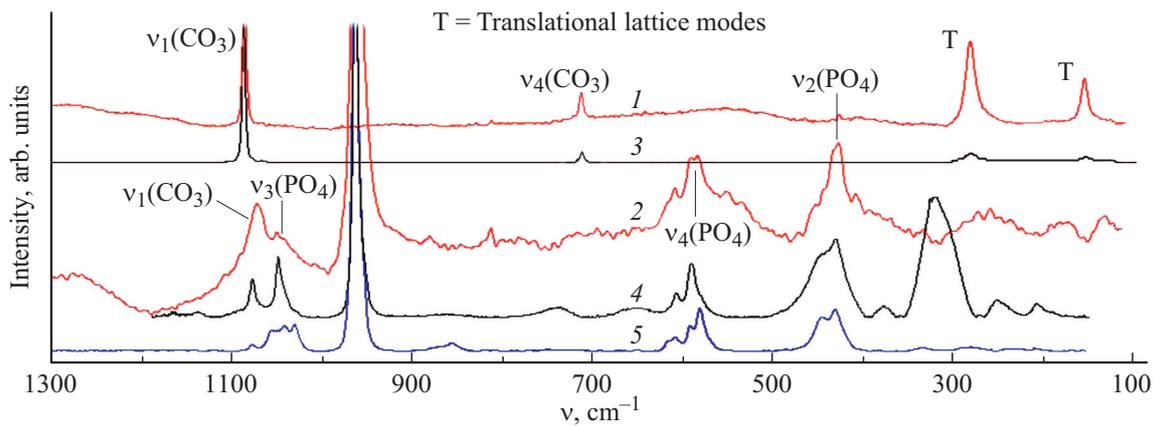


Рис. 3. Спектры КР фрагмента Ю-2011 Ж-62 бивня мамонта из палеолитической стоянки Юдиново (верхний слой) в сопоставлении со спектрами минералов кальцита и НАр: 1 — спектр закристаллизованного участка (размер $15\ \mu\text{m}$) фрагмента бивня белого цвета, 2 — спектр после шлифовки этого участка, 3 — спектр кальцита [35], 4 — спектр НАр R 0160180 [35], 5 — спектр НАр R 130713 [35].

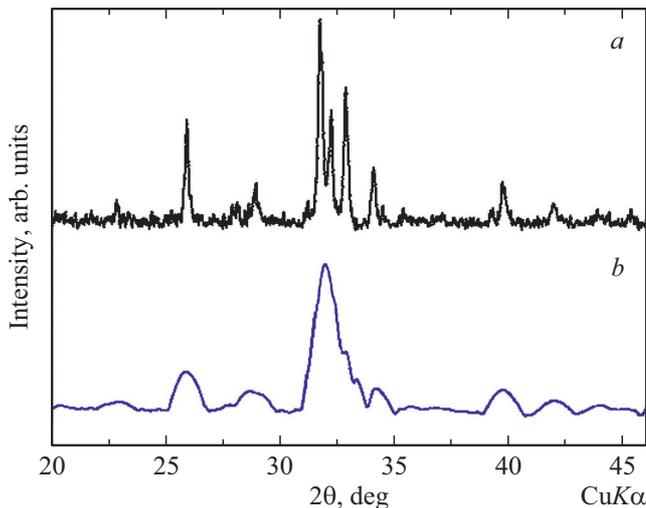


Рис. 4. Профиль рентгено-дифрактограммы: *a* — минерал САр R 050512 [35], *b* — фрагмент Ю-2007 E-64 бивня мамонта.

ности, когда приходится использовать технику получения спектров отражения *in situ*, следует уделять внимание форме полос отражения, которая при небольшой толщине поверхностного слоя с измененными свойствами будет зависеть не только от собственных спектроскопических параметров полос, но также и от длины волны сканирования спектра [10]. В связи с этим сопоставление данных, полученных с использованием разных методов, требует учета особенностей этих методов и условий подготовки образцов.

Обсуждение результатов

Из анализа спектров образцов для верхнего и нижнего культурных горизонтов стоянки Юдиново (рис. 5,6) можно заметить большие различия в частотах и интен-

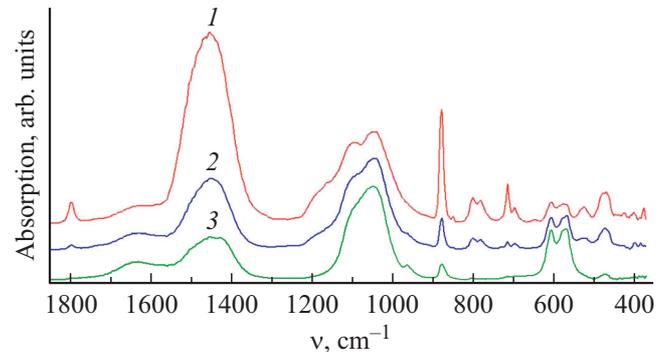


Рис. 5. Инфракрасные спектры поглощения в диапазоне $1800\text{--}400\ \text{cm}^{-1}$ фрагментов бивней мамонтов из палеолитической стоянки Юдиново (верхний слой), метод DRIFT с КВг: 1 — Ю-2011 Ж-62 (S_1), 2 — Ю-2011 Ж-62 (S), 3 — Ю-2011 Ж-62 (V , образец шлифован).

сивностях полос в спектрах для поверхностей S , S_1 и объема V образца. Природа этих различий связана с активной фоссиллизацией образцов, которые находилась в контакте с влажной средой (почва), отличающейся разными свойствами (например, составом минералов и значениями pH) [10,36]. Из спектров, приведенных на рис. 5,6 (кривые 1), следует, что процесс фоссиллизации связан с образованием CaCO_3 , $\alpha\text{-SiO}_2$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Этим соединениям соответствуют полосы с частотами: (1440 , 875 , $712\ \text{cm}^{-1}$) CaCO_3 , (1102 , 800 , 780 , 693 , $503\ \text{cm}^{-1}$) $\alpha\text{-SiO}_2$ и (575 , 530 , 485 , $385\ \text{cm}^{-1}$) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В спектре образца Ю-2011 Ж-62 (рис. 5, кривая 1) эти изменения хорошо заметны, причем обращает внимание широкая интенсивная полоса $\nu \sim 1455\ \text{cm}^{-1}$, которая относится к карбонатам типов А и В [13,24,25]. Отсутствие деталей в форме контура полосы $\sim 1455\ \text{cm}^{-1}$ у ряда образцов обусловлено высокой структурной дефектностью кристаллитов НАр, определяющих минеральную

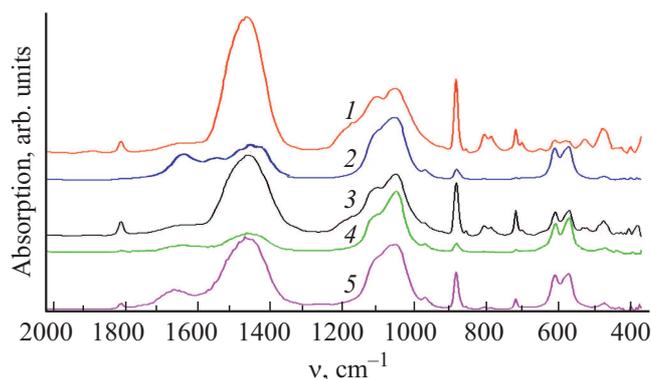


Рис. 6. Инфракрасные спектры поглощения в диапазоне $1800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ фрагментов бивней мамонтов из палеолитической стоянки Юдиново (нижний слой), метод DRIFT с КВг: 1 — Ю-2007 Е-64 (S_1), 2 — Ю-2007 Е-64 (S), 3 — Ю-2007 Д-63 (S), 4 — Ю-2007 Д-63 (V , образец шлифован), 5 — Ю-2007 К-65 (V , образец шлифован).

основу образца. В частности, эти дефекты связаны с внедрением ионов CO_3 , которые замещают ионы OH и PO_4 в решетке HAp , образуя карбонаты типов А и В, а также нанокристаллы кальцита CaCO_3 . Структурные группировки SiO_2 и Fe_2O_3 , присутствовавшие во влажной почве, окружающей образец, внедряются в кристаллическую решетку HAp с последующим образованием нанокристаллитов $\alpha\text{-SiO}_2$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Группировки SiO_2 замещают ионы PO_4 в кристаллической решетке HAp , приводя к сильной деформации структуры HAp , как видно из рентгено-дифрактограммы (рис. 4, *b*). Эти процессы приводят к разрушению кристаллической решетки HAp , что наглядно проявляется в спектрах образцов для одновременных слоев верхнепалеолитической стоянки Юдиново (рис. 5, 6).

Содержание карбонатов и молекулярной воды в образцах, как следует из сравнения спектров рис. 5 и 6 (пары кривых 1, 2 и 3, 4), коррелирует с концентрацией дефектов структуры конкретного образца. Это следует из рассмотрения деформированной формы контура полосы $\nu_3 = 1050\text{ cm}^{-1}$ тетраэдра PO_4 и наличия дублета $800\text{--}780\text{ cm}^{-1}$, относящегося к тетраэдру SiO_2 , который замещает ион PO_4 в решетке HAp . Более подробно свойства карбонатов типа А1, А2 и В для образцов из верхнего и нижнего слоя стоянки Юдиново представлены на рис. 7. Из анализа рис. 7, *a* (верхний слой) следует, что на поверхности образцов Ю-2011 Д-63 и Ю-2011 Ж-62 молекулярной воды содержится больше, чем в объеме образца. Относительное содержание групп А2 на поверхности и в объеме образца Ю-2011 Ж-62 меньше в сравнении с группами А1 и В (табл. 2). Однако сохраняется относительное пропорциональное содержание групп А1, А2 и В для поверхности и объема образца.

Из анализа рис. 7, *b* (нижний слой) следует, что у образцов Ю-2007 Е-64 (кривая 1) и Ю-2007 К-65

(кривая 5) в результате диагенезиса на поверхности образовались группировки O=P-OH (полоса 1704 cm^{-1}), а у Ю-2007 К-65 имеются дополнительно группировки P=O (полоса 1240 cm^{-1}). Причем в образце Ю-2007 К-65 (кривая 5) практически отсутствуют группировки типа А1, А2, В и молекулярная вода. Для Ю-2007 Д-63 (кривые 3, 4) характерно высокое относительное содержание групп А2 в сравнении с группами А1 и В. Различия в свойствах групп А1, А2 и В должны проявляться в свойствах молекул воды, находящихся в *c*-каналах CHA и образующих водородную связь с ионом CO_3^{2-} . Эти аргументы положены в основу для разделения полосы деформационных колебаний $\delta = 1640\text{ cm}^{-1}$ на три компоненты с лоренцевыми контурами (рис. 8, табл. 3).

Используя математический аппарат разложения сложного контура на составляющие, получили характеристики колебательных частот карбонат-ионов А1, А2 и В и молекулярной воды. Результаты разложения для типичных образцов фрагментов бивня мамонта для верхнего и нижнего уровней стоянки Юдиново даны в табл. 3 в сравнении с образцами монокристаллов типа А–В CHA , совпадающих по химическому составу [24]. Из табл. 3 видно, что частоты полос карбонатов А1, А2 и В, а также полосы δ молекулярной воды в отличие от их интенсивностей сохраняются для разных групп образцов. Количественные оценки содержания карбонатов А1, А2 и В в образцах в сопоставлении с соответствующими данными для синтетических монокристаллов А–В CHA различной стехиометрии [24] даны в табл. 2. Из ее рассмотрения можно заметить, что для поверхности и объема образцов Ю-2011 Д-63 и Ю-2007 Е-64 из верхнего и нижнего уровней стоянки наблюдается заметное различие величин W/A . Причем параметр W/A наибольший для образца из нижнего слоя, что связано с низким уровнем замещения ионом CO_3 группы PO_4 в нижнем слое по сравнению с верхним слоем. Малое значение параметра W/A фрагмента Ю-2011 Д-63 из верхнего слоя указывает на низкую кристалличность этого образца [25]. Для образцов Ю-2011 Д-63 и Ю-2007 Е-64 стратиграфические характеристики почвы отличались существенно: Ю-2011 Д-63 находился в лессовидной супеси, а Ю-2007 Е-64 в лессовидном суглинке, который способен лучше удерживать воду.

Относительное содержание молекулярной воды W для поверхности обычно выше, чем для объема образцов (табл. 2). При этом соотношение $\frac{W}{\sum A+B}$ содержания молекулярной воды W и совокупного содержания карбонат-ионов $\sum A+B$ для поверхности и объема образца сильно отличается для разных слоев стоянки. Для верхнего слоя это соотношение примерно одинаково, тогда как для нижнего слоя стоянки Юдиново величина $\frac{W}{\sum A+B}$ для поверхности существенно выше, чем для объема образца. Можно предположить, что особенность распределения молекулярной воды на поверхности и в объеме образца связана с его кристалличностью, которая оказывается более совершенной для нижнего

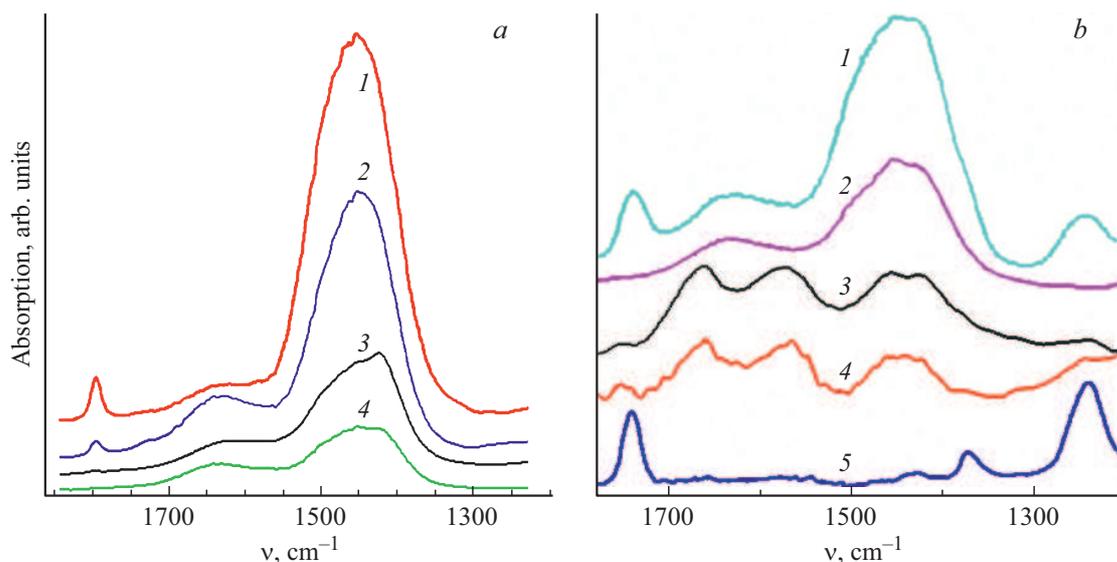


Рис. 7. Инфракрасные спектры фрагментов бивней мамонтов из палеолитической стоянки Юдиново в окрестности асимметричных валентных колебаний ν_3 ионов карбоната и деформационных колебаний δ молекулярной воды. Спектры образцов для сопоставления свойств поверхностей S и S_1 нормированы по интенсивности полосы 1050 cm^{-1} : *a* — (верхний слой), метод DRIFT: 1 — Ю-2011 Ж-62 (S_1), 2 — Ю-2011 Д-63 (S), 3 — Ю-2011 Д-63 (V), 4 — Ю-2011 Ж-62 (V); *b* — (нижний слой), метод DRIFT: 1 — Ю-2007 Е-64 (S_1), 2 — Ю-2007 Е-64 (S), 3 — Ю-2007 Д-63 (S), 4 — Ю-2007 Д-63 (V , шлифованное ребро), 5 — Ю-2007 К-65 (V , шлифованное ребро).

Таблица 2. Лоренцевы компоненты спектров монокристаллов типа А–В СаР и фрагментов бивней мамонта из верхнего и нижнего слоев палеолитической стоянки. Юдиново

Полоса	Лоренцевы компоненты спектров монокристаллов типа А–В СаР [24]						Лоренцевы компоненты спектров фрагментов бивней мамонта											
	PC18			PC55			Верхний слой			Нижний слой								
	Положение (cm^{-1}), ширина (cm^{-1}), площадь (arb.units)	Положение (cm^{-1}), ширина (cm^{-1}), площадь (arb.units)	Положение (cm^{-1}), ширина (cm^{-1}), площадь (arb.units)	Положение (cm^{-1}), ширина (cm^{-1}), площадь (arb.units)	Положение (cm^{-1}), ширина (cm^{-1}), площадь (arb.units)	Положение (cm^{-1}), ширина (cm^{-1}), площадь (arb.units)	Положение (cm^{-1}), ширина (cm^{-1}), площадь (arb.units)	Положение (cm^{-1}), ширина (cm^{-1}), площадь (arb.units)	Положение (cm^{-1}), ширина (cm^{-1}), площадь (arb.units)	Положение (cm^{-1}), ширина (cm^{-1}), площадь (arb.units)	Положение (cm^{-1}), ширина (cm^{-1}), площадь (arb.units)							
Тип А1 дублет	1451	30	11.1	1449	32	7.3	1446	45	3.3	1451	45	4.3	1452	33	6.3	1458	54	15.2
	1540	34	7.5	1540	30	7.5	1510	30	1.0	1526	30	0.5	1545	42	60	1543	53	2.5
Тип А2 дублет	1506	25	4.7	1507	28	4.6	1492	30	1.1	1502	36	2.0	1513	62	6.2	1510	43	4.4
	1571	25	4.0	1569	32	6.2	1537	45	1.0	1554	46	1.8	1574	45	5.3	1580	44	1.2
Тип В дублет	1416	32	9.1	1408	32	6.7	1422	32	1.6	1424	35	2.6	1422	44	7.2	1428	43	9.1
	1475	32	9.6	1474	30	6.3	1473	35	1.6	1477	38	1.0	1473	42	5.1	1488	53	9.0
Кальцит	1413	50	12.8	1499	56	8.9	1407	36	2.1	1403	35	2.4	1403	42	6.2	1402	44	6.8
Вода	X = 1590			—/—/—			1598	66	1.3	1605	66	2.2	1634	42	4.2	1616	44	8.1
	Y = 1599						1635	60	1.3	1645	60	2.4	1654	52	3.8	1646	50	6.2
							1672	49	0.5	1685	50	0.7	1676	52	1.9	1680	45	3.7

Примечание. Спектры для Ю-2007 Е-64 с гладкой поверхностью были получены в режиме *in situ* и обработаны методом Крамерса–Кронига. Спектры для образцов Ю-2011 Д-63, Ю-2011 Ж-62 и Ю-2007 К-65 были получены с помощью техники DRIFT (в виде порошка) и обработаны по методу Кубелки–Мунка. PC18 — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.59}(\text{CO}_3)_{1.37}(\text{OH})_{0.82}$, PC55 — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.43}(\text{CO}_3)_{1.84}(\text{OH})_{0.62}$.

слоя стоянки. Эти выводы согласуются с данными археологии, где отмечается лучшая сохранность образцов для нижнего слоя стоянки [36]. Вместе с тем следует отметить, что точность измерений величин V/A и $\frac{W}{\Sigma A + B}$

при исследовании свойств поверхности и объема имеет определенные ограничения из-за разных систематических ошибок, обусловленных необходимостью учета влияния воды, адсорбированной из атмосферы в микро-

Таблица 3. Содержание карбонатов типа А1, А2, В (arb.units) во фрагментах бивней мамонта из палеолитической стоянки Юдиново в сравнении с монокристаллом А–В СаР [24] по данным ИК спектроскопии (FTIR) и дифрактометрии (X-ray)

Образцы верхнего слоя	A1	A2	B	B/A	W	W/Σ A + B
Ю-2011 Ж-62(S)	5.1	2.46	4.23	0.55	5.47	0.46
Ю-2011 Ж-62(V)	1.84	0.94	1.54	0.56	2.32	0.54
Образцы нижнего слоя	A1	A2	B	B/A	W	W/Σ A + B
Ю-2007 Е-64(S)	2.57	1.01	2.68	0.74	7.1	1.14
Ю-2007 Е-64(V)	7.40	5.11	3.98	0.32	12.5	0.76

Образец РС 18 для разных режимов синтеза xt371 и xt373, отличающихся стехиометрией

FTIR	xt371	0.59	0.25	0.49	0.58	< 0.038	< 0.05
	xt373	0.69	0.29	0.56	0.57	< 0.025	< 0.03
X-ray	xt371	0.59	0.37	0.41	0.43		
	xt373	0.69	0.39	0.49	0.45		

Примечание. S — поверхность образца, V — внутренний объем образца.

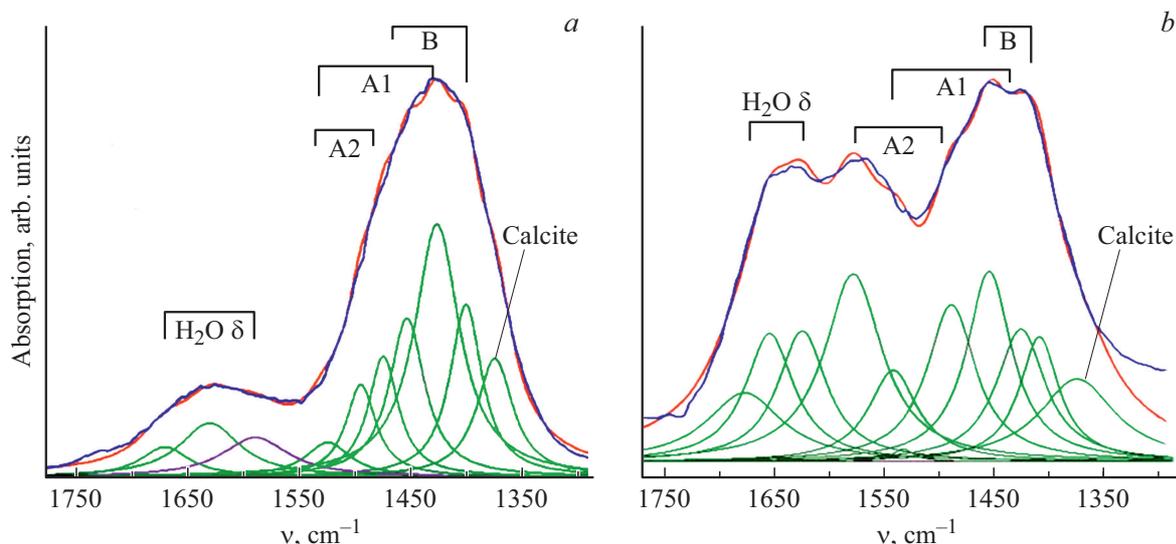


Рис. 8. Инфракрасные спектры поглощения фрагментов бивней мамонтов из палеолитической стоянки Юдиново с разложением полосы карбонатов на лоренцевы полосы для колебаний ионов А1, А2, В: а — (верхний слой) Ю-2011 Д-63 (V), б — (нижний слой) Ю-2007 Е-64 (S) *in situ*.

порах поверхности и на частицах порошка КВг. Анализ возможных различий в коэффициентах молекулярного поглощения разных карбонатов и молекулярной воды, а также других ограничений, влияющих на точность определения величин В/А, проведен в работе [24].

Подход, использованный при анализе полосы деформационных колебаний δ молекул H_2O в свою очередь позволяет рассматривать широкую полосу 3380 cm^{-1} валентных колебаний H_2O в спектре биоапатита как совокупность индивидуальных частот ν_1 и ν_3 молекул H_2O для каждого отдельного карбонат-иона А1, А2 и В. Расчет [39] показывает, что колебания молекул H_2O , образующих оболочку вокруг карбонат-ионов А1, А2 и В,

более чувствительны в области валентных колебаний ν_1 и ν_3 по сравнению с деформационными колебаниями воды δ . Карбонат-ионы в комплексах $CO_3(H_2O)_{n=1-6}$ и $CO_3^2(H_2O)_{n=1-6}$ характеризуются разной энергией водородной связи с молекулами H_2O , поэтому спектр $CO_3(H_2O)_{n=1-6}$ в диапазоне $3650-3300\text{ cm}^{-1}$ сильно отличается от спектра $CO_3^2(H_2O)_{n=1-6}$ и состоит из ряда полос, из которых наиболее интенсивные 3450 и 3550 cm^{-1} [39]. Отдельные молекулярные комплексы $(H_2O)_{n=1-6}$ в виде кластеров типа $(H_2O)_n$ и $H_3O^+(H_2O)$ с разными катионами рассматривались ранее в работах [40–43]. Причем в ИК спектре этих комплексов, которые наблюдаются в ИК спектре биоапатита, также

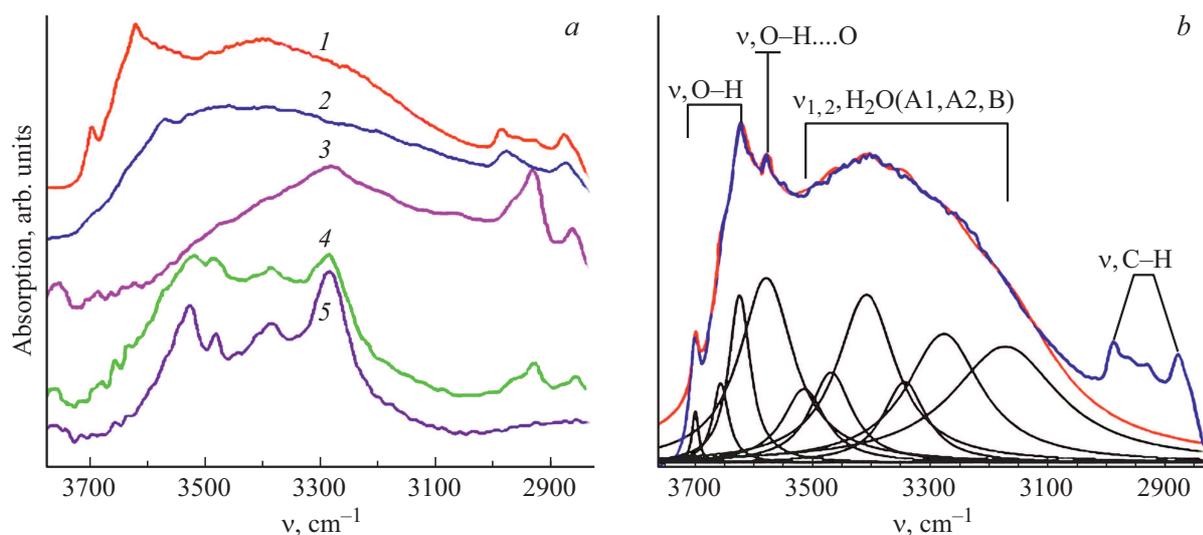


Рис. 9. Инфракрасные спектры фрагментов бивня мамонта в окрестности полосы валентных ν_1 и ν_3 структурной молекулярной воды. *a* — метод отражения *in situ*, обработка по соотношению Крамерса–Кронига: 1 — Ю-2007 Д-63 (S_1), 2 — Ю-2007 Д-63 (V), 3 — М-2010 И-1 (V) образец из Восточной Сибири (Якутия) (шлифованное ребро), 4 — М-2010 И-1 (S), 5 — М-2010 И-1 (S_1); *b* — Ю-2007 Д-63 (S_1) с разложением на лоренцевы полосы.

Таблица 4. Частоты валентных колебаний OH и H₂O в образцах фрагментов бивней мамонта для палеолитической стоянки Юдиново

Палеолитическая стоянка Юдиново				Образцы			Отнесение полос [38,39]
Верхний слой		Нижний слой		Восточная Сибирь, Якутия		Минерал апатит [38]	
Ю-2011 д-63_S Разложение	Ю-2011 д-63_V Разложение	Ю-2007 Д-63_ S_1 Разложение	Ю-2007 Д-63_V	М-2010 И-1_S	М-2010 И-1_V Разложение	Объем_V	
3699	3683	3697	3697пл				Ca–P–OH
3653	3657	3654		3654пл	3654пл		
3621	3623	3622	3622пл		3614пл		
3590							OH...Cl
3566	3574	3571	3570	3570пл	3578	3575	OH...O
3498	3521	3525		3528	3530		OH...CO ₃ ⁻ и/или CO ₃ ⁻ (H ₂ O) _n
3410	3454	3466		3476	3486	3410	
3318	3365	3386		3387	3370	3318	
3225	3267	3284		3286	3260		
3090	3144	3178			3167	3200	
2960	3008	3015			3017	3066	

Примечание. Буквы S, S_1 и V в обозначении образца означают выпуклую, вогнутую поверхности и объем соответственно; пл — плечо.

наиболее интенсивными являются полосы 3750, 3550, 3450 и 3380 cm^{-1} . Положение пиков интерпретируется как результат образования группы OH и кластеров $(\text{H}_2\text{O})_{n=2-4}$, которые находятся в *c*-каналах кристаллитов ШАр [10]. Отмечается, что высокая поляризуемость кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ и $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ облегчает диффузию

ионов в *c*-каналах, что способствует росту кристаллов ШАр вдоль оси *c* [33,41].

С учетом приведенных аргументов для ряда образцов было выполнено разделение валентной полосы в области 3380 cm^{-1} на отдельные полосы с лоренцевыми контурами (рис. 9, табл. 4). Из рис. 9, *a* можно заметить

существенное различие между спектрами, относящимися к палеолитической стоянке Юдиново (кривые 1, 2) и образцами из Восточной Сибири (кривые 3–5). Вместе с тем процедура разделения контура полосы 3380 см^{-1} на лоренцевы компоненты показывает, что в спектрах сопоставляемых образцов из разных регионов присутствуют индивидуальные полосы с близкими частотами (табл. 4). Пример такого разделения полосы 3380 см^{-1} для спектра 1 (рис. 9, а) приведен на рис. 9, б. Результаты выполненного разделения полосы 3380 см^{-1} на отдельные компоненты показывают, что частоты ν_1 и ν_3 колебаний комплексов молекулярной воды в составе карбонатов А1, А2 и В достаточно устойчивы. Относительно небольшие различия в частотах ν_1 и ν_3 для отдельных полос (табл. 4) можно объяснить различиями в химическом составе и стехиометрии образцов.

Таким образом, большая ширина полосы 3380 см^{-1} и схожая форма контура (кривые 1, 2) указывают на большие изменения в структуре образца Ю-2007 Д-63 (Европейская часть России), которые протекали в ходе его диагенеза. Напротив, большие различия (кривые 3–5) в спектрах поверхности и объема образца М-2010 И-1 из Восточной Сибири указывают на начальный этап его диагенеза. Детали структуры контура полосы 3380 см^{-1} хорошо выявляются при воздействии на биоапатит лазерным излучением [40] (табл. 4), что косвенно подтверждает многокомпонентную структуру полосы валентных колебаний воды в биоапатите.

Заключение

На основе выполненного исследования можно сделать вывод, что колебательная спектроскопия позволяет делать оценки времени захоронения костных фрагментов объекта при условии неизменности внешних факторов (температура, влажность, состав окружающей среды). Поскольку такие условия соблюдаются на протяжении относительно небольшого времени, то соответственно достоверность полученных результатов тем выше, чем меньше прошло времени с момента захоронения. Анализ и оценка больших временных периодов с использованием колебательной спектроскопии сопряжены с необходимостью учета влияния фоссилизации на спектроскопические характеристики основных колебательных полос минеральной компоненты кости, которые обычно используются в качестве стандартов сравнения относительных интенсивностей. Поскольку образцы фрагментов верхнего слоя верхнепалеолитической стоянки Юдиново пребывали в лессовидной супеси, а нижнего слоя – в лессовидном суглинке, то эти факторы оказывают существенное влияние на свойства спектров, затрудняя их сопоставление. Кроме того, сопоставляемые временные интервалы верхнего палеолита заметно отличались температурами и количеством осадков. Для более обстоятельных выводов, касающихся выявления различий в свойствах фрагментов бивней

мамонта для двух уровней стоянки Юдиново, необходимо иметь большую статистику по образцам. Вместе с тем полезная, особенно качественная информация может быть получена из анализа ИК и КР-спектров ископаемых фрагментов. Можно отметить, что как в верхнем, так и в нижнем слоях палеолитической стоянки Юдиново встречаются образцы с близкими и сильно отличающимися от средних значениями концентраций карбонатов типов А1, А2 и В. Это подтверждает влияние локальных факторов, в первую очередь геологических, на результаты спектроскопических измерений.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-59-00003_Бел_а.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Elfenbein und Artenschutz; Ivory and Species Conservation; Ivory and Species INCENTIVS* — Tagungsbeiträge der Jahre / Ed. G. Bortolaso, 2004–2007. Proceedings of INCENTIVS (2004–2007), BfN — Skripten 228, 2008.
- [2] *Ziegler S. Determination of Age and Geographical Origin of African Elephant Ivory. Final report for BMUB funded project. German Federal Agency for Nature Conservation (BfN), 2017, Germany.*
- [3] *Banerjee A., Bortolaso G., Hofmeister W., Petrović-Prelević I., Kiewisch B. // Ivory and Species Conservation: Proceedings of INCENTIVS Meetings (2004–2007) / Ed. by Bortolaso G. Bundesamt Für Naturschutz, Bonn, 2008. P. 51–63.*
- [4] *Piga G. The use spectroscopy and diffraction techniques in the study of bones and implications in Anthropology, Palaeontology and Forensic Sciences. Universitat Autònoma de Barcelona, 2012.*
- [5] *Вотьяков С.Л., Киселева Д.В., Садыкова Н.О., Смирнов Н.Г., Шапова Ю.В. Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста. Часть 2. ИК и радиоспектроскопия, микроскопия. Екатеринбург, 2009. 82 с.*
- [6] *Matousek P., Draper E.R., Goodship A.E., Clark I.P., Ronayne K.L., Parker A.W. // Appl. Spectr. 2006. V. 60. P. 758–763. doi 10.1366/000370206777886955*
- [7] *Bobroff V., Hsiang-Hsin Chena, Javerzat S., Petibois C. // Tr. Trend Analyt. Chem. 2016. V. 82. P. 443–456. doi.org/10.1016/j.trac.2016.07.005*
- [8] *Alebrahim M. ATR-FTIR and Raman Imaging to Study Permanent and Primary Teeth From Different Places and Ages. Friedrich–Schiller–Universität, Jena, 2013.*
- [9] *Edwards H. G.M., Brody R. H., Hassan N. F. N., Farwell D.W., O'Connor S. // Analyt. Chim. Acta. 2006. V. 559. P. 64–72.*
- [10] *Золотарев В.М., Хлопачев Г.А. // Опт. и спектр. 2013. Т.114. № 4. С. 134–148.*

- [11] Гейнц А.Е., Гарунт В.Е. // ДАН СССР. 1964. Т. 154. № 6. С. 1367–1370.
- [12] *The application of spectroscopic analysis for the dating of organic materials* (It. Patent N 01266808 — G. Matthaes, 1993).
- [13] *Matthaes G. The Art Collector's Illustrated Handbook*. Website Museo d'Arte e Scienza, Milan. www.ArtandScienceHandbook.com
- [14] *Matthaes G. Ivory Elephant tusk or Plastic?* Website Museo d'Arte e Scienza, Milan. www.IvoryAuthenticityAndAge.com (last update: 06/08/2013).
- [15] *Thomas B.D. Collagen remnants in ancient bone*. University of Liverpool, 2018.
- [16] *Leventouri Th., Antonakos A., Kyriacou A., Venturelli R., Liarokapis E., Perdikatsis V.* // Int. J. Biomat. 2009. P. 1155–1160 (Article ID 698547).
- [17] *Brody R.H., Edwards H.G.M., Pollard A.M.* // Analyt. Chim. Acta. 2001. V. 427. P. 223–232.
- [18] *Edwards H.G.M., Jorge Villar S.E., Nik Hassan N.F., Arya N., O'Connor S., Charlton D.* // Analyt. Bioanalyt. Chem. 2005. V. 383. P. 713–720.
- [19] *O'Connor S., Edwards H.G.M., Ali E.* // Varia. 2011. V. 35. The international ArBoCo Workshop. P. 159–165. doi.org/10.4000/archeosciences.3091
- [20] *Zazzo A., Lebon M., Chiotti L., Comby C.* // Radiocarbon. 2013. V. 55. P. 1409–1421. doi.org/10.1017/S0033822200048347
- [21] *Bertoluzza A., Brasili P., Castri L., Facchini F., Fagnano C., Tinti A.* // J. Raman Spectr. 1997. V. 28. N 2–3. P. 185–188.
- [22] *Festa G., Andreani C., Baldoni M. et al.* // Sci. Adv. 2019. V. 5. P. 1292. doi.org/10.1126/sciadv.aaw1292
- [23] *Marques M.P.M., Mamede A.P., Vassalo A.R. et al.* // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 15935. doi.org/10.1038/s41598-018-34376-w
- [24] *Fleet M.E., Xiaoyang Liu, King P.* // Amer. Mineralogist. 2004. V. 89. P. 1422–1432. doi.org/10.2138/am-2004-1009
- [25] *Fleet M.E.* // Amer. Mineralogist. 2017. V. 102. P. 149–157. doi.org/10.2138/am-2017-5704
- [26] *Grunenwald A., Keyser C., Sautereau A-M., Crubézy E., Ludes B., Drouet C.* // J. Arch. Sci. 2014. V. 49. P. 134–141. doi.org/10.1016/j.jas.2014.05.004
- [27] *Eisa M.Y., Al Dabbas M., Abdulla F.H.* // Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci. 2015. V. 4. P. 270–283.
- [28] *Cameron C. Estimating the post-mortem interval of skeletal remains: a taphonomic approach*. Australian National University, 2016.
- [29] *Lebon M., Reiche I., Gallet X., Bellot-Gurlet L., Zazzo A.* // Radiocarbon. 2016. V. 58. P. 131–145.
- [30] *Силаев В.И., Паршукова М.Н., Гимранов Д.О. и др.* // Вестник Пермского ун-та. Геология. 2020. Т. 19. № 4. С. 323–358. doi.org/10.17072/psu.geol.19.4.323
- [31] *Золотарев В.М.* // Опт. и спектр. 2014. Т. 116. № 4. С. 645–660.
- [32] *Золотарев В.М., Грисимов В.Н.* // Опт. и спектр. 2001. Т. 90. № 5. С. 753–759.
- [33] *Pasteris J.D., Yoder C.H., Wopenka B.* // Amer. Mineralogist. 2014. V. 99. N 1. P. 16. doi.org/10.2138/am.2014.4627
- [34] *Хлопачев Г.А. Бивневые индустрии верхнего палеолита Восточной Европы*. СПб.: Наука, 2006.
- [35] *RRUFF Database Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry Files*. <http://www.ruff.info>.
- [36] *Хлопачев Г.А., Грибченко Ю.Н.* // КСИА. 2012. № 227. С. 135–146.
- [37] *Hampton C., Demoin D.* Vibrational spectroscopy tutorial: sulfur and phosphorus. Organic Spectroscopy, 2010.
- [38] *Veiderma M., Knubovets R., Tõnsuaadu K.* // Bull. Geol. Soc. Finland. 2007. V. 70. P. 69–75.
- [39] *Pathak A. K., Maity D.K.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 13443–13447. doi.org/10.1021/jp907577j
- [40] *Bachmann L., Diebold R., Hibst R., Zezella D. M.* // Spectrochim. Acta A. 2005. V. 61. P. 2634–2639.
- [41] *Pasteris J.D., Yoder C., Wopenka B.* // Amer. Mineralogist. 2014. V. 99. P. 16–27. doi.org/10.2138/am.2014.4627
- [42] *Золотарев В.М.* // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. № 5. С. 37–47.
- [43] *Otto K.E., Xue Z., Zielke P., Suhm M.A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 9849.