

В. И. Силаев, С. Н. Шанина, И. В. Смолева, Д. В. Киселёва,  
Н. В. Чередниченко, А. Ф. Хазов, Е. А. Туманова, П. Ю. Павлов

## Опыт использования минералого-геохимических свойств костных остатков для реконструкции среды обитания на палеолитической стоянке Заозерье (Средний Урал)

**Резюме.** В статье публикуются результаты комплексных минералого-геохимических исследований костей плейстоценовых лошадей со стоянки периода перехода от среднего к верхнему палеолиту Заозерье (Средний Урал). В ходе работы применялись современные физико-химические, минералогические и геохимические методы анализа ископаемых материалов. Определён абсолютный возраст костных остатков, сделаны выводы об условиях их захоронения. Результаты изотопных исследований показали, что заозерские плейстоценовые лошади обитали в условиях умеренно холодного бореального климата с продолжительной снежной зимой и относительно коротким тёплым летом. Средой обитания этих животных была область перехода от травянистого редколесья к степи, где произрастали луговые травы, дикорастущие злаки, ель, сосна и берёза.

**Ключевые слова:** Урал, плейстоценовые лошади, минералого-геохимические исследования, палеолит, палеогеографические реконструкции.

**Silaev V. I., Shanina S. N., Smoleva I. V., Kiseleva D. V., Cherednichenko N. V., Khazov A. F., Tumanova E. A., Pavlov P. Yu. Testing the use of mineralogical and geochemical characteristics of fossil bone remains as a tool for reconstructing paleolandscapes at the Paleolithic site of Zaozer'e (Middle Urals).** The paper presents the results of complex mineralogical and geochemical studies of horse bones from the Early Upper Paleolithic site of Zaozer'e (Middle Ural). The research is based on modern physicochemical, mineralogical and geochemical methods of analysis. The bones under study were radiocarbon dated, and detailed consideration was given to the conditions of their deposition. The results of isotopic studies indicate that the Pleistocene horses of Zaozer'e lived in a moderately cold boreal climate with prolonged snowy winters and relatively short warm summers. The habitat of these animals was an area of transition from grassy woodlands to steppes, dominated by meadow grasses, wild cereals, spruce, pine and birch.

**Keywords:** Ural, Pleistocene horses, mineralogical and geochemical studies, Paleolithic, paleoenvironmental reconstructions.

### Введение

Данные по природному окружению древнейших обитателей севера-востока Европы и Урала имеют фундаментальное значение для реконструкции процесса первоначального заселения севера Евразии в плейстоцене. Наилучшим

источником информации в этом отношении являются немногочисленные палеолитические стоянки, исследования которых традиционно осуществляются с использованием методов стратиграфии, литологии, палинологии и палеонтологии (Pavlov 2017; Gribchenko 2006). С середины 1980-х гг. в археологии стали применяться данные, полученные в результате физико-химических и минералого-геохимических исследований костных остатков. К настоящему времени в этой области сформировалось четыре основных направления: 1) анализ химического состава и содержания некоторых микроэлементов (обычно — Sr, Ba, Pb) в костях как индикаторов палеоэкологической среды обитания животных; 2) определение химического и аминокислотного состава костного коллагена; 3) исследование изотопного состава C, O, N, H в биоапатите и костном коллагене в целях получения информации о палеоклимате и диетах; 4) изучение механизмов взаимодействия захороненных костей с грунтовыми водами и оценка степени фоссилизации костей.

Примеров исследований такого рода уже немало (Hubert et al. 1996; Downing & Park 1998; Clarke 2004; Смирнов и др. 2009; Farlay et al. 2010; Fernandez-Jalvo et al. 2010; Rogoz et al. 2012; Qu et al. 2014; Силаев и др. 2016; Silaev et al. 2017), но, тем не менее, сохраняется значительный разрыв между темпом накопления ископаемого костного материала, с одной стороны, и комплексностью его изучения, с другой стороны. В большинстве соответствующих публикаций всё сводится лишь к зоономенклатуре, морфометрическим оценкам, радиоуглеродному датированию, изотопной диагностике диет (Косинцев, Бобковская 2003; Косинцев и др. 2013; Бондарев и др. 2015; Drucker et al. 2018; Добровольская 2005; Добровольская, Тиунов 2013), чего уже недостаточно для обеспечения надлежащей достоверности палеонтологических, археологических и палеоэкологических реконструкций.

В статье публикуются впервые полученные для уральского региона данные комплексных минералого- и изотопно-геохимических исследований ископаемых костей плейстоценовой лошади (*Equus caballus cf. latipes* V. Gromova), отобранных из культурного слоя стоянки Заозерье, одной из немногих стоянок Урала с возрастом более 30 тыс. л. н., что, в общем, соответствует переходу от среднего к верхнему палеолиту (Павлов 2004; 2009; 2012; Svendsen et al. 2010).

## Географическое положение и общая характеристика стоянки

Стоянка Заозерье располагается в пределах холмисто-увалистой полосы западного склона Среднего Урала (58°09'15" с. ш. и 56°56'32" в. д.), на левом берегу р. Чусовой (в настоящее время Чусовского плёса Камского водохранилища), на мысе III надпойменной террасы, на абсолютной высоте 118 м (рис. 1) (Павлов 2009). Площадь памятника составляет не менее 2500 м<sup>2</sup>, из которых археологически исследованы около 250 м<sup>2</sup>. Культуровмещающие отложения памятника, мощностью до 0,25 м, залегают в средней части слоя гумусированного суглинка (погребённой почвы) и перекрыты лёссовидными суглинками мощностью до 4 м (Павлов 2004; 2009). Коренные породы палеозоя, развитые в окрестностях памятника, представлены известняками и гипсами соликамской свиты уфимского яруса верхней перми.

Каменная индустрия памятника (более 2000 предметов) включает торцовые нуклеусы, пластины и пластинки (рис. 2: 2–7), скребки, резцы, острия,

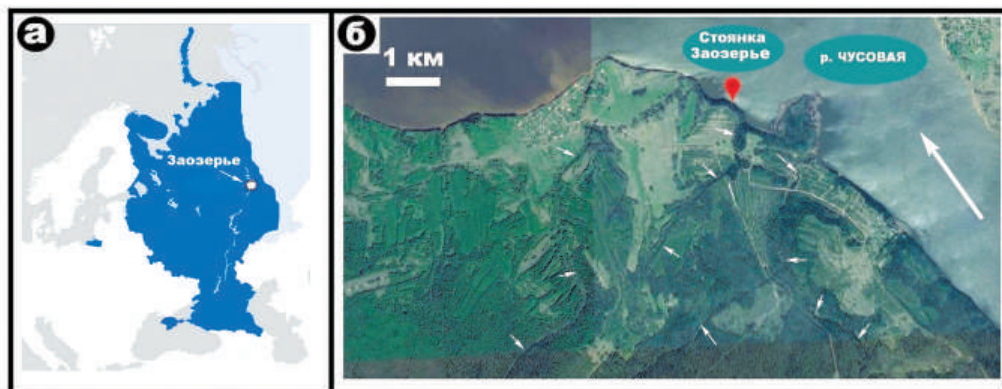


Рис. 1. Географическое положение (а) и местонахождение (б, основа — Google maps) палеолитической охотничьей стоянки Заозерье. Мелкими стрелками показаны лога, которые служили охотничьими угодьями

Fig. 1. Geographical position (a) and location (б, base — Google map) of the Paleolithic site Zaozer'e. Small arrows show gullies that served as hunting grounds

сегменты и изделия с двусторонней плоско-выпуклой обработкой (рис. 2: 8). В инвентаре памятника представлены костяные орудия (рис. 2: 1) и украшения: подвески, изготовленные из речных раковин *Unio*, и бусы, изготовленные из ископаемых криноидей (рис. 2: 9–10). Основные черты индустрии стоянки считаются типичными для поздних этапов развития переходных индустрий восточной и центральной Европы, имеющих местные мустьерские корни (Svoboda, Siman 1989). По некоторым категориям каменного инвентаря (сегментовидные изделия), использованию раковин и фоссилий в качестве украшений стоянка Заозерье сближается с южноевропейскими стоянками перехода от среднего к верхнему палеолиту и начала верхнего палеолита (Villa et al. 2018; Vanhaeren & D'Errico 2006).

Природное окружение стоянки было ранее реконструировано по данным палинологического анализа образцов, отобранных из культурного слоя, и видового состава фауны (Павлов 2009; Pavlov 2017). По данным В. В. Писаревой (Институт географии РАН) в культурном слое преобладает пыльца древесных пород (40%), к которой

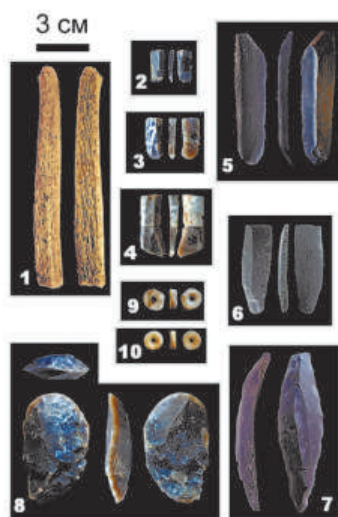


Рис. 2. Украшения, каменный и костяной инвентарь со стоянки Заозерье: 1 — заготовка наконечника копья (?) из рога северного оленя; 2–4 — пластинки; 5, 6 — пластины с ретушью; 7 — остриё; 8 — плосковыпуклый бифас; 9, 10 — бусы из ископаемых криноидей

Fig. 2. Personal ornaments, stone and bone inventory from the Zaozer'e site: 1 — unfinished tip of a spear (?) made of reindeer antler; 2–4 — blades and bladelets; 5, 6 — retouched blades; 7 — point; 8 — plano-convex biface; 9, 10 — beads made of fossil crinoids

примесью выступает пыльца травянистых и кустарничковых растений (33%), а также спор (27%). Судя по этим определениям, среди древесных пород доминировали ель (*Picea abies*) и сосна (*Pinus silvestris*, *Pinus sibirica*), встречались лиственные деревья — берёза (*Betula alba*, *Betula humilis*, *Betula nana*), ольха (*Alnus incana*) и ольховник (*Alnaster fruticosus*). Травянистые и кустарничковые растения были представлены большой группой сорных и рудеральных видов из родов *Artemisia*, *Cichoriaceae*, *Onagraceae*, *Lamiaceae*. Локальная растительность состояла из болотных, водных и рудеральных группировок, типичных для террасовых участков речных долин и речных пойм. Территория памятника была местами заболочена.

### Териофаунистический комплекс

Видовой состав фаунистической коллекции стоянки был определён П. А. Косинцевым и С. А. Кузьминой по коллекциям 1997 и 2003–2005 гг. (табл. 1).

Таблица 1. Териофауна, определённая по костным остаткам на стоянке Заозерье

Table 1. Teriofauna identified at the Zaozer'e site

| Вид  | Количество костей | Количество особей |
|--|-------------------|-------------------|
| Лошадь ( <i>Equus cf. latipes</i> V. Gromova)              | 191               | Минимум 8         |
| Носорог шерстистый ( <i>Coelodonta antiquitatus</i> Blum.) | 11                | 1                 |
| Мамонт шерстистый ( <i>Mammuthus primigenius</i> Blum.)    | 2                 | 1                 |
| Северный олень ( <i>Rangifer tarandus</i> L.)              | 2                 | 1                 |
| Донской заяц ( <i>Lepus tanaiticus</i> Gureev)             | 27                | Минимум 2         |
| Неопределимые  | 1278              | Не опр.           |

Среди фаунистических остатков (около 1500 экз. костей животных), найденных в культурном слое стоянки Заозерье, резко преобладают кости широкопалой лошади (*Equus cf. latipes* V. Gromova). Судя по скелетному составу, на памятник доставлялись наиболее ценные в пищевом отношении части туш лошадей — задние и передние конечности и головы. Остальные элементы посткраниального скелета в культурном слое практически отсутствуют. Особенности скелетного состава костей в культурном слое могут свидетельствовать о том, что места охоты обитателей стоянки располагались в непосредственной близости от неё, вероятно, в устьях крупных логов (см. рис. 1). Наряду с лошадьми постоянным объектом промысла служило такое мелкое животное, как заяц. Эпизодически добывался носорог. Остатки мамонта представлены единичными костями и обработанными пластинками бивня этого животного.

Радиоуглеродное датирование костей лошади на стоянке Заозерье осуществлялось двумя методами — конвенциональным по макрообъёмным пробам и AMS (ускорительная масс-спектрометрия). Полученные данные достаточно хорошо согласуются, определяя хронологический интервал существования памятника в 35–40 тыс. л. н. (табл. 2), приходящийся на вторую половину средневалдайского мегаинтерстадиала (рис. 3).

**Таблица 2. Результаты радиоуглеродного датирования костей из культурного слоя стоянки Заозерье****Table 2. Results of radiocarbon dating of the bone samples from the cultural layer of the Zaozer'e site**

| Шифр опр. | Материал, год отбора                 | Метод определения | Возраст, лет      |          |
|-----------|--------------------------------------|-------------------|-------------------|----------|
|           |                                      |                   | Экспериментальный | INTCAL13 |
| ГИН-11497 | Кости лошади, 2001                   | Конвенциональный  | 31 500 ± 500      | 35 500   |
| ГИН-11499 | «                                    | «                 | 31 000 ± 400      | 35 224   |
| ГИН-11500 | Кости лошади и носорога, 2001        | «                 | 31 000 ± 500      | 35 244   |
| ГИН-11497 | Кости лошади, 2001                   | «                 | 31 000 ± 700      | 35 224   |
| Poz-5075  | Неопределимая кость, 2003            | AMS               | 33 150 ± 410      | 39 997   |
| Poz-5076  | «                                    | «                 | 33 450 ± 429      | 37 910   |
| Poz-5124  | Зуб лошади, плохой сохранности, 2003 | «                 | 30 700 ± 400      | 35 625   |
| GRA-28187 | Кость лошади, 2003                   | «                 | 35 140 ± 350      | 40 000   |
| GRA-28191 | «                                    | «                 | 33 720 ± 295      | 38 209   |

### Объекты и методы исследований

Объектом исследований послужили фрагмент таза, фрагмент ребра, пяточная кость и два зуба (нижние моляры m1) двух лошадей (табл. 3, рис. 4). Костные остатки характеризуются нормальной для неоплейстоцена степенью сохранности, будучи незначительно затронутыми эпигенетическим ожелезнением. Зубы, судя по степени сохранности слоя эмали, принадлежали особям разного возраста. Для целей сравнения экспериментальных данных использовались результаты аналогичных исследований, полученные по ископаемым костям плейстоценовых крупных млекопитающих с территорий Печорского Приуралья и Западной Сибири.

В ходе исследований был использован широкий комплекс методов, включающий оптическую микроскопию (компьютеризированный комплекс OLYMPUS BX51); аналитическую растровую электронную микроскопию (JSM-6400 Jeol); определение ультрапористости в нанометровом (от <2 до 50 нм) диапазоне по кинетике адсорбции/десорбции азота (анализатор Nova 1200e Quantachrome Instruments); рентгенофлуоресцентный анализ (XRF-1800 Shimadzu); определение валового содержания углерода методом кулонометрического титрования по величине pH (Ан-7529М); определение содержания микроэлементов методом ИСП-МС (ELAN9000 Perkin Elmer); элементный анализ костного коллагена методом газовой хроматографии (EA 1110 (CHNS-O, CE Instruments,



Рис. 3. Корреляция возраста ископаемых костей лошадей с изотопной температурой прижизненной среды их обитания: 1 — стоянка Заозерье; 2 — Германия (Kuitems et al. 2015); 3 — Якутия (Ди Матео и др. 2013); 4 — Нидерланды (Bocherens 2003); 5 — Аляска; 6 — Западная Чукотка (Ди Матео и др. 2013); 7 — Румыния (Balasse et al. 2015). MIS — морские изотопные стадии; БЁЛ, АЛ — периоды бёллингского и аллерёдского потеплений; РД, ПД — периоды похолоданий, ранний и поздний дриас.  
 Fig. 3. Correlation of the age of fossil horse bones with the isotopic temperature of their environment: 1 — Zaozer'e; 2 — Germany (Kuitems et al. 2015); 3 — Yakutia (Di Mateo et al. 2013); 4 — the Netherlands (Bocherens 2003); 5 — Alaska; 6 — Western Chukotka (Di Mateo et al. 2013); 7 — Romania (Balasse et al. 2015). MIS — marine isotope stages; БЁЛ — Belling; АЛ — Allerød; РД — Early Dryas; ПД — Late Dryas

Италия); термический анализ (DTG-60A/60AH Shimadzu); рентгеноструктурный анализ (дифрактометр XRD-6000 Shimadzu); инфракрасную спектроскопию (ФТ-2 ИнфраЛюм); анализ изотопного состава С, О в биоапатите и С, N в костном коллагене методом проточной масс-спектрометрии в режиме постоянного тока гелия (аналитический комплекс ThermoFisher, масс-спектрометр Delta V Advantage).

Таблица 3. Исследованные костные останки плейстоценовых лошадей  
Table 3. The investigated bone remains of Pleistocene horses

| № п/п | № обр.    | Анатомическая привязка | Размеры, мм                 |                                       |             |
|-------|-----------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|-------------|
|       |           |                        | Длина                       | Ширина (толщина)                      | Сечение     |
| 1     | ЗОЗ-1     | Ребро                  | 55,2–60,7                   | 9–14                                  | 11,6 × 6,8  |
| 2     | ЗОЗ-2     | Тазовая кость          | 133,3                       | 14,8–66,7                             | 31,1 × 16   |
| 3     | ЗОЗ-3     | Пяточная кость         | 144,7                       | 20,7–62,5                             | 31,4 × 20   |
| 4     | ЗОЗ-И-8/1 | Нижние моляры<br>m1–m2 | коронка 32,7<br>корень 7,0  | 29,2<br>4,8–6,3<br>слой эмали 3,2     | 25,3 × 18,3 |
| 5     | ЗОЗ-И-8/2 |                        | коронка 38,1<br>корень 27,9 | 30,2<br>5,7–7,5<br>слой эмали 1,9–2,5 |             |

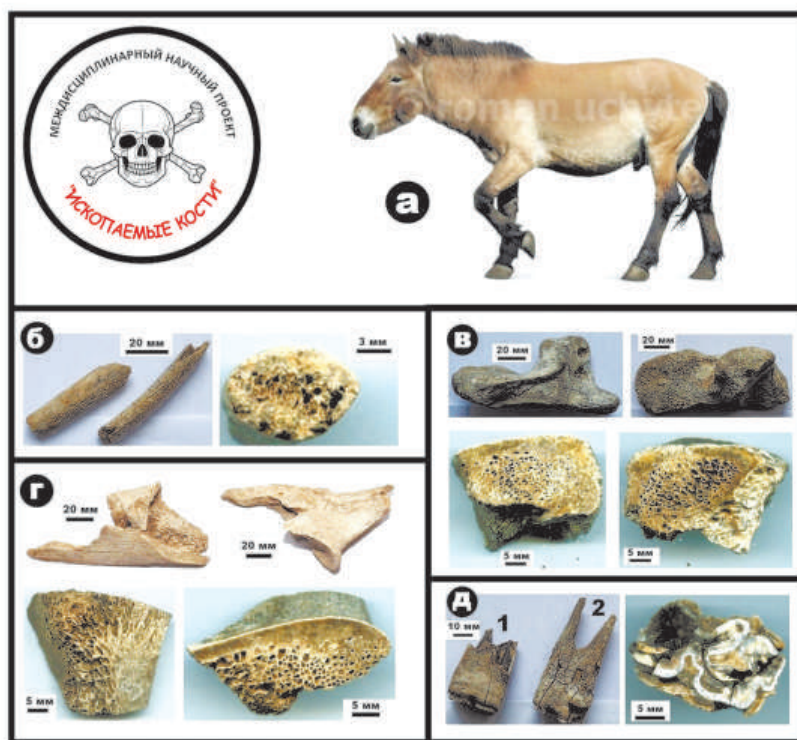


Рис. 4. Общий вид и морфология исследованных костных остатков плейстоценовых лошадей со стоянки Заозерье: а — реконструкция облика *Equus cf. latipes* V. Gromova; б — ребро, слева — сечение; в — тазовая кость, внизу — сечения; г — пяточная кость, внизу — сечения; д — моляры (1 — ЗОЗ-И-8/1; 2 — ЗОЗ-И-8/2), справа сечение ЗОЗ-И-8/1

Fig. 4. General outlook and morphology of the studied Pleistocene horse remains from Zaozer'e: а — reconstruction of the appearance of *Equus cf. latipes* V. Gromova; б — rib (cross section shown on the left); в — pelvic bone (cross sections shown below); г — calcaneus (cross sections shown below); д — molars (1 — ZOZ-I-8/1; 2 — ZOZ-I-8/2), on the right — cross-section of ZOZ-I-8/1

## Внутреннее строение костных остатков — гистология и нанопористость

Внутреннее строение костных остатков исследовалось методом оптической поляризационной микроскопии.

Во фрагменте **ребра** (ЗОЗ-1) наблюдаются относительно хорошо сохранившиеся компактная и губчатая костные ткани (рис. 5). Первая характеризуется очень плотным пластинчатым строением с тонкой гаверсовой системой с диаметром остеона до 200 мкм. Вторая имеет типичное ячеистое строение с хорошо сохранившимися трабекулами. Размер ячеек колеблется в пределах от  $350 \times 625$  мкм до  $1,2 \times 2,6$  мм. Толщина трабекул составляет 70–200 мкм. Биоминеральный компонент в обоих типах костной ткани — это практически неизменённый карбонатапатит с типичными для него оптическими свойствами. В гаверсовых каналах плотной ткани и ячейках трабекулярного вещества наблюдаются минеральные загрязнения, заимствованные из вмещающих грунтов. Эта примесь как бы налипает на стенки каналов и ячеек, размер отдельных частиц составляет 25–50 мкм, размер их локальных скоплений достигает 250 мкм.

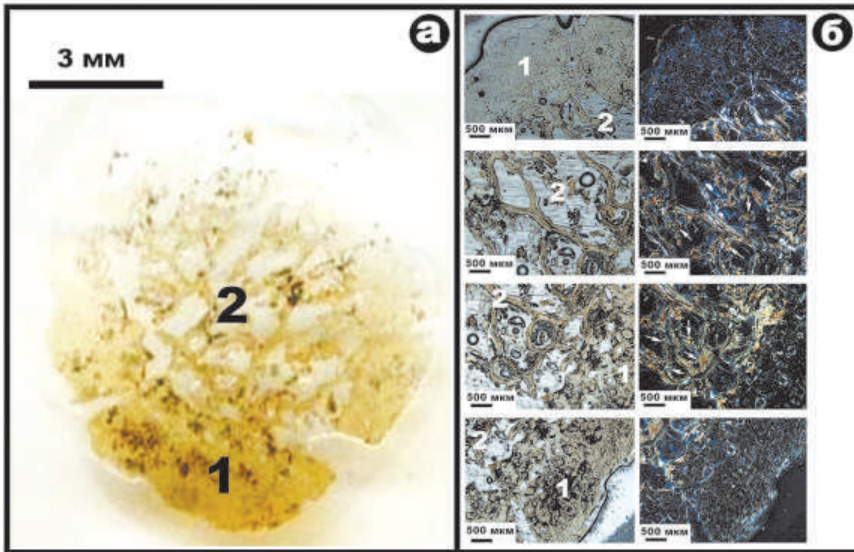


Рис. 5. Фрагмент ребра (ЗОЗ-1): поперечное сечение (а) и микростроение (б) в режимах параллельных (слева) и скрещенных (справа) николей. 1, 2 — соответственно плотная и губчатая костные ткани. Стрелками показаны иллювирированные в пустоты губчатой ткани минеральные примеси, заимствованные из вмещающих грунтов

Fig. 5. Rib fragment (ZOZ-1): cross-section (a) and microstructure (b) in parallel (left) and crossed (right) nicols modes. 1, 2 — dense and spongy bone tissues, respectively. Arrows show mineral admixtures from enclosing soils which were illuviated into the cavities of the spongy tissue

Во фрагменте **тазовой кости** (ЗОЗ-2) также наблюдаются плотная и губчатая костные ткани (рис. 6). В плотной ткани здесь более отчётливо проявляется гаверсова система, диаметр остеона колеблется в пределах 130–550 мкм.



В губчатой ткани размер ячеек варьируется от  $600 \times 858$  мкм до  $1,2 \times 4,8$  мм, толщина трабекул составляет 125–650 мкм. Биоапатит в обоих типах ткани подвержен коллофанизации с потерей прозрачности и приобретением буроватой окраски, но с сохранением пластинчатого строения. В гаверсовых каналах плотной ткани и ячейках трабекулярного вещества наблюдается множество загрязняющих минеральных примесей, размер отдельных частиц которых варьируется в пределах 30–50 мкм, а размер локальных сгущений частиц достигает 420–500 мкм. Некоторые ячейки почти нацело заполнены минеральными загрязнениями.

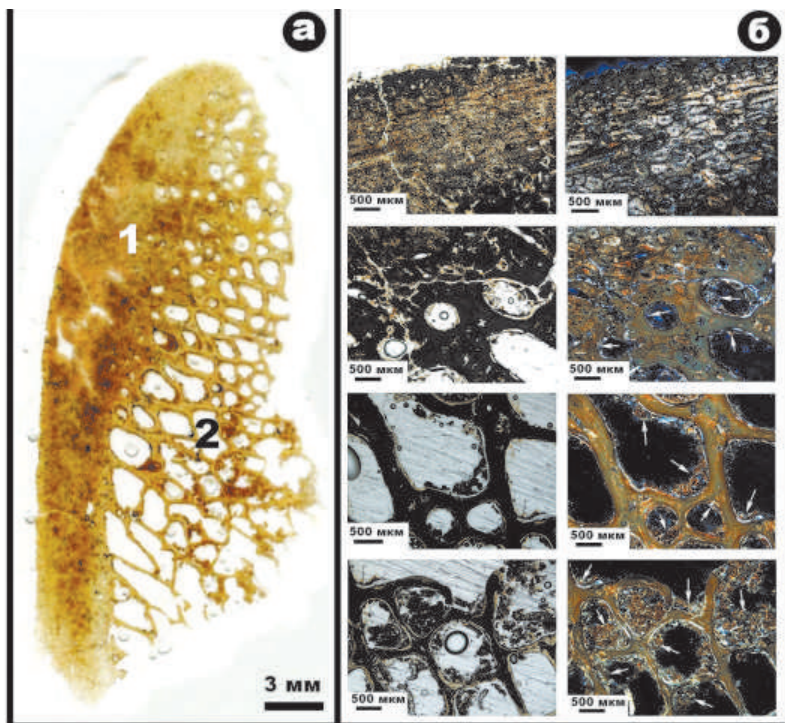


Рис. 6. Фрагмент тазовой кости (ЗОЗ-2): поперечное сечение (а) и микростроение (б) в режимах параллельных (слева) и скрещенных (справа) николей. 1, 2 — соответственно плотная и губчатая костные ткани. Стрелками показаны иллювирированные в пустоты губчатой ткани минеральные примеси, заимствованные из вмещающих грунтов

Fig. 6. Fragment of the pelvic bone of ZOZ-2: cross-section (a) and microstructure (b) in parallel (left) and crossed (right) nicols. 1, 2 — dense and spongy bone tissues, respectively. Arrows show mineral admixtures from enclosing soils which were illuviated into the cavities of the spongy tissue

Фрагмент **пяточной кости** (ЗОЗ-3) почти целиком представлен губчатым типом костной ткани (рис. 7). Компактная кость наблюдается лишь на самом краю образца в виде зоны толщиной 1–2,5 мм. Остеон здесь неизометричный с размерами от  $700 \times 300$  до  $1600 \times 600$  мкм. В губчатой ткани размер ячеек колеблется в пределах от  $650 \times 450$  мкм до  $2,1 \times 1,1$  мм. Биоапатит буровато-желтоватый,

хорошей сохранности, с типичными для карбонатапатита интерференционными окрасками. В ячейках губчатой ткани наблюдаются ксеноминеральные примеси в виде отдельных частиц размером до 80 мкм и их сгущений размером до 450 мкм.

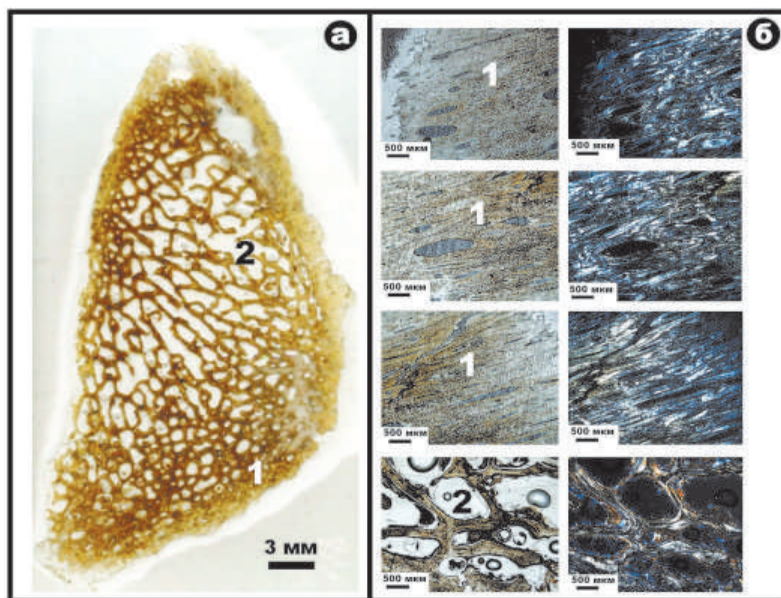


Рис. 7. Фрагмент пяточной кости (ЗОЗ-3): поперечное сечение (а) и микростроение (б) в режимах параллельных (слева) и скрещенных (справа) николей. 1, 2 — соответственно плотная и губчатая костные ткани. Стрелками показаны иллювирированные в пустоты губчатой ткани минеральные примеси из вмещающих грунтов

Fig. 7. Fragment of the calcaneus of ZOZ-3: cross section (a) and microstructure (б) in parallel (left) and crossed (to the right) nicols modes. 1, 2 — dense and spongy bone tissues, respectively. Arrows show mineral admixtures from enclosing soils illuviated into the cavities of the spongy tissue

**Нижний моляр** относительно молодой лошади (ЗОЗ-И-8/1) в разрезе представлен дентино-пульпарным комплексом и сохранившимся в значительной степени слоем зубной эмали (рис. 8). Пульпа имеет рыхлое сложение, неравномерно окрашена в бурый цвет, под микроскопом непрозрачная. Содержит хлопьевидные включения. Дентин хорошей сохранности, под микроскопом выявляются его грубоволокнистое строение (дентинные трубочки). Слагающий дентин биоапатит — прозрачный, оптически достаточно совершенный.

**Нижний моляр** относительно старой лошади (ЗОЗ-И-8/2) — дентино-пульпарный комплекс с фрагментарно сохранившимся слоем зубной эмали (рис. 9). Характеризуется сильной изменённостью, выраженной, прежде всего, почти сплошной коллофанизацией биоапатита. Это обуславливает оптическую непрозрачность фосфатного вещества под микроскопом. Кристаллический карбонатапатит наблюдается лишь в микрореликтах и в виде оторочек тонких трещин. В последнем случае минерал может быть вторичным как продукт поздней раскристаллизации коллофана.

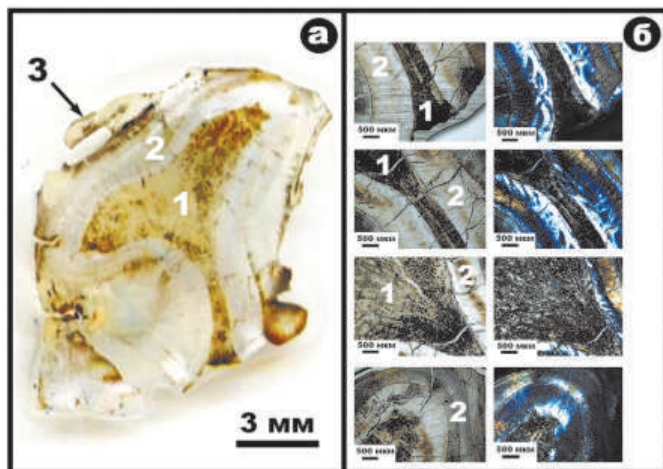


Рис. 8. Нижний моляр относительно молодой лошади (ЗОЗ-И-8/1): поперечное сечение дентинопульпарного комплекса (а) и его микростроение (б) в режимах параллельных (слева) и скрещенных (справа) николей. 1, 2, 3 — соответственно пульпа, дентин и зубная эмаль

Fig. 8. Lower molar of a relatively young horse (ZOZ-I-8/1): cross section of a heavily altered dentine-pulp complex (a) and its microstructure (b) in parallel modes (left) and crossed (right) nicols. 1, 2, 3 — pulp, dentin and tooth enamel, respectively

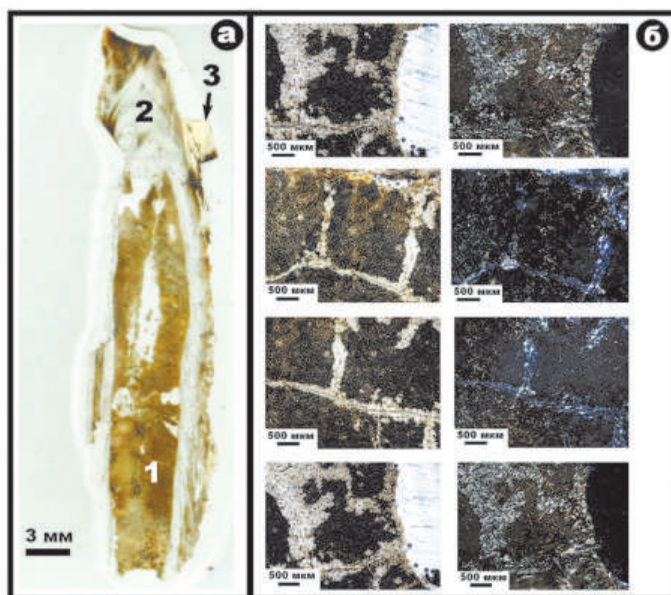


Рис. 9. Нижний моляр относительно старой лошади (ЗОЗ-И-8/2): поперечное сечение сильно изменённого дентинопульпарного комплекса (а) и его микростроение (б) в режимах параллельных (слева) и скрещенных (справа) николей. 1, 2, 3 — соответственно пульпа, дентин и фрагмент слоя зубной эмали

Fig. 9. Lower molar of a relatively old horse (ZOZ-I-8/2): cross section of a strongly modified dentine-pulp complex (a) and its microstructure (b) in parallel (left) and crossed (right) nicols modes. 1, 2, 3 — pulp, dentin and a fragment of a layer of tooth enamel, respectively

Проведённый анализ показал, что исследуемые костные остатки плейстоценовой лошади характеризуются сильно изменённой нанопористостью даже в сравнении с костями мамонтовой фауны с местонахождений в Печорском Приуралье и в Северном Прииртышье (рис. 10). Это можно объяснить не только более древним возрастом заозерских лошадей, но и более агрессивным «выеданием» их костного коллагена в условиях несколько более тёплого климата. Важно также отметить, что степень деградации нанопористости в костях и зубах в рассматриваемом случае практически совпадает, что свидетельствует об истощении зубами известного преимущества перед костями скелета в устойчивости к фоссилизации.

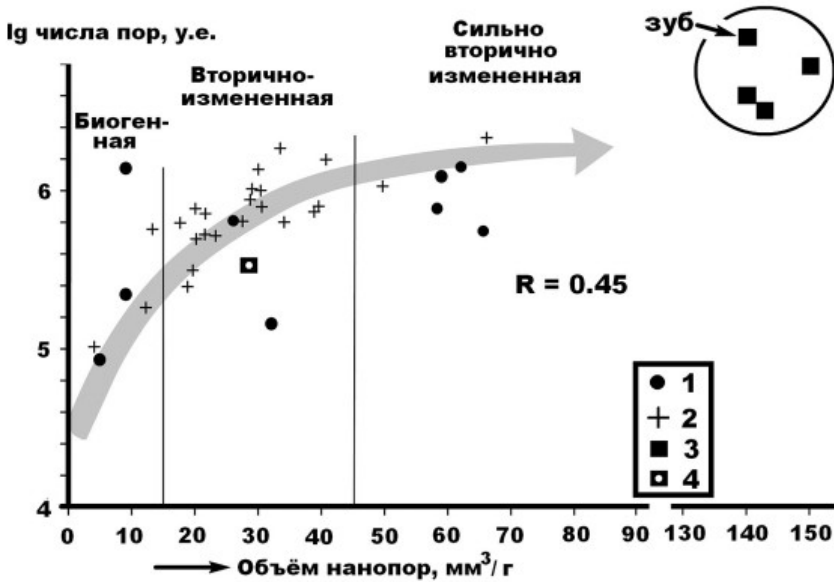


Рис. 10. Нанопористость ископаемых костей. 1, 2 — мамонтовая фауна, соответственно Печорское Приуралье и Прииртышский район Западной Сибири; 3 — плейстоценовые лошади со стоянки Заозерье; 4 — голоценовая лошадь с территории Печорского Приуралья

Fig. 10. Nanoporosity of fossil bones. 1, 2 — mammoth fauna, Pechora Fore-Urals and the Irtysh region of Western Siberia, respectively; 3 — Pleistocene horses from Zaozer'e; 4 — Holocene horse from the territory of the Pechora Fore-Urals

### Химический состав

Согласно результатам анализа химического состава (табл. 4), исследованные кости плейстоценовой лошади существенно иллювируются веществом грунтов, в которых они были захоронены, непосредственные признаки чего отмечены выше при описании гистологии костей. Содержание видимых загрязнений (visible contamination), обусловленных переотложением тонкодисперсного минерального вещества вмещающих грунтов в захороненные кости вследствие деятельности грунтовых вод, варьируется в исследуемых фрагментах скелета и зубах в пределах соответственно 12,4–23,2 и 3,5–4,2 мас.%. Таким образом, устойчивость к макрозагрязнениям у зубов оказалась в 4,5–5 раз выше, чем у костей.

Таблица 4. Химический (мас.%) и нормативно-минеральный (мол.%) состав костей плейстоценовых лошадей

Table 4. Chemical (wt.%) and regulatory-mineral (mol.%) Composition of bones of Pleistocene horses

| Компоненты                           | Образцы |       |       |       |       |
|--------------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|
|                                      | 1       | 2     | 3     | 4     | 5     |
| SiO <sub>2</sub>                     | 10,31   | 6,65  | 4,12  | 1,25  | 0,99  |
| TiO <sub>2</sub>                     | 0,16    | 0,08  | 0,06  | 0,01  | 0,01  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 4,55    | 2,79  | 2,04  | 0,52  | 0,48  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 0,02    | 0,01  | 0,04  | н. о. | н. о. |
| REE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 0,03    | 0,01  | 0,01  | 0,01  | н. о. |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 2,96    | 2,51  | 2,13  | 0,92  | 0,53  |
| NiO                                  | 0,03    | 0,02  | 0,02  | н. о. | н. о. |
| ZnO                                  | 0,01    | 0,03  | 0,02  | 0,02  | 0,01  |
| MnO                                  | 0,60    | 0,62  | 0,74  | 0,56  | 0,27  |
| MgO                                  | 1,17    | 0,29  | 0,29  | 0,82  | 0,30  |
| CaO                                  | 48,0    | 51,96 | 52,57 | 56,87 | 57,27 |
| SrO                                  | 0,09    | 0,09  | 0,09  | 0,10  | 0,10  |
| Na <sub>2</sub> O                    | 0,45    | 0,61  | 0,52  | 0,62  | 0,65  |
| K <sub>2</sub> O                     | 0,48    | 0,25  | 0,18  | 0,06  | 0,05  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>        | 30,84   | 33,77 | 36,77 | 37,94 | 39,09 |
| SO <sub>3</sub>                      | 0,29    | 0,30  | 0,39  | 0,30  | 0,25  |
| Br                                   | 0,01    | 0,01  | 0,01  | н. о. | н. о. |
| Ca/P <sub>ат</sub>                   | 1,97    | 1,95  | 1,81  | 1,90  | 1,86  |
| Карбонатапатит                       | 76,83   | 85,04 | 87,6  | 95,81 | 96,51 |
| Кварц                                | 2,89    | 0,90  | нет   | нет   | 0,53  |
| Рутил                                | 0,12    | 0,07  | 0,05  | 0,01  | 0,01  |
| Альбит                               | 4,37    | 5,84  | 5,11  | н. о. | 0,94  |
| Слюда                                | 4,30    | 1,12  | 2,62  | 0,56  | 0,47  |
| Хлорит                               | 3,53    | 0,86  | 0,88  | 2,51  | 0,91  |
| Эпидот                               | 5,21    | 3,79  | 1,44  | н. о. | н. о. |
| Гётит                                | 2,57    | 2,38  | 2,30  | 1,11  | 0,63  |
| Содержание C <sub>орг</sub> , мас. % | 5,14    | 7,26  | 8,47  | 5,72  | 3,38  |

Примечание. 1 — 303-1; 2 — 303-2; 3 — 303-3; 4 — 303-И-8/1; 5 — 303-И-8/2.  
Н. о. — не обнаружено.

Эмпирические формулы биоапатита и гётита: 1 — Ca<sub>10</sub>[(P<sub>5,19</sub>S<sub>0,04</sub>C<sub>0,77</sub>)<sub>6</sub>O<sub>24</sub>](OH)<sub>1,27</sub>(Fe<sub>0,87</sub>Mn<sub>0,13</sub>)O(OH); 2 — Ca<sub>10</sub>[(P<sub>5,21</sub>S<sub>0,04</sub>C<sub>0,75</sub>)<sub>6</sub>O<sub>24</sub>](OH)<sub>1,29</sub>(Fe<sub>0,78</sub>Mn<sub>0,22</sub>)O(OH); 3 — Ca<sub>10</sub>[(P<sub>5,55</sub>S<sub>0,05</sub>C<sub>0,40</sub>)<sub>6</sub>O<sub>24</sub>](OH)<sub>1,27</sub>(Fe<sub>0,72</sub>Mn<sub>0,28</sub>)O(OH); 4 — (Ca<sub>9,8</sub>Sr<sub>0,01</sub>Na<sub>0,19</sub>)<sub>10</sub>[(P<sub>5,16</sub>S<sub>0,04</sub>C<sub>0,80</sub>)<sub>6</sub>O<sub>24</sub>](OH)<sub>1,27</sub>(Fe<sub>0,59</sub>Mn<sub>0,41</sub>)O(OH); 5 — (Ca<sub>9,82</sub>Sr<sub>0,01</sub>Na<sub>0,17</sub>)<sub>10</sub>[(P<sub>5,16</sub>S<sub>0,04</sub>C<sub>0,68</sub>)<sub>6</sub>O<sub>24</sub>](OH)<sub>1,18</sub>

Пересчет загрязняющей кости иллювирированной примеси на нормативно-минеральный состав показывает, что она может быть сведена к семи минералам, два из которых — эпидот и гётит — являются диагенетическими, а остальные — кварц, полевые шпаты и филосиликаты — результат иллювирирования, непосредственно отражающий состав вмещающих кости грунтов. Пропорции между этими минералами позволяют сделать вывод о том, что вмещающими исследуемые фрагменты костей лошадей грунтами являются глинистые пески и супеси (рис. 11). Полученные данные вполне соответствуют литологии отложений культуровмещающего слоя стоянки Заозерье.



Рис. 11. Треугольник нормативно-минерального состава иллювирированной терригенной примеси в исследуемых костях и в современных континентальных осадках. Поля состава: 1–3 — пески соответственно кварцевые, хлорит-гидрослюдисто-кварцевые и гидрослюдисто-хлорит-кварцевые; 4, 5 — супеси соответственно хлорит-кварц-гидрослюдистые и гидрослюдисто-кварц-хлоритовые; 6–9 — суглинки и глины соответственно кварц-каолинит-гидрослюдистые, кварц-хлорит-гидрослюдистые, кварц-гидрослюдисто-хлоритовые, кварц-хлоритовые. Звёздочками показаны исследованные образцы костного детрита плейстоценовых млекопитающих Печорского Приуралья

Fig. 11. Triangle of the normative-mineral composition of the illuviated terrigenous admixture in the bones under study and in modern continental sediments. Fields of composition: 1–3 — quartz, chlorite-hydromica-quartz and hydromica-chlorite-quartz sands, respectively; 4, 5 — sandy loams (chlorite-quartz-hydromica and hydromica-quartz-chlorite, respectively); 6–9 — loam and clay (quartz-kaolinite-hydromica, quartz-chlorite-hydromica, quartz-hydromica-chlorite, quartz-chlorite, respectively). Asterisks indicate examined samples of bone detritus of the Pleistocene mammals of the Pechora Fore-Urals

## Микроэлементы

В составе исследуемых костных остатков обнаружены 57 микроэлементов (табл. 5), в том числе (в скобках процентная доля в общем балансе) 11 элементов-эссенциалов (0,7–4,5%), 20 физиологически активных элементов (90–97%) и 26 элементов-антибионтов (1–2,6%). 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 и др. (Улахович 1997; Орлов 1998). Вторая группа объединяет элементы, которые могут быть по происхождению как сингенетическими, унаследованными от организма, так и эпигенетическими, обусловленными фоссилизацией. Третья группа включает 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 биоапатите погребённых костей — весьма эффективных глеевых геохимических барьерах  $C_3$ – $C_4$  (Шварцев и др. 1982) — кальций и фосфор.

Расчёты кларков концентрации показали, что исследуемые кости в среднем обогащены элементами-эссенциалами в 2 раза относительно организмов и в 9 раз относительно глин. Физиологически активными элементами кости обогащены в 41 тыс. раз относительно организмов и в 1,5 раза относительно глин. По среднему содержанию элементов-антибионтов кости превосходят организмы в 1,1 млн раз, а глины — в 75 раз. В литогеохимическом отношении кости лошади очень специфичны. Так, по отношениям La/Th, Th/Sc, Th/U они в 6–100 раз уступают терригенным горным породам, а по отношению Co/Th, напротив, в 5–10 раз превосходят эти породы.

**Таблица 5. Содержание микроэлементов в костях плейстоценовой лошади на стоянке Заозерье, в граммах на тонну**

**Table 5. The content of trace elements in the bones of Pleistocene horses from the Zaozer'e site, ppm**

| Элементы                                | 303-1              | 303-2              | 303-3              | 303-И-8/1          | 303-И-8/2          |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| <b>Элементы-эссенциалы</b>              |                    |                    |                    |                    |                    |
| Be                                      | 2,687              | 1,579              | 1,534              | 1,225              | 0,503              |
| S                                       | 216,029            | 243,711            | 341,457            | 343,588            | 233,897            |
| Zn                                      | 109,252            | 111,785            | 134,116            | 136,223            | 135,874            |
| As                                      | 9,742              | 8,994              | 4,689              | 2,308              | 1,794              |
| Se                                      | 4,258              | 2,536              | 2,386              | 3,396              | 1,747              |
| Rb                                      | 8,11               | 4,372              | 14,124             | 0,558              | 0,44               |
| Mo                                      | 0,87               | 0,718              | 0,962              | 0,818              | 0,402              |
| Ag                                      | 0                  | 0,145              | 0                  | 0                  | 0                  |
| Cd                                      | 3,733              | 1,824              | 3,012              | 1,167              | 0,869              |
| Pb                                      | 10,211             | 7,887              | 7,927              | 7,158              | 3,118              |
| Th                                      | 1,423              | 1,162              | 2,057              | 0,862              | 0,359              |
| Сумма (11)                              | 366,315<br>(1,38%) | 384,713<br>(1,72%) | 512,264<br>(1,75%) | 497,303<br>(4,45%) | 379,003<br>(4,21%) |
| <b>Физиологически активные элементы</b> |                    |                    |                    |                    |                    |
| Li                                      | 7,307              | 4,995              | 11,793             | 3,127              | 3,127              |
| Ti                                      | 122,528            | 84,283             | 217,364            | 18,958             | 14,985             |
| V                                       | 63,572             | 53,845             | 101,525            | 23,991             | 32,698             |
| Cr                                      | 30,751             | 53,262             | 97,884             | 25,497             | 49,795             |

Продолжение табл. 5

| Элементы                   | 303-1                | 303-2               | 303-3                | 303-И-8/1           | 303-И-8/2            |
|----------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| Mn                         | 5104,009             | 3329,095            | 5363,604             | 2612,103            | 1952,149             |
| Fe                         | 18047,619            | 16541,182           | 20837,779            | 5819,442            | 4962,783             |
| Co                         | 12,444               | 5,887               | 11,149               | 4,054               | 2,644                |
| Ni                         | 128,673              | 78,887              | 197,658              | 53,558              | 37,203               |
| Cu                         | 47,615               | 35,154              | 36,333               | 14,193              | 9,091                |
| Ga                         | 3,751                | 2,583               | 5,08                 | 2,229               | 1,609                |
| Ge                         | 0,288                | 0,108               | 0,221                | 0,271               | 0,112                |
| Sr                         | 971,731              | 922,353             | 828,53               | 921,29              | 917,767              |
| Y                          | 172,185              | 67,98               | 52,111               | 136,33              | 56,057               |
| Zr                         | 35,005               | 25,246              | 16,99                | 17,109              | 8,439                |
| Sn                         | 0,22                 | 0,208               | 0,416                | 0,086               | 0,110                |
| Sb                         | 2,143                | 1,946               | 1,731                | 1,272               | 1,297                |
| Cs                         | 0,643                | 0,347               | 1,122                | 0,049               | 0,035                |
| Ba                         | 656,804              | 522,403             | 559,043              | 351,287             | 346,377              |
| Hf                         | 0,605                | 0,441               | 0,425                | 0,293               | 0,14                 |
| U                          | 28,912               | 38,993              | 59,16                | 24,396              | 22,61                |
| Сумма (20)                 | 25436,81<br>(96,07%) | 21769,2<br>(97,06%) | 28399,92<br>(97,25%) | 10029,54<br>(89,8%) | 8419,028<br>(93,54%) |
| <b>Элементы-антибионты</b> |                      |                     |                      |                     |                      |
| B                          | 13,767               | 12,959              | 19,089               | 13,841              | 10,14                |
| Sc                         | 12,328               | 8,411               | 13,597               | 8,045               | 5,245                |
| Ge                         | 0,288                | 0,108               | 0,221                | 0,271               | 0,112                |
| Nb                         | 0,284                | 0,222               | 0,435                | 0,037               | 0,018                |
| Ru                         | 0,012                | 0,01                | 0                    | 0,013               | 0,011                |
| Rh                         | 0,157                | 0,14                | 0,122                | 0,21                | 0,205                |
| Pd                         | 2,556                | 1,524               | 1,041                | 1,543               | 0,7                  |
| Te                         | 0,272                | 0,469               | 0,438                | 0,24                | 0,17                 |
| La                         | 269,357              | 99,825              | 116,74               | 281,337             | 74,74                |
| Ce                         | 56,722               | 30,429              | 26,645               | 51,27               | 12,398               |
| Pr                         | 39,287               | 14,03               | 14,599               | 38,295              | 11,991               |
| Nd                         | 165,272              | 61,806              | 60,138               | 154,685             | 49,899               |
| Sm                         | 26,725               | 10,18               | 9,483                | 23,28               | 8,301                |
| Eu                         | 6,498                | 2,54                | 2,255                | 5,607               | 2,115                |
| Gd                         | 29,88                | 11,485              | 9,893                | 24,825              | 9,601                |
| Tb                         | 3,501                | 1,375               | 1,165                | 2,771               | 1,153                |
| Dy                         | 20,309               | 7,929               | 6,535                | 15,983              | 6,72                 |
| Ho                         | 4,2                  | 1,645               | 1,305                | 3,286               | 1,369                |
| Er                         | 10,897               | 4,302               | 3,423                | 8,161               | 3,628                |
| Tm                         | 1,413                | 0,544               | 0,422                | 0,976               | 0,451                |
| Yb                         | 7,973                | 3,327               | 2,557                | 5,672               | 2,681                |
| Lu                         | 1,133                | 0,5                 | 0,375                | 0,797               | 0,377                |
| Ta                         | 0,049                | 0,032               | 0,035                | 0,063               | 0,034                |
| W                          | 0,218                | 0,105               | 0,193                | 0,246               | 0,084                |



Окончание табл. 5

| Элементы | 303-1             | 303-2              | 303-3              | 303-И-8/1          | 303-И-8/2         |
|----------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| Ti       | 0,201             | 0,067              | 0,111              | 0                  | 0,022             |
| Сумма    | 673,299<br>(255%) | 273,964<br>(1,22%) | 290,817<br>(1,00%) | 641,454<br>(5,75%) | 202,165<br>(2,25) |
| Итого    | 26476,42          | 22427,88           | 29203,0            | 11168,29           | 9000,196          |
| La/Sc    | 21,85             | 11,87              | 8,36               | 34,97              | 14,24             |
| La/Th    | 1,42              | 1,16               | 2,06               | 0,87               | 0,35              |
| Th/Sc    | 0,12              | 0,14               | 0,15               | 0,10               | 0,07              |
| Th/U     | 0,05              | 0,02               | 0,03               | 0,04               | 0,02              |
| Co/Th    | 8,74              | 5,07               | 5,42               | 4,69               | 7,36              |

Особое место среди микроэлементов занимают лантаноиды, которые приобрели в настоящее время большую популярность в качестве геохимических критериев оценки относительного возраста ископаемого костного детрита (McLennan 1994; Herwartz et al. 2013). В нашем случае суммарное содержание лантаноидов в костях достигает в среднем  $390 \pm 220$  граммов на тонну, что в 4–4,5 раза превышает сумму кларков лантаноидов в терригенных породах и в 1–3 млн раз сумму кларков в живых организмах. Соотношение между лёгкими (La–Eu) и тяжёлыми (Tb–Lu) лантаноидами в костях заозерских лошадей составляет  $7,65 \pm 1,24$ , что в 4,5–5 раз превышает значение аналогичной пропорции в терригенных породах. Понятно, что такое аномальное обогащение и такая пропорция могут иметь только эпигенетическую природу, т. е. могут быть обусловленными только фоссилизацией. Если принимать, что лантаноиды накапливаются в захороненных костях со средней скоростью 8–10 граммов на тонну за 1000 лет (Смирнов и др. 2009), то срок накопления в исследуемых костях 390 граммов на тонну лантаноидов определится в 49–39 тыс. лет. Это почти совпадает с калиброванными значениями полученными для костей радиоуглеродных дат.

Самой необычной геохимической особенностью костей заозерских лошадей является их аномальное обогащение элементами платиновой группы, а именно Pd, Rh, Ru. Содержание этих элементов колеблется в следующих пределах (в скобках кларки концентрации относительно терригенных горных пород): Pd = 1,041–2,556 грамма на тонну (7–26); Rh = 0,122–0,205 грамма на тонну (1400–2050); Ru = 0,01–0,013 грамма на тонну (20–26). Очевидно, что такое обогащение костей платиноидами тоже имеет эпигенетическую природу, а источником этих элементов могли выступить или грунтовые воды в среде захоронения, или непосредственно грунты, в которых были захоронены кости. Однако в любом случае причина аномального обогащения костей платиноидами была местной. Согласно гидрогеохимическим данным (личное сообщение Т. П. Митюшевой ИГ Коми НЦ УрО РАН), именно грунтовые воды в пермских отложениях, на субстрате которых располагается стоянка Заозерье, существенно обогащены Pd, Rh и Ru — до 0,01–30 миллиграммов на тонну, что почти на два порядка превышает средние содержания этих элементов в речных водах.

Суммарная концентрация микроэлементов в исследуемых образцах варьируется в диапазоне от 0,9 до 2,9 мас.%. При этом зубы по этой концентрации уступают костям скелета почти в 3 раза, что вполне закономерно, если учесть большую устойчивость зубов к фоссилизации. На генеральной диаграмме обогащения микроэлементами (рис. 12) фигуративные точки исследованных

образцов распадаются на две группы. В первую группу объединяются менее обогащенные микроэлементами образцы зубов, а во вторую — фрагменты костей скелета. При этом обнаруживается, что костные остатки исследуемой плейстоценовой лошади по суммарной концентрации микроэлементов существенно превосходят кости плейстоценовой фауны на территории Печорского Приуралья. Очевидно, что это обусловлено тем, что кости заозерских лошадей в 1,5–2 раза древнее.

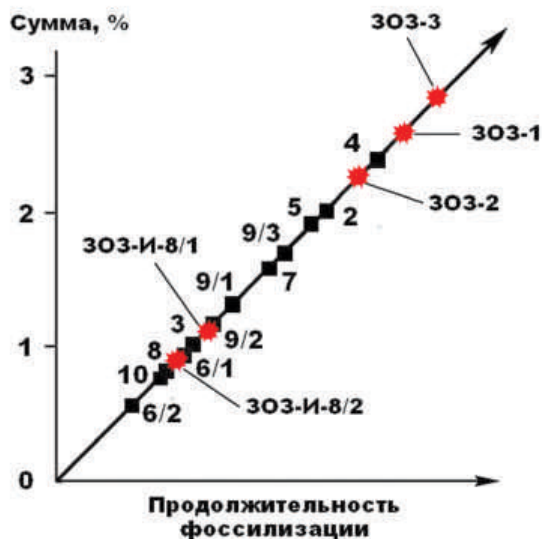


Рис. 12. Суммарное содержание микроэлементов в костях лошадей со стоянки Заозерье и мамонтовой фауны из Печорского Приуралья (Silaev et al. 2017). 1 — мамонт, моляр; 2 — лошадь, резец; 3 — медведь пещерный, череп; 4, 5 — мамонт, моляр; 6, 7, 9 — мамонт, бивень; 8 — носорог шерстистый, бедро; 10 — мамонт, череп; 11 — мамонт, лопатка; 12 — северный олень, большая берцовая кость

Fig. 12. Total content of trace elements in the horse's bones from the Zaozer'e site and mammoth fauna from the Pechora Fore-Urals (Silaev et al. 2017). 1 — mammoth, molar; 2 — horse, incisor; 3 — cave bear, skull; 4, 5 — mammoth, molar; 6, 7, 9 — mammoth, tusk; 8 — woolly rhinoceros, femur; 10 — mammoth, skull; 11 — mammoth, scapula; 12 — reindeer, tibia

Анализ показывает, что по характеру и степени обогащения микроэлементами можно судить об относительном возрасте исследуемых образцов костей внутри коллекции. В качестве критерия хронологической неоднородности последней может выступать отношение суммарной концентрации эпигенетических элементов-антибионтов к суммарной концентрации элементов-эссенциалов, в значительной степени унаследованных от соответствующих животных. По величине этого отношения исследуемые образцы выстраиваются в следующую последовательность увеличения степени фоссилизации костей и, следовательно, их относительного возраста: 303-И-8/2 (0,53) < 303-3 (0,57) < 303-2 (0,71) < 303-И-8/1 (1,29) < 303-1 (1,84). Из приведённого ряда следует, что степень обогащения элементами-антибионтами относительно содержания элементов-эссенциалов очень неравномерная, что отражается в вариации

значений вышеупомянутого отношения для костей скелета в диапазоне от 0,57 до 1,83 (в 3,2 раза), а для зубов — от 0,53 до 1,29 (в 2,4 раза). Небольшое расхождение в значениях коэффициента между костями и зубами объясняется тем, что последние в принципе более устойчивы к фоссилизации. Учитывая то, что степень обогащения ископаемых костных остатков происходит пропорционально длительности фоссилизации, можно предположить, что на стоянке Заозерье мы имеем дело, по меньшей мере, с двумя хронологическими группами костей — более древней (ЗОЗ-1 и ЗОЗ-И-8/1) и несколько более молодой (ЗОЗ-2, ЗОЗ-3 и ЗОЗ-И-8/2).

Таким образом, мы приходим к выводу о вероятной асинхронности костных остатков на исследуемой стоянке — фаунистические остатки на ней накапливались в течение достаточно продолжительного времени, что отражается как в результатах радиоуглеродного датирования костей, подразделяющихся на две группы дат — около 35 и 38–40 тыс. л. н. (см. табл. 2), так и в результатах их геохимических исследований.

### Костный биоапатит

Кости млекопитающих представляют собой так называемый умный органо-минеральный композит, состоящий из органической матрицы и производимого ею минерального вещества, которое в силу биологического происхождения можно называть биоапатитом. Известно, что в ходе фоссилизации погребённых костей биоапатит подвергается разнообразным изменениям, которые могут быть источником важной генетической информации.

На рентгеновских дифрактограммах биоапатита исследуемых костных образцов регистрируются все основные отражения, характерные для этого минерала, но с разной степенью разрешения, значительно большей для зубов, нежели костей скелета (рис. 13). Это — закономерный факт, обусловленный более высокой степенью кристалличности апатита в зубном дентине и особенно в зубной эмали (Person et al. 1995). В нашем случае степень кристалличности оценивалась по отношению интенсивности основных отражений:  $CI = (I_{300} + I_{202})/I_{121}$ . Согласно полученным результатам, индекс кристалличности скачкообразно возрастает в направлении от костей скелета (0,59–0,94) к зубам (1,23–1,27) лошадей.

Параметры элементарной ячейки биоапатита отвечают гидроксилкарбонатапатиту В-типа, но при этом варьируются. В биоапатите костей значения  $a_0$  и  $c_0$  составляют соответственно 9,404–9,410 и 6,872–6,882 Å, а в биоапатите зубов — 9,432 и 6,874–6,876 Å. На сводной диаграмме полученные нами данные достаточно закономерно распределяются по генеральным полям костного и зубного апатита: биоапатит в костях по сравнению с таковым в зубах характеризуется более низким значением  $a_0$ , но, напротив, более высоким значением  $c_0$  (рис. 14). Как показали эксперименты, такие противоположно направленные тренды значений параметров элементарной ячейки указывают на снижение при переходе от костей к зубам содержания углерода именно в структуре карбонатапатита В-типа (Брик и др., 2013).

В инфракрасных спектрах (рис. 15) отчетливо регистрируются основные полосы  $\nu_3$  и  $\nu_4$  поглощения на  $PO_4$ -группах, а также полосы  $\nu_2$ – $\nu_4$  поглощения на группах  $CO_3$ , изоморфно замещающих фосфатные анионы. Признаков поглощения на группах  $CO_3$ , замещающих ОН-группы (валентные анионы),

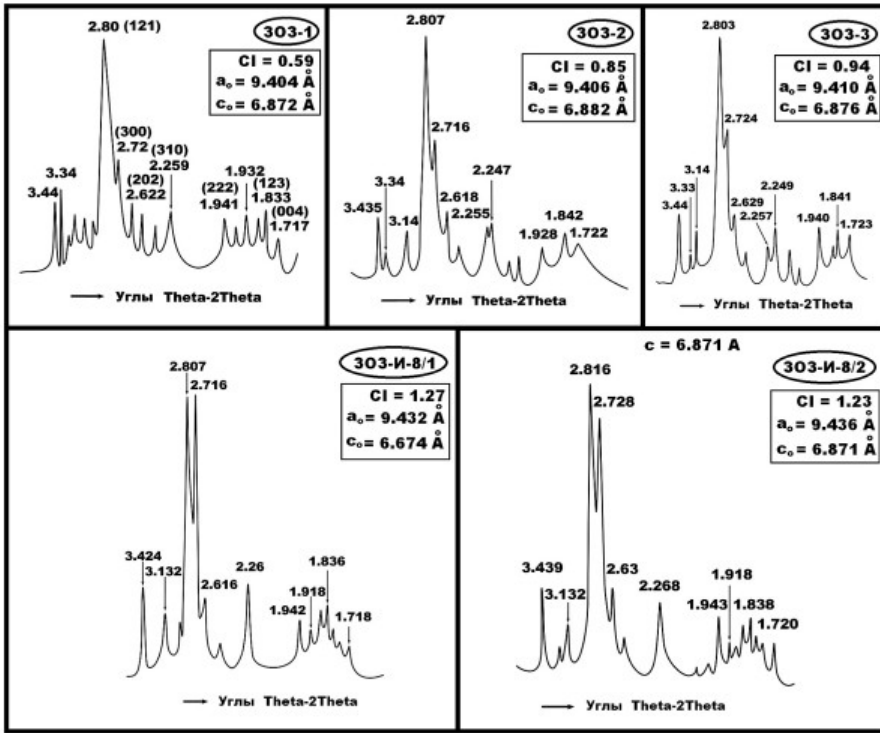


Рис. 13. Рентгеновские дифрактограммы биоапатита в исследуемых образцах костного дентрита. CI — рентгеновский индекс кристалличности;  $a_0$ ,  $c_0$  — параметры элементарной ячейки  
 Fig. 13. X-ray diffractograms of bioapatite in the studied samples of bone detritus. CI is the X-ray Crystallinity Index;  $a_0$ ,  $c_0$  — unit cell parameters

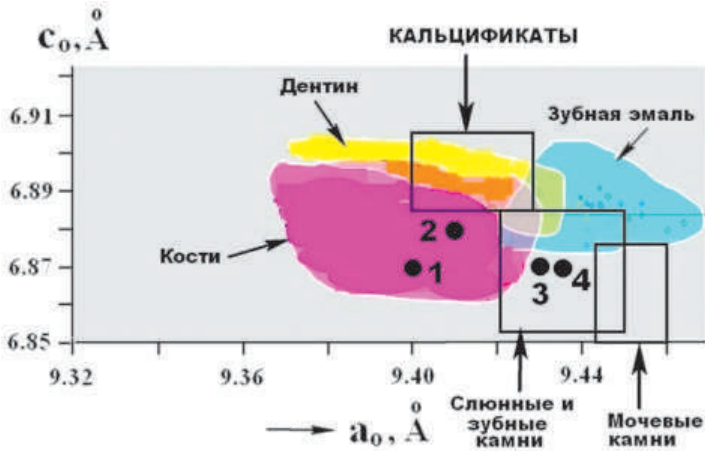


Рис. 14. Генеральная диаграмма параметров элементарной ячейки биоапатита в исследуемых костях: 1 — 303-1, 2; 2 — 303-3; 3 — 303-И-8/1; 4 — 303-И-8/2  
 Fig. 14. General diagram of the parameters of the unit cell of bioapatite in the bones under study: 1 — ZOZ-1, 2; 2 — ZOZ-3; 3 — ZOZ-I-8/1; 4 — ZOZ-I-8/2

не обнаружено. Таким образом, результаты инфракрасной спектроскопии подтверждают тот факт, что биоапатит в костных остатках плейстоценовых лошадей со стоянки Заозерье практически нацело представлен гидроксилкарбонатапатитом В-типа.

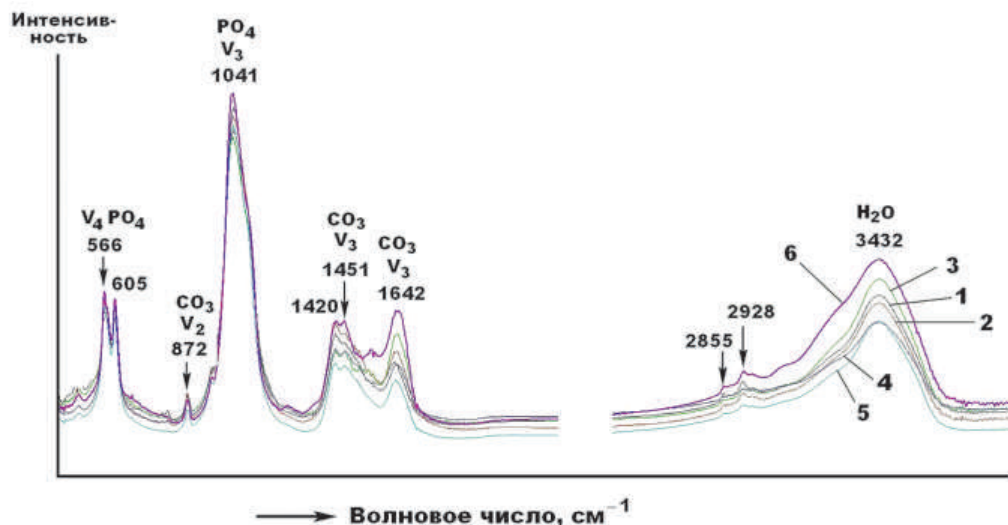


Рис. 15. Спектры ИК-поглощения в исследуемых костях: 1 — ЗОЗ-2; 2 — ЗОЗ-2; 3 — ЗОЗ-3; 4 — ЗОЗ-И-8/1; 5 — ЗОЗ-И-8/2; 6 — голоценовая лошадь с территории Печорского Приуралья  
 Fig. 15. IR absorption spectra in the studied bones: 1 — ZOZ-2; 2 — ZOZ-2; 3 — ZOZ-3; 4 — ZOZ-I-8/1; 5 — ZOZ-I-8/2; 6 — Holocene horse from the Pechora Fore-Urals

Химический состав биоапатита в исследуемых костях определялся рентгеноспектральным микрозондовым методом (табл. 6). Согласно полученным данным, этот минерал имеет сложный состав как в катионной, так и анионной подрешётках, что хорошо отражают соответствующие эмпирические формулы минерала. Из последних следует, что биоапатит и в костях, и в зубах заозерских лошадей содержит структурную примесь серы и кремния, обусловленную эпигенетическими изменениями первичного биоапатита в ходе фоссилизации костей.

Основной кристаллохимической особенностью биоапатита является углеродистость, обеспеченная частичным замещением в структуре этого минерала фосфора углеродом. Степень такого замещения можно оценить по величине атомной пропорции между кальцием и фосфором (апатитовый модуль). Расчеты показали, что биоапатит в костных остатках заозерских лошадей является умеренно углеродистым и при этом гораздо более однородным по степени углеродизации, чем, например, биоапатит в костях мамонтовой фауны на территории Печорского Приуралья (рис. 16). Этот факт подтверждает залегание костных остатков на стоянке Заозерье *in situ*.

Таблица 6. Химический состав коллагена (1–3) и биоапатита (4–8), мас. %  
Table 6. The chemical composition of collagen (1–3) and bioapatite (4–8), wt. %

| № п/п | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO   | CaO   | BaO   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub> | Cl   |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------------------------------|-----------------|------|
| 1     | 0,31             | н. о.                          | н. о.                          | н. о.                          | н. о.                          | н. о.                          | н. о.                          | н. о. | н. о. | н. о. | н. о.                         | 0,73            | 1,27 |
| 2     | 0,95             | 0,39                           | 0,65                           | «                              | «                              | «                              | «                              | «     | «     | «     | «                             | 0,83            | 1,49 |
| 3     | н. о.            | н. о.                          | н. о.                          | «                              | «                              | «                              | «                              | «     | «     | «     | «                             | 0,43            | 0,39 |
| 4     | 1,35             | н. о.                          | н. о.                          | «                              | «                              | «                              | «                              | «     | 56,0  | «     | 38,12                         | 2,13            | 2,4  |
| 5     | н. о.            | н. о.                          | н. о.                          | «                              | «                              | «                              | «                              | 1,19  | 55,46 | «     | 38,79                         | 1,53            | 3,1  |
| 6     | «                | «                              | н. о.                          | «                              | «                              | «                              | «                              | н. о. | 56,11 | «     | 37,23                         | 2,29            | 4,37 |
| 7     | «                | «                              | «                              | «                              | «                              | «                              | «                              | 1,36  | 55,11 | «     | 42,11                         | 0,68            | 0,74 |
| 8     | «                | «                              | «                              | «                              | «                              | «                              | «                              | н. о. | 57,26 | «     | 39,23                         | 2,79            | 0,72 |

Примечание. 1, 2 — 303-И-8/1; 3 — 303-И-8/2; 4–7 — 303-И-8/1; 8 — 303-И-8/2.

Эмпирические формулы: 4 — Ca<sub>10</sub>[(P<sub>5,37</sub>Si<sub>0,23</sub>S<sub>0,27</sub>C<sub>0,13</sub>)O<sub>24</sub>](OH)<sub>1,23</sub>Cl<sub>0,68</sub>)<sub>1,91</sub>; 5 — (Ca<sub>9,80</sub>Mn<sub>0,20</sub>)<sub>10</sub>[(P<sub>5,42</sub>S<sub>0,19</sub>C<sub>0,39</sub>)O<sub>24</sub>](OH)<sub>0,92</sub>Cl<sub>0,88</sub>)<sub>1,80</sub>; 6 — Ca<sub>10</sub>[(P<sub>5,23</sub>S<sub>0,29</sub>C<sub>0,48</sub>)O<sub>24</sub>](OH)<sub>0,93</sub>Cl<sub>0,68</sub>)<sub>1,81</sub>; 7 — (Ca<sub>9,81</sub>Mn<sub>0,09</sub>)<sub>10</sub>[(P<sub>5,91</sub>S<sub>0,08</sub>C<sub>0,01</sub>)O<sub>24</sub>](OH)<sub>1,86</sub>Cl<sub>0,21</sub>)<sub>2,07</sub>; 8 — Ca<sub>10</sub>[(P<sub>5,40</sub>S<sub>0,34</sub>C<sub>0,26</sub>)O<sub>24</sub>](OH)<sub>1,88</sub>Cl<sub>0,20</sub>)<sub>1,91</sub>

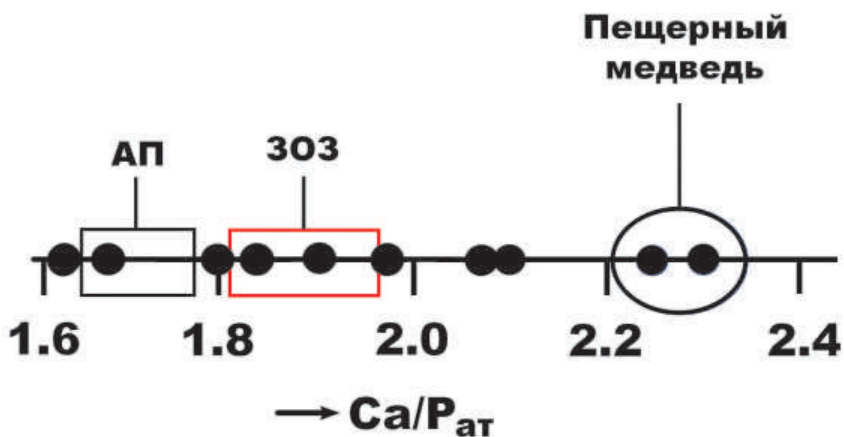


Рис. 16. Вариации значений апатитового модуля в костном биоапатите. Чёрные кружки — мамонтовая фауна с территории Печорского Приуралья; 303 — плейстоценовые лошади со стоянки Заозерье; АП — эндогенный хлорапатит из флогопитового месторождения Слюдянка, Ковдорского железорудного месторождения, Селигдарского апатитового месторождения (Булах 1984). Аномальность кристаллохимического состава остатков пещерного медведя обусловлена кальцитизацией костного детрита при захоронении в условиях карстовых пещер (Медвежья пещера, Северный Урал)

Fig. 16. Variations of apatite module values in bone bioapatite. Black circles — mammoth fauna from the Pechora Fore-Urals; ZOZ — Pleistocene horses from Zaozer'e; AP is an endogenous chlorapatite from the Slyudyanka phlogopite deposit, the Kovdor iron ore deposit, and the Seligdar apatite deposit (Bulakh 1984). The abnormality of the crystal-chemical composition of the remains of the cave bear is due to calcification of bone detritus during burial in karst caves (Medvezhia Peshera, Northern Urals)

## Органический матрикс

Присутствие органического вещества в ископаемых костях легко выявляется термическим методом (Вотьяков и др. 2009; Смирнов и др. 2009; Votyakov et al. 2010). На полученных нами кривых нагревания (рис. 17) зарегистрированы все три характерных для костей термических эффекта: 1) эндотермический эффект А с экстремумом при 94–100 °С — низкотемпературная дегидратация кости с потерей 5–10% исходной массы (состав выделившихся газов —  $H_2O$ ); 2) преобладающий по интенсивности экзотермический эффект В1 с экстремумом при 299–310 °С — выгорание низкомолекулярного органического вещества с потерей 6–16% исходной массы (состав выделившихся газов —  $CO_2$ ,  $NO$ ,  $H_2O$ ); 3) экзотермический эффект В2 с экстремумом при 315–400 °С, сохранившийся лишь в виде перегиба на высокотемпературном крыле эффекта В1 — выгорание высокомолекулярного органического вещества с потерей до 8% исходной массы (состав газов —  $NO$ ,  $CO_2$ ). При дальнейшем нагревании происходит декарбонатизация биоапатита. Общая потеря исходной массы, приходящаяся на экзотермические эффекты, составляет для костей заозерских лошадей 11–17%, что в 1,5–2,5 раза меньше содержания органического вещества в свежих костях. Следует отметить, что на кривых нагревания вещества зубов практически не проявляется эффект В2, потеря массы, приходящаяся на экзотермический эффект В1, составляет 5,5–8%, что объясняется существенно меньшим содержанием органического вещества в зубах по сравнению с костями.

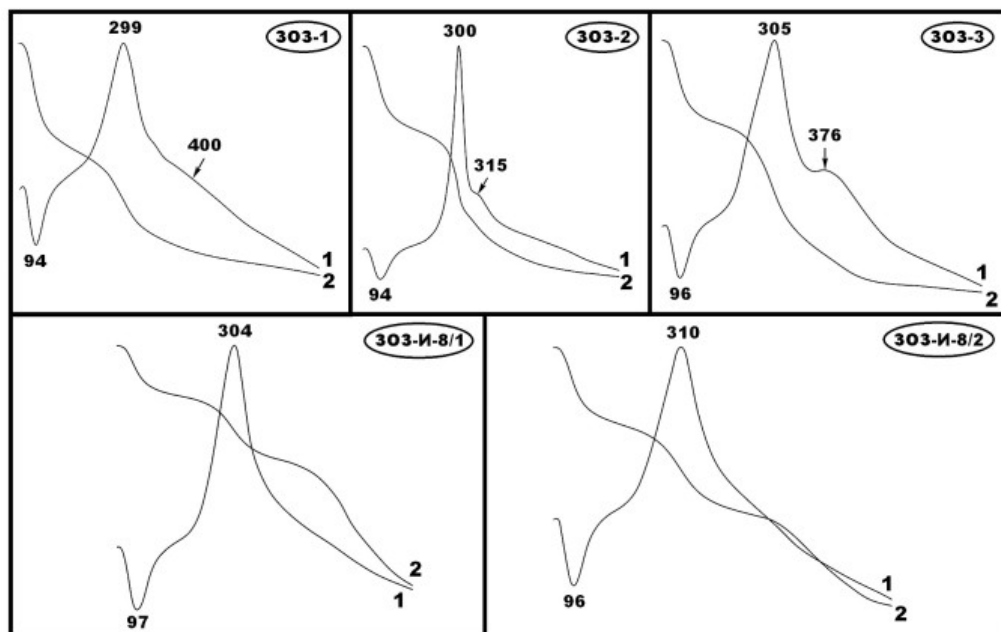


Рис. 17. Результаты термического анализа костных остатков плейстоценовых лошадей со стоянки Заозерье. Кривые: 1 — нагревания, 2 — потери веса

Fig. 17. Results of thermal analysis of the Pleistocene horse bone remains from Zaozer'e. Curves: 1 — heating, 2 — weight loss

Содержание  $C_{\text{орг}}$  в исследуемых образцах составляет (мас.%): ЗОЗ-1–5,14; ЗОЗ-2–7,46; ЗОЗ-3–8,47; ЗОЗ-И-8/1–5,72; ЗОЗ-И-8/2–3,38. Эти данные находятся в сильной прямой корреляции ( $r = 0,93$ ) с отмеченной выше потерей массы выгорающего при нагревании костного ОБ. Соответствующее уравнение регрессии, по которому можно вычислять содержание  $C_{\text{орг}}$  по данным термического анализа, имеет вид:  $C_{\text{орг}} = 0,43(\Delta P_{\text{ext}}) + 1,08$ .

Выделение коллагена из исследуемых костей осуществлялось стандартным химическим методом деминерализации. В результате из всех образцов было выделено органическое вещество с выходом в пределах 1,96–14,4 мас.%. Полученный из костей и зубов коллаген различается по окраске, в костях он бурый, в зубах жёлтый (рис. 18), что свидетельствует о разной степени деградации — значительно большей у костного коллагена. Тем не менее, элементный состав исследуемого коллагена оказался довольно близким, составляя в среднем (мас.%): С = 66,46; N = 20,24; Н = 2,11. Отношение С/Н колеблется в пределах 3,25–3,28, что вполне приемлемо для проведения радиоуглеродного датирования и изотопных исследований.

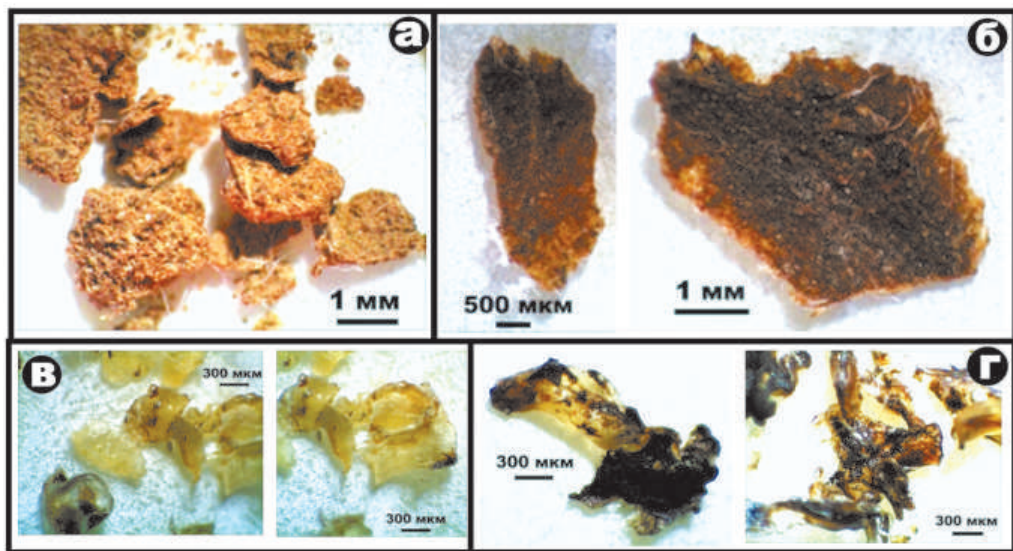


Рис. 18. Внешний вид выделенного из исследуемых костей коллагена: а — ЗОЗ-1; б — ЗОЗ-2; в — ЗОЗ-И-8/1; г — ЗОЗ-И-8/2

Fig. 18. Collagen extracted from the bones analyzed in the present study: а — ZOZ-1; б — ZOZ-2; в — ZOZ-I-8/1; г — ZOZ-I-8/2

В составе костного коллагена заозерских лошадей установлено 14 белковых аминокислот, в том числе 6 незаменимых (табл. 7). В составе аланина и аспарагиновой кислоты выявлены оба энантиомера, отношение D/L для аланина составляет 0,04, для аспарагиновой кислоты — 0,06, что близко совпадает с данными по коллагену палеолитического усть-ишимского человека (Силаев и др. 2017). В целом по общей картине аминокислотного состава костный коллаген заозерских лошадей близок к таковому у ископаемой мамонтовой фауны



на территории Печорского Приуралья, но пропорции между отдельными аминокислотами довольно упорядоченно изменяются в зависимости от возраста костей (рис. 19).

**Таблица 7. Белковые аминокислоты, установленные в костном коллагене плейстоценовых животных на севере европейской части России**

**Table 7. Protein amino acids found in bone collagen of Pleistocene animals in the north of the European part of Russia**

| Аминокислоты               | 1            |              | 2             |              | 3             |              |
|----------------------------|--------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
|                            | мг/г         | %            | мг/г          | %            | мг/г          | %            |
| Глицин, Gly                | 18,53        | 22,07        | 125,53        | 23,92        | 210,84        | 21,25        |
| Аланин, Ala                | 8,99         | 10,71        | 53,82         | 10,26        | 95,68         | 9,64         |
| Валин, Val*                | 3,08         | 3,67         | 15,34         | 2,92         | 27,45         | 2,77         |
| Лейцин, Leu*               | 4,76         | 5,67         | 19,71         | 3,76         | 35,56         | 3,58         |
| Изолейцин, Ile*            | 1,50         | 1,79         | 6,58          | 1,25         | 13,71         | 1,38         |
| <i>Алифатические</i>       | <i>36,86</i> | <i>43,90</i> | <i>220,98</i> | <i>42,11</i> | <i>383,24</i> | <i>38,62</i> |
| Фениламин, Phe*            | 3,41         | 4,06         | 13,28         | 2,53         | 23,14         | 2,33         |
| Тирозин, Tyr               | 0,69         | 0,82         | 11,40         | 2,17         | 26,70         | 2,69         |
| <i>Ароматические</i>       | <i>4,1</i>   | <i>4,88</i>  | <i>24,68</i>  | <i>4,70</i>  | <i>49,84</i>  | <i>5,02</i>  |
| Лизин, Lys* (основные)     | 1,92         | 2,29         | 18,46         | 3,52         | 32,52         | 3,28         |
| Глутаминовая кислота, Glu  | 8,61         | 10,25        | 50,59         | 9,64         | 93,98         | 9,47         |
| Аспарагиновая кислота, Asp | 5,36         | 6,38         | 27,57         | 5,25         | 52,77         | 5,32         |
| <i>Кислые</i>              | <i>13,97</i> | <i>16,64</i> | <i>78,16</i>  | <i>14,89</i> | <i>146,75</i> | <i>14,79</i> |
| Серин, Ser                 | 4,03         | 4,80         | 23,55         | 4,49         | 44,28         | 4,46         |
| Треонин, Thr*              | 2,49         | 2,96         | 21,72         | 4,14         | 77,73         | 7,83         |
| <i>Гидроксильные</i>       | <i>6,52</i>  | <i>7,76</i>  | <i>45,27</i>  | <i>8,63</i>  | <i>122,01</i> | <i>12,30</i> |
| Пролин, Pro                | 13,46        | 16,03        | 83,46         | 15,90        | 160           | 16,13        |
| Гидроксипролин, Нур        | 6,87         | 8,50         | 53,74         | 10,25        | 94,84         | 9,86         |
| <i>Имино</i>               | <i>20,33</i> | <i>24,53</i> | <i>137,20</i> | <i>26,15</i> | <i>254,84</i> | <i>25,99</i> |
| Сумма                      | 83,97        | 100          | 524,75        | 100          | 992,2         | 100          |

*Примечание.* \* Незаменимые белковые аминокислоты. 1 — носорог шерстистый (30–27 тыс. л. н.), Печорское Приуралье; 2 — лошадь со стоянки Заозерье (около 40 тыс. л. н.); 3 — медведь пещерный (55–45 тыс. л. н.), Северный Урал

Так, относительные содержания алифатических аминокислот, за исключением глицина, имеют тенденцию к сокращению в направлении от более молодых костей шерстистого носорога к промежуточным по возрасту костям заозерских лошадей и далее к наиболее древним костям пещерного медведя. В группе ароматических аминокислот фенилаланин демонстрирует ту же тенденцию, а тиразин — противоположную, т. е. его относительное содержание в указанной выше хронологической последовательности костных остатков возрастает. Основные и кислые аминокислоты (лизин, глутаминовая и аспарагиновая

кислоты) проявляют тенденцию убывания содержаний, а в группе гидроксильных аминокислот серин убывает, а тирозин, напротив, прибывает. Наконец, аминокислоты в группе имино — пролин и гидроксипролин — имеют хронологическую тенденцию роста относительных содержаний.

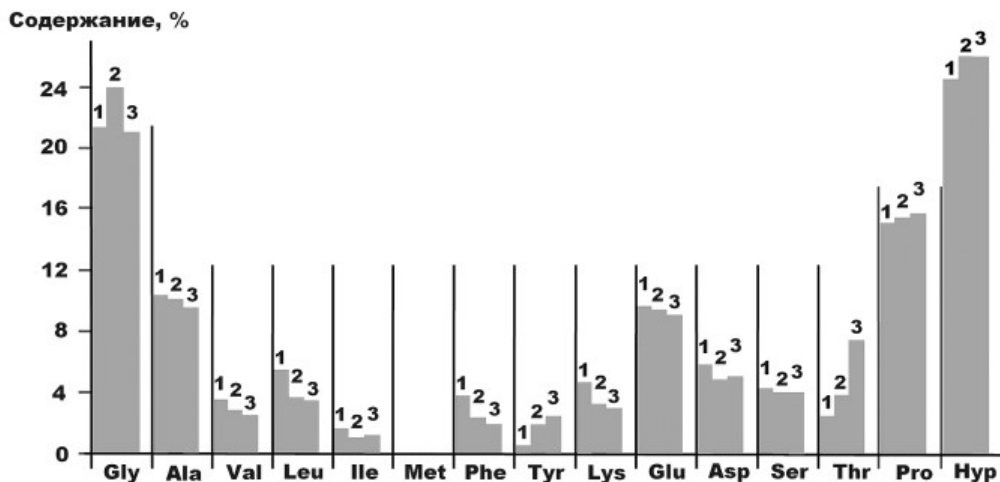


Рис. 19. Относительное содержание аминокислот в костном коллагене шерстистого носорога (1), плейстоценовых лошадей со стоянки Заозерье (2), пещерного медведя (3)

Fig. 19. Relative content of amino acids in the bone collagen of woolly rhinoceros (1), Pleistocene horses from the Zaozer'e site (2), and cave bear (3)

Таким образом, проведённые исследования, вероятно, впервые выявили факт хронологически неравномерной деградации аминокислотного состава костного коллагена в ходе фоссилизации костных остатков. Получается, что 64% аминокислот, зарегистрированных нами в костном коллагене плейстоценовых крупных млекопитающих, включая и заозерских лошадей, имеют в ходе фоссилизации тенденцию к сокращению относительных содержаний, а 29%, напротив, демонстрируют тренд увеличения содержаний. Исключением из этого правила служит только глицин, который показывает волнообразное изменение — при переходе от костей шерстистого носорога к костям заозерских лошадей его относительное содержание возрастает, а с переходом к костным остаткам пещерного медведя снижается.

В сканирующем электронном микроскопе выявляются как микроструктура костного коллагена, так и сконцентрированные на нём в результате растворения биоапатита иллювирированные в кость минеральные загрязнения. Коллаген из костей скелета (рис. 20) характеризуется плотным массивным сложением с плохим разрешением волокнистой микроструктуры. При этом наблюдается значительное засорение ксеноминеральными примесями, выделяющимися на изображениях в режиме упруго отражённых электронов светло-серой и белой окраской. Коллаген из зубов имеет чёткую волокнисто-пластинчатую микроструктуру, обусловленную срастаниями коллагена с так называемыми дентинными трубочками. В препаратах такой коллаген представлен как поперечными (рис 20, в, г), так и продольными (рис. 21, д–м; рис. 22) сечениями.

Минеральные загрязнения состоят из минералов четырех типов: силикаты, кислородные соли, оксиды и самородные металлы.

Среди силикатов преобладают полевые шпаты, хлориты и слюды (табл. 8). Полевые шпаты представлены *ортоклазом*  $K_{0,99-1,02}[Al_{1-1,07}Si_{2,93-3}O_8]$  и *анортоклазом* состава  $(Na_{0,85-1,03}K_{0-0,15})[Al_{1-1,07}Si_{2,97-3}O_8]$ . *Хлориты* относятся к железисто-магнезиальным видам (клинохлор-пикнохлорит) —  $(Mg_{3,15-3,98}Fe_{0,88-1,81}Mn_{0-0,04}$

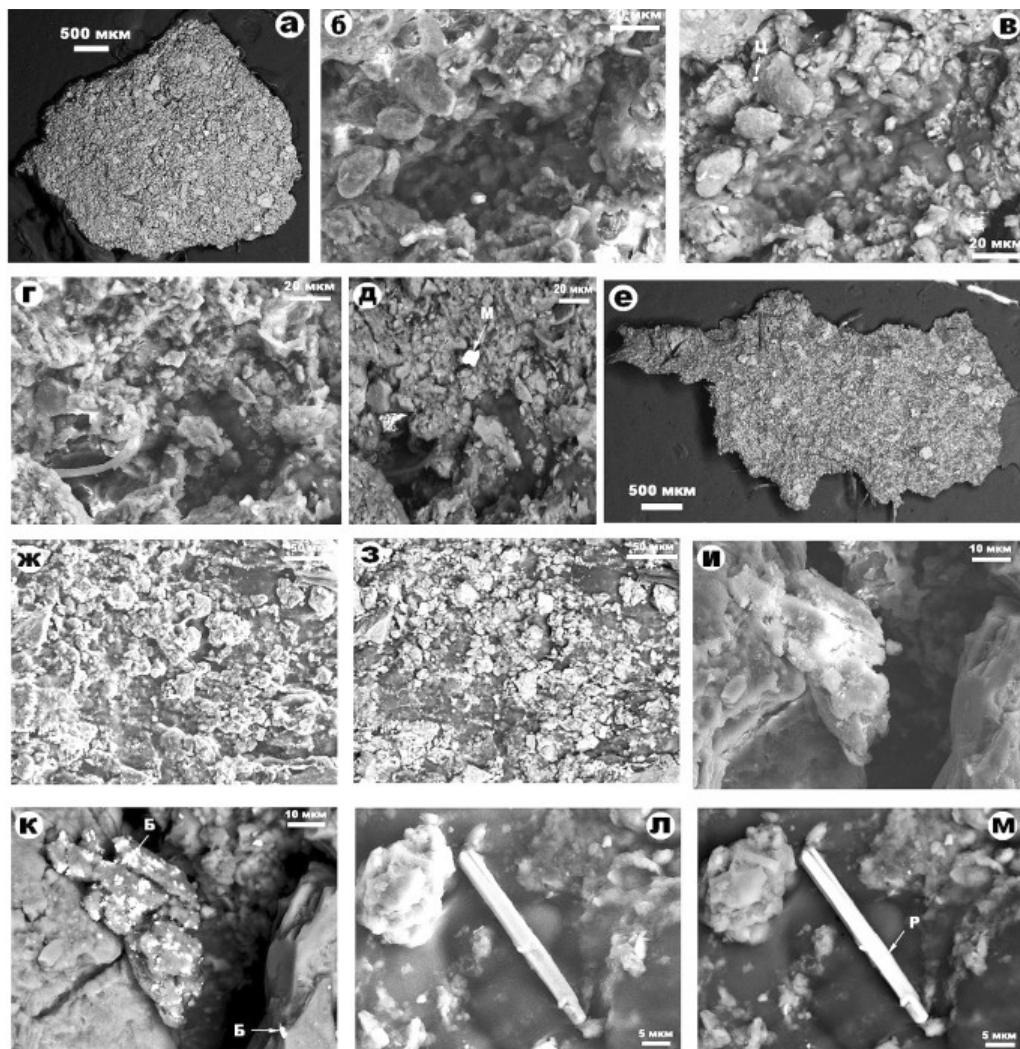


Рис. 20. СЭМ-изображения коллагена, выделенного из образцов ZOZ-1, 2 в режимах упруго отражённых (а, в, д, е, з, к, м) и вторичных (б, г, ж, и, л) электронов. Светло-серые и белые частицы на изображениях в режиме упруго отражённых электронов — иллювирированные минеральные загрязнения. Отмеченные минералы: Ц — циркон, М — магнетит, Б — барит, Р — рутил

Fig. 20. SEM images of collagen extracted from ZOZ-1 and 2 samples under the elastic-reflected (a, b, d, e, z, k, m) and secondary (b, g, j, i, l) electrons regimes. Light gray and white particles are illuviated mineral contaminants. Noted minerals: C — zircon, M — magnetite, B — barite, P — rutile

$Ti_{0-0,08/5}Al_{0,99-1,12}[AlSi_3O_{10}](OH)_{7,97-8,16}$ . Слюды по составу могут быть определены как смесь мусковита-селадонита состава  $KAl_{1,01-1,82}(Mg_{0-0,53}Fe_{0,09-0,39}Ti_{0-0,07})_{0,18-0,99}[Al_{0-0,85}Si_{3,15-4}O_{10}](OH)_{2-2,08}$ . Относительное содержание мусковита и селадонита в таких смесях колеблется в очень широких пределах, соответственно 0–0,82 и 0,18–1,0. Меньшим распространением среди силикатов пользуются циркон  $(Zr_{0,94-1}Sc_{0-0,06})[SiO_4]$ , вюаньтит-титанит  $Ca_{1-1,01}(Ti_{0,58-0,75}Al_{0,25-0,34}Fe_{0,05-0,07})_{0,99}[SiO_{4,58-4,75}]Cl_{0,25-0,42}$  (пропорция между титанитом и вюаньтитом составляет в среднем 4:1).

Кислородные соли (табл. 9) представлены монацитом  $(Ce_{0,48-0,51}La_{0,25-0,27}Nd_{0,21-0,23})_{0,98-1}[PO_4]$ , баритом  $(Ba_{0,96-0,97}Ca_{0,03-0,04})[SO_4]$ , ангидритом  $Ca[SO_4]$ .

Оксидные соединения подразделяются на безводные титановые и оксигидроксиды (табл. 10). В число первых входят кварц, рутил  $(Ti_{0,98-1}V_{0-0,01}Zr_{0-0,01})O_2$ ; ильменит  $(Fe_{0,76-0,98}Mn_{0,02-0,15})_{0,91-1}(Ti_{0,81-1}Fe_{0-0,18}V_{0-0,02})O_3$ ; магнетит  $(Fe_{0,99-1}Mn_{0-0,01})_{0,91-2}Ti_{0-0,09}O_4$ . Ко вторым относятся партриджит с примесью тантала и манганит  $(Mn_{0,80-0,81}Fe_{0,13}Al_{0,06-0,07})O(OH)$ .

Самородные металлы представлены железом состава  $Fe_{0,84-1}Si_{0-0,09}Al_{0-0,06}Mn_{0-0,01}Ti_{0-0,01}S_{0-0,09}$ . Его частицы обнаружены в костных образцах ЗОЗ-1, 2, 3.

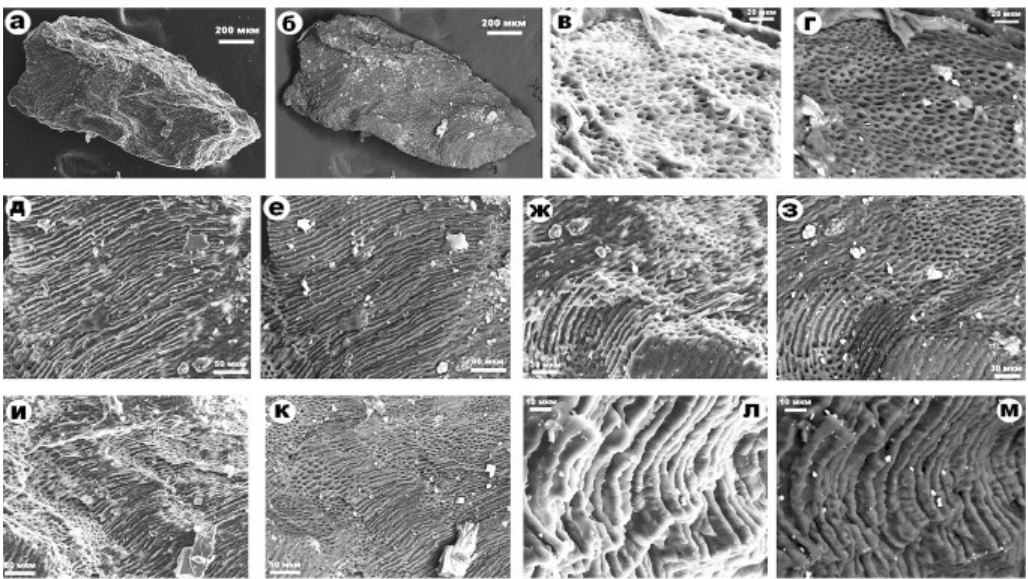


Рис. 21. СЭМ-изображения коллагена, выделенного из образца ЗОЗ-И-8/1 в режимах вторичных (а, в, д, ж, и, л) и упруго отражённых (б, г, е, з, к, м) электронов: а, б — частица коллагена; в, г — поперечные сечения вытравленных дентинных трубочек; д–м — продольные сечения вытравленных дентинных трубочек. Редкие белые частицы на изображениях в режиме упруго отражённых электронов — иллювирированные минеральные загрязнения

Fig. 21. SEM images of collagen extracted from ZOZ-I-8/1 under the modes of secondary (a, v, d, ж, и, л) and elastically-reflected (б, г, е, з, к, м) electrons: а, б — particles of collagen; в, г — cross sections of the etched dentinal tubules; д–м — longitudinal sections of etched dentinal tubules. Rare white particles are illuviated mineral contaminants

Таким образом, исследование коллагена, выделенного из костных остатков заозерских лошадей, с помощью сканирующего электронного микроскопа привело к обнаружению в нём 14 минералов, подавляющая масса которых относится к кварцу, полевым шпатам и филлосиликатам — именно к тем минералам, по которым выше оценивался состав вмещающих кости грунтов. Некоторые минералы — кислородные соли, партриджит и оксигидроксиды — являются результатом эпигенетической минерализации костей. Самородное железо и магнетит образовались, вероятно, непосредственно в ходе деградации коллагена — к такому выводу мы пришли ранее при исследовании кости плейстоценового усть-ишимского человека (Силаев и др. 2017).

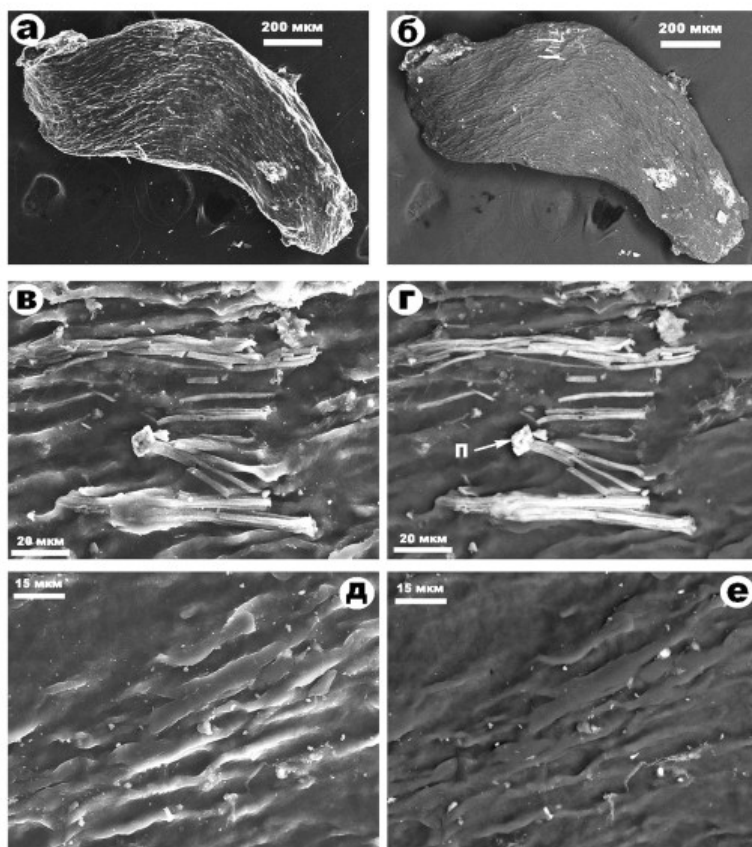


Рис. 22. СЭМ-изображения коллагена, выделенного из образца ЗОЗ-И-8/2 в режимах вторичных (а, в, д) и упруго отражённых (б, г, е) электронов: а, б — частица коллагена; в–е — продольные сечения протравленных дентинных трубочек. Редкие белые частицы на изображениях в режиме упруго отражённых электронов — иллиuviрованные минеральные загрязнения. Минералы: П — Та-содержащий партриджит

Fig. 22. SEM images of collagen extracted from ZOZ-I-8/2 under the modes of secondary (a, v, d) and elastically reflected (б, г, е) electrons: a, б — particles of collagen; в–е — longitudinal sections of the etched dentinal tubules. Rare white particles are illuviated mineral contaminants. Minerals: П — Ta-containing partridgeite

Таблица 8. Химический состав циркона (1, 2), полевых шпатов (3–7), клинопироксена (8), титанита (9, 10), хлоритов (11–13), слюд (14–18), мас. %  
 Table 8. The chemical composition of zircon (1, 2), feldspar (3–7), clinopyroxene (8), titanite (9, 10), chlorite (11–13), mica (14–18), wt. %

| № п/п | SiO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO   | MgO   | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O |
|-------|------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------------------|------------------|
| 1     | 32,82            | 67,18            | н. о.            | н. о.                          | н. о.                          | н. о.                          | н. о. | н. о. | н. о. | н. о.             | н. о.            |
| 2     | 32,08            | 67,12            | «                | «                              | 0,80                           | «                              | «     | «     | «     | «                 | «                |
| 3     | 64,55            | н. о.            | «                | 18,40                          | н. о.                          | н. о.                          | н. о. | н. о. | н. о. | н. о.             | 17,05            |
| 4     | 63,44            | «                | «                | 19,71                          | «                              | «                              | «     | «     | «     | «                 | 16,85            |
| 5     | 68,01            | «                | «                | 19,33                          | «                              | «                              | «     | «     | «     | 9,92              | 2,74             |
| 6     | 68,23            | «                | «                | 19,60                          | «                              | «                              | «     | «     | «     | 12,17             | н. о.            |
| 7     | 67,89            | «                | «                | 19,90                          | «                              | «                              | «     | «     | 0,64  | 11,21             | 0,36             |
| 8     | 53,59            | «                | «                | н. о.                          | «                              | 6,86                           | «     | 14,44 | 25,11 | н. о.             | н. о.            |
| 9     | 31,50            | «                | 31,62            | 5,14                           | «                              | 2,24                           | «     | н. о. | 29,50 | «                 | «                |
| 10    | 33,91            | «                | 31,60            | 9,82                           | «                              | 3,0                            | «     | «     | 21,64 | «                 | «                |
| 11    | 32,42            | «                | н. о.            | 18,29                          | «                              | 26,11                          | 0,51  | 22,67 | н. о. | «                 | «                |
| 12    | 35,47            | «                | 1,31             | 20,05                          | «                              | 14,36                          | н. о. | 28,81 | «     | «                 | «                |
| 13    | 46,09            | «                | 2,15             | 19,51                          | «                              | 13,44                          | «     | 18,81 | «     | «                 | «                |
| 14    | 54,93            | «                | 1,27             | 26,42                          | «                              | 1,89                           | «     | 3,45  | «     | «                 | 12,04            |
| 15    | 57,55            | «                | 1,44             | 12,31                          | «                              | 12,31                          | «     | 5,11  | «     | «                 | 11,28            |
| 16    | 56,49            | «                | 0,70             | 19,36                          | «                              | 8,96                           | «     | 2,66  | «     | «                 | 11,83            |
| 17    | 52,78            | «                | н. о.            | 28,67                          | «                              | 4,39                           | «     | 2,04  | «     | «                 | 12,12            |
| 18    | 49,56            | «                | 0,78             | 34,14                          | «                              | 3,40                           | «     | 2,04  | «     | «                 | 10,08            |

Примечание. Данные приведены к 100%. Анализы: 1, 3, 8, 10, 11, 12 — ЗОЗ-1; 2, 4–6, 9, 14–16 — ЗОЗ-2; 5, 7, 13, 17, 18 — ЗОЗ-И-8/2. Эмпирические формулы: 1 — Zr[SiO<sub>4</sub>]; 2 — (Zr<sub>0,94</sub>Sc<sub>0,05</sub>)<sub>0,99</sub>[SiO<sub>4</sub>]; 3 — K<sub>1,02</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>]; 4 — K<sub>0,99</sub>[Al<sub>1,07</sub>Si<sub>2,93</sub>O<sub>8</sub>]; 5 — (Na<sub>0,85</sub>K<sub>0,15</sub>)<sub>1,00</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>]; 6 — Na<sub>1,03</sub>[Al<sub>1,01</sub>Si<sub>2,99</sub>O<sub>8</sub>]; 7 — (Na<sub>0,95</sub>K<sub>0,02</sub>Ca<sub>0,03</sub>)<sub>1,00</sub>[Al<sub>1,03</sub>Si<sub>2,97</sub>O<sub>8</sub>]; 8 — Ca(Mg<sub>0,81</sub>Fe<sub>0,19</sub>)<sub>1,00</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]; 9 — Ca<sub>1,01</sub>(Ti<sub>0,75</sub>Al<sub>0,19</sub>Fe<sub>0,05</sub>)<sub>0,99</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>4,75</sub>Cl<sub>0,25</sub>; 10 — Ca(Ti<sub>0,58</sub>Al<sub>0,34</sub>Fe<sub>0,07</sub>)<sub>0,99</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>4,58</sub>Cl<sub>0,42</sub>; 11 — (Mg<sub>3,15</sub>Fe<sub>1,81</sub>Mn<sub>0,04</sub>)<sub>5,00</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>7,97</sub>; 12 — (Mg<sub>3,85</sub>Fe<sub>0,93</sub>Ti<sub>0,08</sub>)<sub>4,86</sub>Al<sub>1,12</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8,16</sub>; 13 — (Mg<sub>3,98</sub>Fe<sub>0,88</sub>Ti<sub>0,14</sub>)<sub>5,00</sub>Al[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8,14</sub>; 14 — KAl<sub>1,51</sub>(Mg<sub>0,34</sub>Fe<sub>0,09</sub>Ti<sub>0,06</sub>)<sub>0,49</sub>[Al<sub>0,51</sub>Si<sub>3,49</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2,06</sub>; 15 — KAl<sub>1,01</sub>(Mg<sub>0,53</sub>Fe<sub>0,39</sub>Ti<sub>0,07</sub>)<sub>0,99</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2,08</sub>; 16 — KAl<sub>1,25</sub>(Mg<sub>0,34</sub>Fe<sub>0,09</sub>Ti<sub>0,06</sub>)<sub>0,49</sub>[Al<sub>0,25</sub>Si<sub>3,75</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2,03</sub>; 17 — KAl<sub>1,59</sub>(Mg<sub>0,20</sub>Fe<sub>0,21</sub>)<sub>0,41</sub>[Al<sub>0,59</sub>Si<sub>3,41</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>; 18 — KAl<sub>1,82</sub>(Fe<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,03</sub>)<sub>0,18</sub>[Al<sub>0,85</sub>Si<sub>3,15</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>

**Таблица 9. Химический состав монацита (1–3), барита (4, 5) и ангидрита (6), мас. %**

**Table 9. The chemical composition of monazite (1–3), barite (4, 5) and anhydrite (6), wt. %**

| № п/п | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | BaO   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub> |
|-------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------------------------------|-----------------|
| 1     | 19,34                          | 36,32                          | 12,68                          | «                              | н. о. | «     | 31,66                         | н. о.           |
| 2     | 17,86                          | 34,40                          | 13,49                          | 3,26                           | «     | «     | 31,08                         | «               |
| 3     | 16,37                          | 33,38                          | 12,56                          | н. о.                          | «     | «     | 37,69                         | «               |
| 4     | н. о.                          | н. о.                          | н. о.                          | «                              | 0,68  | 64,25 | н. о.                         | 35,07           |
| 5     | «                              | «                              | «                              | «                              | 0,44  | 64,61 | «                             | 34,95           |
| 6     | «                              | «                              | «                              | «                              | 42,59 | н. о. | «                             | 57,41           |

*Примечание.* Данные приведены к 100%. Анализы: 4 — ЗОЗ-1; 5–8 — ЗОЗ-2; 9 — ЗОЗ-И-8/2. Эмпирические формулы: 1 — (Ce<sub>0,50</sub>La<sub>0,27</sub>Nd<sub>0,21</sub>)<sub>0,98</sub>[PO<sub>4</sub>]; 2 — (Ce<sub>0,48</sub>La<sub>0,25</sub>Nd<sub>0,23</sub>Pr<sub>0,04</sub>)<sub>0,98</sub>[PO<sub>4</sub>]; 3 — (Ce<sub>0,51</sub>La<sub>0,25</sub>Nd<sub>0,23</sub>)<sub>0,99</sub>[PO<sub>4</sub>]; 4 — (Ba<sub>0,96</sub>Ca<sub>0,04</sub>)[SO<sub>4</sub>]; 5 — (Ba<sub>0,97</sub>Ca<sub>0,03</sub>)[SO<sub>4</sub>]; 6 — Ca<sub>1,03</sub>[SO<sub>4</sub>]

**Таблица 10. Химический состав оксидов: рутила (1–4), ильменита (5, 6), магнетита (7–9), Ta-содержащего партриджита (12), манганита (10, 11), мас. %**

**Table 10. The chemical composition of oxides: rutile (1–4), ilmenite (5, 6), magnetite (7–9), Ta-containing partridgeite (12), manganite (10, 11), wt. %**

| № п/п | TiO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO   | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Cl   |
|-------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------------------------------|--------------------------------|------|
| 1     | 100              | н. о.            | н. о.                          | н. о.                          | н. о. | н. о.                         | «                              | «    |
| 2     | 98,94            | «                | «                              | «                              | «     | 1,06                          | «                              | «    |
| 3     | 100              | «                | «                              | «                              | «     | н. о.                         | «                              | «    |
| 4     | 97,37            | 1,35             | «                              | «                              | «     | 1,28                          | «                              | «    |
| 5     | 55,05            | н. о.            | «                              | 38,17                          | 6,78  | н. о.                         | «                              | «    |
| 6     | 65,07            | «                | «                              | 31,86                          | 1,06  | 2,01                          | «                              | «    |
| 7     | 1,98             | «                | «                              | 78,5                           | 0,44  | н. о.                         | «                              | «    |
| 8     | н. о.            | «                | «                              | 100                            | н. о. | «                             | «                              | «    |
| 9     | «                | «                | «                              | 100                            | «     | «                             | «                              | «    |
| 10    | «                | «                | н. о.                          | 5,43                           | 82,51 | «                             | 11,46                          | 0,90 |
| 11    | «                | «                | 4,68                           | 14,26                          | 81,06 | «                             | «                              | «    |
| 12    | «                | «                | 5,43                           | 14,45                          | 80,40 | «                             | «                              | «    |

*Примечание.* Анализы: 1, 10 — ЗОЗ-1; 2–4, 8, 9, 12 — ЗОЗ-2; 5, 6, 7 — ЗОЗ-И-8/1; 11 — ЗОЗ-И-8/2. Эмпирические формулы: 1 — TiO<sub>2</sub>; 2 — (Ti<sub>0,99</sub>V<sub>0,01</sub>)O<sub>2</sub>; 3 — TiO<sub>2</sub>; 4 — (Ti<sub>0,98</sub>Zr<sub>0,01</sub>V<sub>0,01</sub>)O<sub>2</sub>; 5 — (Fe<sub>0,76</sub>Mn<sub>0,15</sub>)<sub>0,91</sub>TiO<sub>3</sub>; 6 — (Fe<sub>0,98</sub>Mn<sub>0,02</sub>)(Ti<sub>0,81</sub>Fe<sub>0,18</sub>V<sub>0,02</sub>)O<sub>3</sub>; 7 — FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 8 — (Fe<sub>0,99</sub>Mn<sub>0,01</sub>)(Fe<sub>1,91</sub>Ti<sub>0,09</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 9 — FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 10 — (Mn<sub>1,88</sub>Fe<sub>0,04</sub>Ta<sub>0,08</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 11 — (Mn<sub>0,81</sub>Fe<sub>0,13</sub>Al<sub>0,06</sub>)O(OH); 12 — (Mn<sub>0,80</sub>Fe<sub>0,13</sub>Al<sub>0,07</sub>)O(OH)

## Биогенные изотопные сигналы

Изотопные исследования в настоящее время считаются основным источником палеоэкологической информации. Крупным недостатком современных изотопных исследований в рассматриваемой области является игнорирование или лишь спорадическое использование костного биоапатита. Во всяком случае, в большинстве такого рода экспериментов, особенно в России, на изотопы анализируется только костный коллаген (Lee-Thorp et al. 1989; Vocherens 2003; Harrison & Katzenberg 2003; Добровольская 2005; Добровольская, Тиунов 2013; Hofman-Kamińska et al. 2018; Drucker et al. 2018).

В нашем случае анализ изотопного состава осуществлялся во всех образцах последовательно: сначала костный биоапатит, затем выделенный из того же образца коллаген. Полученные результаты (табл. 11), судя по статистическим параметрам, характеризуют коллекцию костных остатков заозерских плейстоценовых лошадей как достаточно изотопно однородную, что благоприятствует палеоэкологическим реконструкциям.

**Таблица 11. Изотопный состав углерода, кислорода и азота в костных остатках плейстоценовых лошадей со стоянки Заозерье, ‰**

**Table 11. The isotopic composition of carbon, oxygen and nitrogen in the bones of Pleistocene horses from the Zaozer'e site, ‰**

| № обр.                      | Биоапатит                          |                                     | Коллаген                           |                                    |
|-----------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
|                             | $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ | $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ | $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ | $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ |
| 303-1                       | -9,94                              | 16,81                               | -21,09                             | 2,92                               |
| 303-2                       | -10,28                             | 15,44                               | -21,80                             | 1,60                               |
| 303-3                       | -11,78                             | 16,53                               | -21,65                             | 2,28                               |
| 303-И-8/1                   | -10,99                             | 17,85                               | -20,33                             | 1,28                               |
| 303-И-8/2                   | -10,10                             | 18,03                               | -20,61                             | 1,82                               |
| Среднее $\pm$ СКО<br>(V, ‰) | -10,79 $\pm$ 0,76<br>(7,04)        | 16,96 $\pm$ 1,22<br>(7,19)          | -21,10 $\pm$ 0,74<br>(3,51)        | 1,75 $\pm$ 0,42<br>(24)            |

По изотопному составу углерода и кислорода биоапатит в исследуемых костях и зубах близок к таковому в костном детрите плейстоценовых млекопитающих на всей территории Западной Европы и Северной Евразии (рис. 23). На основании этих данных можно сделать вывод, что заозерские лошади проживали в условиях довольно прохладного климата на территории с пресной питьевой водой, которая по своим изотопным характеристикам была практически тождественной современным грунтовым водам в северных широтах европейской части России (Юсупов 1994). Обращает на себя внимание, что кости плейстоценовых заозерских, якутских и западно-чукотских лошадей практически тождественны по изотопии кислорода, отвечающей наиболее пресным водам в ряду сопоставляемых объектов. Вероятно, животные мамонтовой фауны на территории Западной Европы, Печорского Приуралья и Западной Сибири потребляли несколько более солоноватую воду, что можно объяснить более холодным климатом в период их проживания.



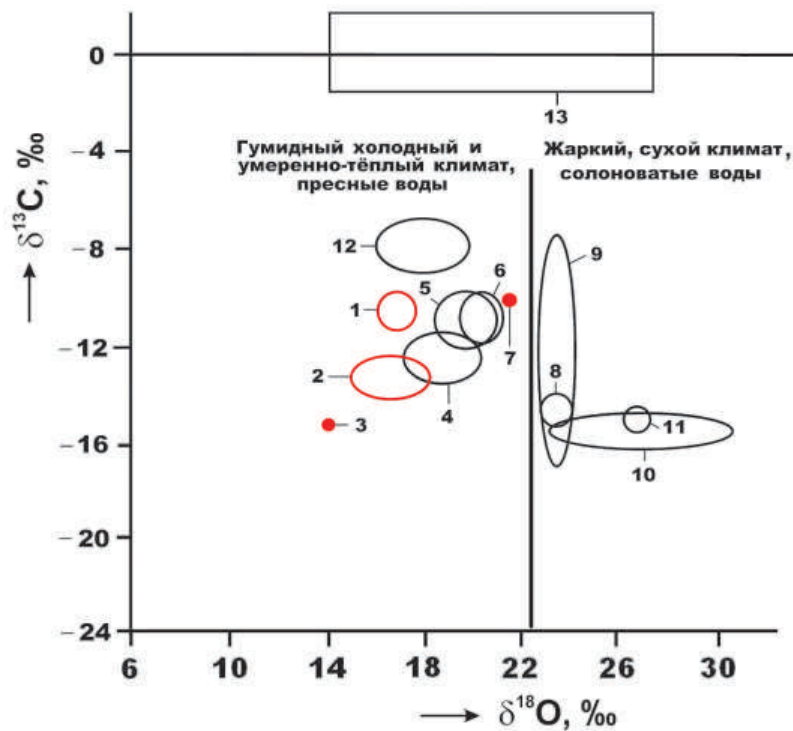


Рис. 23. Изотопный состав углерода и кислорода в биоапатите костных остатков и эталонных геологических объектах: 1 — плейстоценовые лошади со стоянки Заозерье; 2, 3 — плейстоценовые лошади из Якутии и Западной Чукотки (Ди Матео и др. 2013); 4, 5 — мамонтовая фауна соответственно с территорий Печорского Приуралья и Западной Сибири; 6 — мамонтовая фауна из Западной Европы (Tutken et al. 2007); 7 — плейстоценовые лошади, Нидерланды (Tutken et al. 2007); 8, 9 — люди эпох мезолита и неолита (Krigbaum 2003); 10–11 — соответственно гигантопитек и орангутан, Южный Китай (Qu et al. 2014); 12 — карбонатные отложения в современных речных осадках Пермского края; 13 — морские карбонатолиты. Точки — единичные данные, поля — среднее ± СКО

Fig. 23. Isotopic composition of carbon and oxygen in bioapatite of bone remains and reference geological objects: 1 — Pleistocene horses from Zaozer'e; 2, 3 — Pleistocene horses from Yakutia and Western Chukotka (Di Mateo et al. 2013); 4, 5 — mammoth fauna from the Pechora Fore-Urals and Western Siberia, respectively; 6 — mammoth fauna from Western Europe (Tutken et al. 2007); 7 — Pleistocene horses, the Netherlands (Tutken et al. 2007); 8, 9 — Homo sapiens of the Mesolithic and Neolithic periods (Krigbaum 2003); 10–11 — respectively, gigantopitheque and orangutan, southern China (Qu et al. 2014); 12 — carbonate sediments in modern river sediments of the Perm region; 13 — marine carbonatoliths. Points — single data, fields — mean ± RMSD

Изотопная неоднородность коллагена по углероду, выявляющаяся на рис. 24, явно отражает различия среды обитания лошадей по ландшафтам и климату. В соответствии с современными изотопно-ландшафтными реконструкциями (Vocherens 2003; Hofman-Kamińska et al. 2018) используемые нами данные по коллагену лошадей и плейстоценовой териофауне достаточно контрастно подразделяются на три группы, отвечающие лесным, лугово-степным и саванноподобным ландшафтам. При этом почти все данные по лошадям, включая заозерских, чётко

объединяются в степной континуум популяций. В рамках этого континуума заозерские лошади представляют наиболее изотопно лёгкую по collagenовому азоту (т. е. «травянистую») популяцию. Современные лошади польской и нидерландской популяций по изотопному составу collagenового углерода больше соответствуют лесным ландшафтам, а вот среда обитания плейстоценовой териофауны в Западной Сибири по изотопным данным может быть отнесена к саваннам.

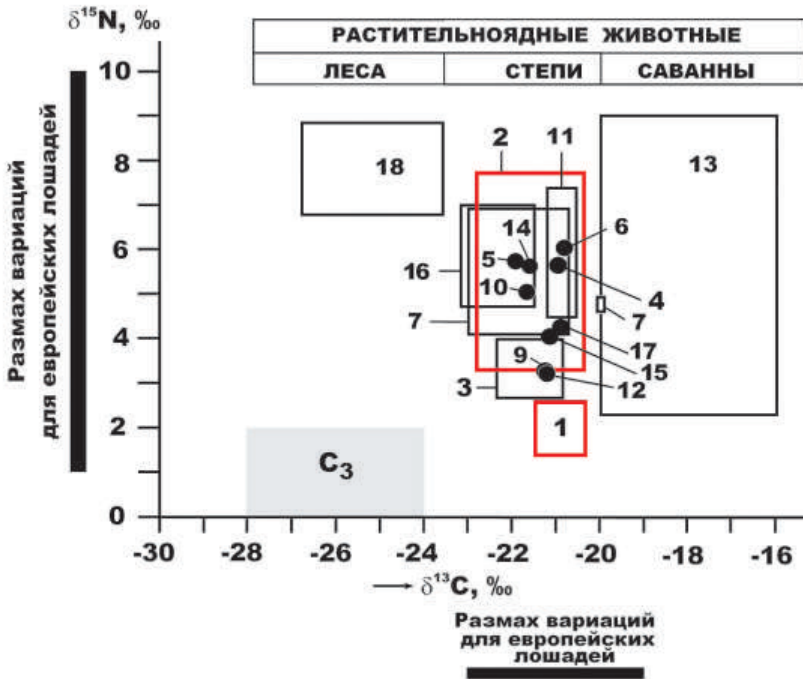


Рис. 24. Изотопный состав углерода и азота в костном коллагене: 1 — лошади со стоянки Заозерье; 2 — мамонтовая фауна, Печорское Приуралье; 3 — плейстоценовые лошади, Германия (Kuitems et al. 2015); 4 — то же, Западная Европа (Bocherens 2003); 5 — то же, Франция (Hofman-Kamińska et al. 2018); 6 — то же, Бельгия (Hofman-Kamińska et al. 2018); 7 — то же, Украина (Drucker et al. 2018); 8, 9 — то же, соответственно Якутия и Западная Чукотка (Ди Матео и др. 2013); 10 — то же, Якутия (Hofman-Kamińska et al. 2018); 11 — то же, Аляска; 12 — то же, Аляска (Hofman-Kamińska et al. 2018); 13 — мамонтовая фауна, Западная Сибирь; 14 — плейстоценовая лошадь, Северное Приангарье (Хубанова и др. 2017); 15 — лошади медного века, Румыния (Balasse et al. 2015); 16 — средневековые лошади, европейская часть России (Яворская 2015); 17, 18 — современные лошади, соответственно Польша (Bocherens, Drucker 2003) и Голландия (Bocherens 2003). Точки — единичные данные, поля — среднее ± СКО

Fig. 24. Isotopic composition of carbon and nitrogen in bone collagen: 1 — horses from the Zaozerie site; 2 — mammoth fauna, Pechora's Fore-Urals; 3 — Pleistocene horses, Germany (Kuitems et al. 2015); 4 — Pleistocene horses, Western Europe (Bocherens 2003); 5 — Pleistocene horses, France (Hofman-Kamińska et al. 2018); 6 — Pleistocene horses, Belgium (Hofman-Kamińska et al. 2018); 7 — Pleistocene horses, Ukraine (Drucker et al. 2018); 8, 9 — Pleistocene horses from Yakutia and Western Chukotka, respectively (Di Mateo et al. 2013); 10 — Pleistocene horses, Yakutia (Hofman-Kamińska et al. 2018); 11 — Pleistocene horses, Alaska; 12 — Pleistocene horses, Alaska (Hofman-Kamińska et al. 2018); 13 — mammoth fauna, Western Siberia; 14 — Pleistocene horse, Northern Angara region, Eastern Siberia (Khubanova et al. 2017); 15 — Copper Age Horses, Romania (Balasse et al. 2015); 16 — Medieval horses, European Russia (Yavorskaya 2015); 17, 18 — modern horses, Poland (Bocherens, Drucker 2003) and Holland (Bocherens 2003), respectively. Points — single data, fields — mean ± RMSD

Таким образом, полученные результаты изотопных исследований приводят к выводу о том, что заозерские плейстоценовые лошади обитали в условиях умеренно холодного бореального климата с продолжительной снежной зимой и относительно коротким тёплым летом. Средой обитания этих животных была область перехода от травянистого редколесья к степи, где на кислых почвах произрастали луговые травы, дикорастущие злаки, ель, сосна и берёза.

## Заключение

Проведены комплексные минералого-геохимические исследования костных остатков плейстоценовых лошадей на стоянке Заозерье, являющейся редким примером хорошо сохранившегося охотничьего лагеря эпохи перехода от среднего к верхнему палеолиту (35–40 тыс. л. н.), приходящейся на вторую половину средневалдайского мегаинтерстадиала. В ходе исследований применялись методы оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микрозондового анализа, порометрии в нанометровом диапазоне по кинетике адсорбции/десорбции азота, рентгенофлуоресцентный, кулонометрического титрования по величине pH, масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы, термографии, рентгеноструктурного анализа, инфракрасной спектроскопии, газовой хроматографии, изотопной масс-спектрометрии.

Полученные результаты свидетельствуют о значительной изменённости микроструктуры и нанопористости костных остатков заозерских лошадей, даже в сравнении с костными остатками плейстоценовых млекопитающих на территориях Печорского Приуралья и Западной Сибири. Это можно объяснить более древним возрастом исследованных костей и более агрессивным «выеданием» в них коллагена вследствие фоссилизации в условиях несколько более тёплого климата.

Исследованные кости иллювирированы (загрязнены) тонкодисперсным минеральным веществом вмещающих грунтов до содержания 3,5–23,2 мас.%. В составе костных остатков обнаружено 57 микроэлементов, в том числе 11 элементов-эссенциалов, 20 физиологически активных элементов, 26 элементов-антибионтов. Суммарная концентрация таких элементов варьируется в диапазоне от 0,9 до 2,9 мас.%. На генеральной диаграмме обогащения микроэлементами фигуративные точки исследованных образцов распадаются на две группы. В первую группу объединяются точки менее обогащённых образцов зубов, а во вторую — точки костей скелета. При этом обнаруживается, что костные остатки исследованных плейстоценовых лошадей по суммарной концентрации микроэлементов существенно превосходят кости из местонахождений Печорского Приуралья вследствие, очевидно, более древнего возраста.

Проведённый анализ показал, что по характеру и степени обогащения микроэлементами можно судить об относительном возрасте исследуемых образцов костей внутри коллекции. В качестве критерия хронологической неоднородности последней может выступать отношение суммарной концентрации эпигенетических элементов-антибионтов к суммарной концентрации элементов-эссенциалов. По величине этого отношения можно предположить, что на стоянке Заозерье мы имеем дело, по меньшей мере, с двумя хронологически разными группами костей: более древней — ЗОЗ-1 и ЗОЗ-И-8/1 и несколько более молодой — ЗОЗ-2, ЗОЗ-3 и ЗОЗ-И-8/2.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии биоапатит в исследованном костном детрите является S, Si-содержащим гидроксилкарбонатапатитом В-типа, широко варьирующим по степени кристалличности. Содержание органического вещества в исследованных костях составило 1,96–14,4 мас.%, что в 2–15 раз уступает такому в «живых» костях. Выделенный из костей заозерских лошадей коллаген колеблется по окраске от бурого в костях скелета до жёлтого в зубах. Это обусловлено разной устойчивостью объектов к фоссилизации. Сравнительный анализ аминокислотного состава костного коллагена выявил ранее неизвестный факт хронологического диспропорционирования аминокислот (АК): содержание 64% АК в ходе фоссилизации сокращается, а содержание 29% АК, напротив, увеличивается. Такое диспропорционирование можно рассматривать как новый критерий оценки относительного возраста ископаемых костей.

По изотопному составу углерода и кислорода биоапатит в исследуемых костях и зубах близок к таковому в костях плейстоценовых млекопитающих на всей территории Западной Европы и северной Евразии. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что заозерские лошади проживали в условиях прохладного климата и пили пресную воду, которая по своим изотопным характеристикам была практически тождественной современным грунтовым водам в северных широтах европейской части России. Обращает на себя внимание, что кости плейстоценовых заозерских, якутских и западно-чукотских лошадей близки по изотопному составу кислорода, отвечающему наиболее пресным водам в ряду сопоставляемых объектов.

Изотопные данные по углероду и азоту в коллагене костных остатков заозерских лошадей лежат в пределах вариаций, установленных для европейских плейстоценовых лошадей, но при этом в ряду протестированных плейстоценовых травоядных животных являются наиболее изотопно лёгкими по азоту. Упомянутый ряд изотопного утяжеления азота в костном коллагене имеет следующий вид: заозерские лошади < плейстоценовые лошади Германии и Западной Чукотки < лошади медного века в Румынии и современные лошади Польши < мамонтовая фауна Печорского Приуралья < плейстоценовые лошади Якутии < плейстоценовые лошади Аляски и средневековые лошади в европейской части России < современные лошади Голландии. Приведённый ряд демонстрирует очевидную зависимость изотопного состава азота в костном коллагене от климата и пищи — чем теплее климат и больше доля злаков в кормах, тем изотопно тяжелее коллаген по азоту. В частности, это видно по сильному тренду азота в сторону изотопного утяжеления у современных лошадей. Заозерские лошади в приведённом выше ряду являлись наиболее активными потребителями травянистой пищи.

Реконструкция среды обитания заозерских лошадей, проведённая по изотопному составу кислорода, углерода и азота, существенно дополняет проведённую ранее по данным спорово-пыльцевого анализа культурного слоя стоянки Заозерье и позволяет с достаточной полнотой реконструировать палеоландшафты, окружавшие памятник. Стоянка располагалась на пойме или низкой террасе Чусовой вблизи заболоченного устья крупного лога, выходившего к реке и являвшегося удобным местом водопоя стадных животных и, следовательно, была практически идеальным местом для охоты первобытного человека. Водораздельные пространства тогда представляли собой лесостепь или

травянистое редколесье, где на кислых почвах в изобилии произрастали луговые травы, дикорастущие злаки, а также ель, сосна и берёза. В целом, природные условия водораздельных плато были чрезвычайно благоприятны для стадных копытных, прежде всего, лошадей, и крупных одиночных травоядных — носорогов, что не могло не привлекать в этот район первобытного человека. Это обстоятельство позволяет высказать благоприятный прогноз на поиски новых средневалдайских памятников в бассейне верхней Камы.

Проведённые исследования выявили большой потенциал использования минералого- и изотопно-геохимических методов при реализации меж- и мультидисциплинарных научных программ изучения памятников первобытной археологии. Эти методы не только позволяют получить данные для палеоклиматических и палеоэкологических реконструкций, но и дают возможность решить множество конкретных задач, в частности, оценивать относительный возраст ископаемых костей, выявлять факты асинхронности их накопления на стоянках древних людей, коррелировать особенности строения и состава костей с результатами хозяйственной деятельности человека. Кроме того, минералого-геохимические исследования костных остатков плейстоценовой фауны способствуют совершенствованию знаний о формах и механизмах их фоссилизации, что необходимо для отделения содержащейся в ископаемых костях первичной биологической информации от результатов их эпигенетического изменения в разных средах захоронения.

### Благодарности

Авторы благодарят за ценную помощь в исследованиях к. б. н. П. А. Косинцева (ИЭРЖ УрО РАН), к. г.-м. н. Д. В. Пономарева, к. г.-м. н. Ю. С. Симакову, ведущего химика-технолога О. В. Кокшарову, старшего физика М. Ф. Самотолкову, старших инженеров-технологов С. Т. Неверова и Е. М. Тропникова (ИГ Коми НЦ УрО РАН), палеонтолога А. А. Бондарева. Основные исследования проведены в ЦКП «Геонаука» Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Анализ микроэлементного состава методом ИСП-МС осуществлён в ЦКП «Геоаналитик» в рамках госбюджетной темы № 0393–2016–0025 «Спектроскопия, спектрометрия и физика гео-, космо- и биогенных минералов на основе аналитических методик с высоким пространственным разрешением: оксиды, силикаты, фосфаты, карбонаты». Археологическая часть исследования выполнена в рамках плановой темы отдела археологии ИЯЛИ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН «Заселение и освоение циркумполярной зоны северо-востока Восточноевропейской равнины и Урала по данным археологии» № ГР АААА-А17–117021310050–3.

### Литература

- Бондарев А. А., Тесаков А. С., Сорокин А. Д. 2015. Новые данные о четвертичных млекопитающих омского Приртышья. В: *Фундаментальные проблемы квартала, итоги изучения и основные направления дальнейших исследований четвертичного периода: Мат-лы IX Всерос. совещания по изотопии*. Иркутск: Институт географии им. В. Б. Сочавы СО РАН, 71–72.
- Брик А. Б., Франк-Каменецкая О. В., Дубок В. А. 2013. Особенности изоморфных замещений в синтетических карбонатфторапатитах. *Минералогический журнал* 35 (3), 310.

- Булах А. Г. 1984. О воспроизводимости результатов химического анализа минералов по степени достоверности их формул (на примере апатита). *Минералогический журнал* 6 (4), 37–42.
- Вотьяков С. Л., Садыкова Н. О., Смирнов Н. Г. 2009. Термические свойства ископаемых костных остатков мелких млекопитающих как основа для оценки их относительного возраста. *Ежегодник Института геологии и геохимии УрО РАН* 156, 290–295.
- Ди Маттео А., Кузнецова Т. В., Николаев В. И., Спасская Н. Н., Якумин П. 2013. Изотопные исследования костных остатков якутских плейстоценовых лошадей. *Палеогляциология* 2, 93–101.
- Добровольская М. В. 2005. *Человек и его пища*. М.: Научный мир.
- Добровольская М. В., Тиунов А. В. 2013. Неандертальцы пещеры Окладникова: среда обитания и особенности питания по данным изотопного анализа. *Археология, этнография и антропология Евразии* 1, 78–88.
- Косинцев П. А., Бобковская Н. Е. 2003. Крупные млекопитающие неоплейстоцена широтного отрезка Нижнего Иртыша. В: Ушакова К. И. (ред.). *Четвертичная палеозоология на Урале*. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 226–232.
- Косинцев П. А., Пластеева Н. А., Васильев С. К. 2013. Дикие лошади (*Equus* (*Equus*) *S. L.*) Западной Сибири в голоцене. *Зоологический журнал* 92 (9), 1107–1116.
- Орлов Д. С. 1998. Микроэлементы в почвах и живых организмах. *Соросовский образовательный журнал* 1, 61–68.
- Павлов П. Ю. 2004. Ранняя пора верхнего палеолита на северо-востоке Европы (по материалам стоянки Заозерье). *Научные доклады* 467. Коми НЦ УрО РАН: Сыктывкар.
- Павлов П. Ю. 2009. Стоянка Заозерье — памятник начальной поры верхнего палеолита на северо-востоке Европы. *Российская археология* 1, 5–17.
- Павлов П. Ю. 2012. Культурные связи населения уральского региона в эпоху палеолита. *Вестник Пермского ун-та. История* 1 (18), 6–23.
- Силаев В. И., Пономарев Д. В., Симакова Ю. С., Шанина С. Н., Смолева И. В., Тропников Е. М., Хазов А. Ф. 2016. Современные исследования ископаемого костного детрита: палеонтология, минералогия, геохимия. *Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН* 5, 19–31.
- Силаев В. И., Слепченко С. М., Бондарев А. А., Смолева И. В., Киселёва Д. В., Шанина С. Н., Мартиросян О. В., Тропников Е. М., Хазов А. Ф. 2017. Усть-Ишимская кость: минералого-геохимические свойства как источник палеонтологической, палеоантропологической и палеоэкологической информации. *Вестник Пермского гос. ун-та, Геология* 16 (1), 6–30.
- Смирнов В. И., Вотьяков С. Л., Садыкова Н. О., Киселёва Д. В., Щапова Ю. В. 2009. *Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста. Термический и масс-спектрометрический элементный анализ*. Екатеринбург: Гощицкий.
- Улахович Н. А. 1997. Комплексы металлов в живых организмах. *Соросовский образовательный журнал* 8, 27–32.
- Хубанова А. М., Хубанов В. Б., Новосильцева В. М., Соколова Н. Б., Клементьев А. М., Посохов В. Ф. 2017. Особенности состава изотопов углерода и азота в коллагене зубов *Equus ferus* и *Alces americanus* из археологического местонахождения Усть-Кеуль I (Северное Приангарье). *Известия Иркутского гос. ун-та. Геоархеология. Этнология. Антропология* 21, 33–59.
- Шварцев С. А., Пиннекер Е. В., Перельман А. И. 1982. *Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия*. Новосибирск: Наука.
- Юсупов Ш. 1994. Особенности формирования изотопного состава углерода в подземных водах (на примере районов Средней Азии). *Геохимия* 5, 732–738.
- Яворская Л. В., Антипина Е. Е., Энгватова В. В., Зайцева Г. И. 2015. Стабильные изотопы углерода и азота в костях домашних животных из трех городов

- европейской части России: первые результаты и интерпретации. *Вестник Волгоградского ун-та. Сер. 4. История* 1, 54–64.
- Balasse M., Balasescu A., Tornero C., Fremondeau D., Hovsepian R., Gillis R., Popovici D. 2015. Investigating the scale of herdino in Chalcolithic pastoral communities settled along the Danube River in the 5<sup>th</sup> Millennium BC: A case study at Bordusani — Podia and Harsova-tell (Romania). *Quaternary International* 56, 1–12.
- Bocherens H. 2003. Isotopic Biogeochemistry and the paleoecology of the mammoth steppe Fauna. *Advances in Mammoth Research*, 57–76.
- Bocherens H., Drucker D. 2003. Trophic Level Isotopic Enrichment of Carbon and Nitrogen in Bone Collagen: Case Studies from Recent and Ancient Terrestrial Ecosystems. *International Journal of Osteoarchaeology* 13, 46–53.
- Clarke J. B. 2004. A mineralogical method to determine cyclicity in the taphonomic and diagenetic history of fossilized bones. *Lethaia* 37, 281–284.
- Downing K. F., Park L. E. 1998. Geochemistry and early diagenesis of mammal-bearing concretions from the Sucker Creek Formation (Miocene) of southeastern Oregon. *Palaeos* 13, 14–27.
- Drucker D. G., Stevens R. E., Germonpré M., Sablin M. V., Péan S., Bocherens H. 2018. Collagen stable isotopes provide insights into the end of the mammoth steppe in the central East European plains during the Epigravettian. *Quaternary Research*. doi:10.1017/qua.2018.40.
- Farlay D., Panczer G., Rey C., Delmas P. D., Boivin G. 2010. Mineral maturity and crystallinity index are distinct characteristics of bone mineral. *Journal of Bone and Mineral Metabolism* 28, 433–445.
- Fernandez-Jalvo J., Andrews P., Pesquero D., Smith C., Marin-Monfort D., Sanchez B., Geigl E. M., Alonso A. 2010. Early bone diagenesis in temperate environments Part I: Surface features and histology. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 288, 62–81.
- Gribchenko Yu. N. 2006. Lithology and Stratigraphy of loess-soil series and cultural layers of Late Palaeolithic campsites in Eastern Europe. *Quaternary International* 15, 153–163.
- Harrison R. G., Katzenberg A. 2003. Paleodiet studies using stable carbon isotopes from Southern Ontario and San Nicolas Island, California. *Journal of Anthropological Archaeology* 22, 227–244.
- Herwartz D., Tutken T., Jochum K. P., Sander P. M. 2013. Rare earth elements systematics of fossil bone revealed by LA-ISP-MS analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 161–183.
- Hofman-Kamińska E., Bocherens H., Borowik T., Drucker D. G., Kowalczyk R. 2018. Stable isotope signatures of large herbivore foraging habitats across Europe. *PLoS ONE* 13(1): e0190723. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0190723>
- Hubert J. F., Panish P. T., Chure D. J., Probst K. S. 1996. Chemistry, microstructure, petrology, and diagenetic model of Jurassic dinosaur bones, Dinosaur National Monument, Utah. *Journal of Sedimentary Research* 66, 531–547.
- Krigbaum J. 2003. Neolithic subsistence patterns northern Borneo reconstructed with stable carbon isotopes of enamel. *Journal of Anthropological Archaeology* 22, 292–304.
- Kuitemans M., Plicht J., Drucker D. G., Kolfschoten T., Palstra S. W. L., Bocherens H. 2015. Carbon and nitrogen Stable isotopes of Well-Pleistocene bone collagen from Schoningen (Germany) and their paleoecological implications. *Journal of Human Evolution* 89, 105–113.
- Lee-Thorp J. A., Sealy Y. C., Mervin Y. 1989. Stable carbon Isotope Ratio Differences Between Bone Collagen and their Relationship to Diet. *Journal of Archaeological Science* 16, 585–599.
- McLennan S. M. 1994. Rare earth element geochemistry and the «tetrad» effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2025–2033

- Pavlov P. Yu. 2017. Environments of the Palaeolithic sites in the Northeast of East European Plain. In: Kotlyakov V. M., Velichko A. A., Vasiev S. A. (eds.). *Human Colonization of the Arctic: The Interaction Between Early Migration and the Paleoenvironment*. Academic Press. London, 153–158.
- Person A., Bocherens H., Saliege J. F., Paris F., Zeitoun V., Gerard M. 1995. Early diagenetic evolution of bone phosphate: An X-ray diffractometry analysis. *Journal of Archaeological Science* 22, 211–221.
- Qu Yu., Jin Ch., Zhang Y., Hu Ya., Shang X. 2014. Preservation assessments and carbon and oxygen isotope analysis of tooth enamel of *Gigantopithecus blacky* and contemporary animals from Sanhe Cave, Chongzuo, South China during the Early Pleistocene. *Quaternary International* 354, 52–58.
- Rogoz A., Sawlowicz Z., Wojtal P. 2012. Diagenetic History of Woolly Mammoth (*Mammuthus Primigenius*) Skeletal remains from the archaeological site Cracow Spadzista Street (B), Southern Poland. *Palaios* 27, 541–549
- Silaev V. I., Ponomarev D. V., Kiseleva D. V., Smoleva I. V., Simakova Yu. S., Martirosyan O. V., Vasilev E. A., Khazov A. F., Tropnikov E. M. 2017. Mineralogical-Geochemical Characteristics of the Bone Detritus of Pleistocene Mammals as a Source of Paleontological Information. *Paleontological Journal* 51, 21–47.
- Svendsen J. I., Heggen H. P., Hufthammer A. K., Mangerud J., Pavlov P., Roebroeks W. 2010. Geo-archaeological investigations of Palaeolithic sites along the Ural Mountains — On the northern presence of humans during the last Ice Age. *Quaternary Sciences Review* 30, 3138–3156.
- Svoboda J., Siman K. 1989. The Middle Upper Palaeolithic Transition in Southeast Central Europe. *Journal of World Prehistory* 3, 283–322.
- Tutken T., Furrer H., Vennemann T. W. 2007. Stable isotope compositions of mammoth teeth from Nieder Weningen, Switzerland: Implicate tons for the Life Pleistocene climate, environment and diet. *Quaternary International* 164–165, 139–150.
- Vanhaeren M., D'Errico F. 2006. Aurignacian ethno-linguistic geography of Europe revealed by personal ornaments. *Journal of Archaeological Science* 33, 1105–1128.
- Villa P., Pollarolo L., Conforti J., Marra F., Biagioni Ch., Degano I., Lucejko J. J., Tozzi C., Pennacchioni M., Zanchetta G., Nicosia C., Martini M., Panzeri L., Sibilis E. 2018. From Neandertals to modern humans: New data on the Uluzzian. *PLoS ONE* 13(5): e0196786. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0196786>.
- Votyakov S. L., Kiseleva D. V., Shchapova Yu. V., Smirnov N. G., Sadykova N. O. 2010. Thermal properties of Fossilized mammal bone remnants of the Urals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 101, 63–73.

## References

- Balasse M., Balasescu A., Tornero C., Fremondeau D., Hovsepian R., Gillis R., Popovici D. 2015. Investigating the scale of herdino in Chalcolithic pastoral communities settled along the Danube River in the 5<sup>th</sup> Millennium BC: A case study at Bordusani — Podia and Harsova-tell (Romania). *Quaternary International* 56, 1–12.
- Bocherens H. 2003. Isotopic Biogeochemistry and the paleoecology of the mammoth steppe Fauna. *Advances in Mammoth Research*, 57–76.
- Bocherens H., Drucker D. 2003. Trophic Level Isotopic Enrichment of Carbon and Nitrogen in Bone Collagen: Case Studies from Recent and Ancient Terrestrial Ecosystems. *International Journal of Osteoarchaeology* 13, 46–53.
- Bondarev A. A., Tesakov A. S., Sorokin A. D. 2015. Novye dannye o chetvertichnykh mlekoopitaiushchikh omskogo Prirytsh'ia. In: *Fundamental'nye problemy kvartera, itogi izucheniia i osnovnye napravleniia dal'neishikh issledovaniia chetvertichnogo perioda: Mat-ly IX Vseros. soveshchaniia po izotopii*. Irkutsk: Institut geografii im. V. B. Sochavy SO RAN, 71–72 (in Russian).



- Brik A. B., Frank-Kamenetskaia O. V., Dubok V. A. 2013. Osobennosti izomorfnykh zameshchenii v sinteticheskikh karbonatforapatitakh. *Mineralogicheskii zhurnal* 35 (3), 310 (in Russian).
- Bulakh A. G. 1984. O vosproizvodimosti rezul'tatov khimicheskogo analiza mineralov po stepeni dostovernosti ikh formul (na primere apatita). *Mineralogicheskii zhurnal* 6 (4), 37–42 (in Russian).
- Clarke J. B. 2004. A mineralogical method to determine cyclicity in the taphonomic and diagenetic history of fossilized bones. *Lethaia* 37, 281–284.
- Di Matteo A., Kuznetsova T. V., Nikolaev V. I., Spasskaia N. N., Iakumin P. 2013. Izotopnye issledovaniia kostnykh ostatkov iakutskikh pleistotsenovykh loshadei. *Paleogliatsiologiya* 2, 93–101 (in Russian).
- Dobrovol'skaia M. V. 2005. *Chelovek i ego pishcha*. M.: "Nauchnyi mir" Publ. (in Russian).
- Dobrovol'skaia M. V., Tiunov A. V. 2013. Neandertal'tsy peshchery Okladnikova: sreda obitaniia i osobennosti pitaniia po dannym izotopnogo analiza. *Arkheologiya, etnografiia i antropologiya Evrazii* 1, 78–88 (in Russian).
- Downing K. F., Park L. E. 1998. Geochemistry and early diagenesis of mammal-bearing concretions from the Sucker Creek Formation (Miocene) of southeastern Oregon. *Palaeos* 13, 14–27.
- Drucker D. G., Stevens R. E., Germonpré M., Sablin M. V., Péan S., Bocherens H. 2018. Collagen stable isotopes provide insights into the end of the mammoth steppe in the central East European plains during the Epigravettian. *Quaternary Research*. doi:10.1017/qua.2018.40.
- Farlay D., Panczer G., Rey C., Delmas P. D., Boivin G. 2010. Mineral maturity and crystallinity index are distinct characteristics of bone mineral. *Journal of Bone and Mineral Metabolism* 28, 433–445.
- Fernandez-Jalvo J., Andrews P., Pesquero D., Smith C., Marin-Monfort D., Sanchez B., Geigl E. M., Alonso A. 2010. Early bone diagenesis in temperate environments Part I: Surface features and histology. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 288, 62–81.
- Gribchenko Yu. N. 2006. Lithology and Stratigraphy of loess-soil series and cultural layers of Late Palaeolithic campsites in Eastern Europe. *Quaternary International* 15, 153–163.
- Harrison R. G., Katzenberg A. 2003. Paleodiet studies using stable carbon isotopes from Southern Ontario and San Nicolas Island, California. *Journal of Anthropological Archaeology* 22, 227–244.
- Herwartz D., Tutken T., Jochum K. P., Sander P. M. 2013. Rare earth elements systematics of fossil bone revealed by LA-ISP-MS analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 161–183.
- Hofman-Kamińska E., Bocherens H., Borowik T., Drucker D. G., Kowalczyk R. 2018. Stable isotope signatures of large herbivore foraging habitats across Europe. *PLoS ONE* 13(1): e0190723. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0190723>
- Hubert J. F., Panish P. T., Chure D. J., Prostfk K. S. 1996. Chemistry, microstructure, petrology, and diagenetic model of Jurassic dinosaur bones, Dinosaur National Monument, Utah. *Journal of Sedimentary Research* 66, 531–547.
- Iavorskaia L. V., Antipina E. E., Engovatova V. V., Zaitseva G. I. 2015. Stabil'nye izotopy ugleroda i azota v kostiakh domashnykh zhivotnykh iz trekh gorodov evropeiskoi chasti Rossii: pervye rezul'taty i interpretatsii. *Vestnik Volgogradskogo un-ta. Ser. 4. Istoriia* 1, 54–64 (in Russian).
- Iusupov Sh. 1994. Osobennosti formirovaniia izotopnogo sostava ugleroda v podzemnykh vodakh (na primere raionov Srednei Azii). *Geokhimiia* 5, 732–738 (in Russian).
- Khubanova A. M., Khubanov V. B., Novosil'tseva V. M., Sokolova N. B., Klement'ev A. M., Posokhov V. F. 2017. Osobennosti sostava izotopov ugleroda i azota v kollagene zubov Equus ferus i Alces americanus iz arkheologicheskogo mestonakhozhdeniia Ust'-Keul' I (Severnoe Priangar'e). *Izvestiia Irkutskogo gos. un-ta. Geoarkheologiya. Etnologiya. Antropologiya* 21, 33–59 (in Russian).

- Kosintsev P. A., Bobkovskaia N. E. 2003. Krupnye mlekopitaiushchie neopleistotsena shirotnogo otrezka Nizhnego Irtysha. In: Ushakova K. I. (ed.). *Chetvertichnaia paleozoologiya na Urale*. Ekaterinburg: "Izd-vo Ural'skogo un-ta" Publ., 226–232 (in Russian).
- Kosintsev P. A., Plasteeva N. A., Vasil'ev S. K. 2013. Dikie loshadi (*Equus* (*Equus*) S. L.) Zapadnoi Sibiri v golotsene. *Zoologicheskii zhurnal* 92 (9), 1107–1116 (in Russian).
- Krigbaum J. 2003. Neolithic subsistence patterns northern Borneo reconstructed with stable carbon isotopes of enamel. *Journal of Anthropological Archaeology* 22, 292–304.
- Kuitens M., Plicht J., Drucker D. G., Kolfschoten T., Palstra S. W. L., Bochrens H. 2015. Carbon and nitrogen Stable isotopes of Well-Pleistocene bone collagen from Schoningen (Germany) and their paleoecological implications. *Journal of Human Evolution* 89, 105–113.
- Lee-Thorp J. A., Sealy Y. C., Merve Y. 1989. Stable carbon Isotope Ratio Differences Between Bone Collagen and their Relationship to Diet. *Journal of Archaeological Science* 16, 585–599.
- McLennan S. M. 1994. Rare earth element geochemistry and the «tetrad» effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2025–2033.
- Orlov D. S. 1998. Mikroelementy v pochvakh i zhivyykh organizmakh. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal* 1, 61–68 (in Russian).
- Pavlov P. Iu. 2004. Ranniia pora verkhnego paleolita na severo-vostoke Evropy (po materialam stoiianki Zaozer'e). *Nauchnye doklady* 467. Komi NTs Uro RAN: Syktyvkar (in Russian).
- Pavlov P. Iu. 2009. Stoiianka Zaozer'e — pamiatnik nachal'noi pory verkhnego paleolita na severo-vostoke Evropy. *Rossiiskaia arkheologiya* 1, 5–17 (in Russian).
- Pavlov P. Iu. 2012. Kul'turnye svyazi naseleniia ural'skogo regiona v epokhu paleolita. *Vestnik Permskogo un-ta. Istorii* 1 (18), 6–23 (in Russian).
- Pavlov P. Yu. 2017. Environments of the Palaeolithic sites in the Northeast of East European Plain. In: Kotlyakov V. M., Velichko A. A., Vasiev S. A. (eds.). *Human Colonization of the Arctic: The Interaction Between Early Migration and the Paleoenvironment*. Academic Press. London, 153–158.
- Person A., Bocherens H., Saliege J. F., Paris F., Zeitoun V., Gerard M. 1995. Early diagenetic evolution of bone phosphate: An X-ray diffractometry analysis. *Journal of Archaeological Science* 22, 211–221.
- Qu Yu., Jin Ch., Zhang Y., Hu Ya., Shang X. 2014. Preservation assessments and carbon and oxygen isotope analysis of tooth enamel of *Gigantopithecus blacky* and contemporary animals from Sanhe Cave, Chongzuo, South China during the Early Pleistocene. *Quaternary International* 354, 52–58.
- Rogoz A., Sawlowicz Z., Wojtal P. 2012. Diagenetic History of Woolly Mammoth (*Mammuthus Primigenius*) Skeletal remains from the archaeological site Cracow Spadzista Street (B), Southern Poland. *Palaios* 27, 541–549.
- Shvartsev S. A., Pinneker E. V., Perel'man A. I. 1982. *Osnovy gidrogeologii. Hidrogeokhimiia*. Novosibirsk: "Nauka" Publ. (in Russian).
- Silaev V. I., Ponomarev D. V., Kiseleva D. V., Smoleva I. V., Simakova Yu. S., Martirosyan O. V., Vasilev E. A., Khazov A. F., Tropnikov E. M. 2017. Mineralogical-Geochemical Characteristics of the Bone Detritus of Pleistocene Mammals as a Source of Paleontological Information. *Paleontological Journal* 51, 21–47.
- Silaev V. I., Ponomarev D. V., Simakova Iu. S., Shanina S. N., Smoleva I. V., Tropnikov E. M., Khazov A. F. 2016. Sovremennye issledovaniia iskopaemogo kostnogo detrita: paleontologiya, mineralogiia, geokhimiia. *Vestnik Instituta geologii Komi NTs Uro RAN* 5, 19–31 (in Russian).
- Silaev V. I., Slepchenko S. M., Bondarev A. A., Smoleva I. V., Kiseleva D. V., Shanina S. N., Martirosyan O. V., Tropnikov E. M., Khazov A. F. 2017. Ust'-Ishimskaia kost': mineralogo-geokhimicheskie svoistva kak istochnik paleontologicheskoi, paleoantropologicheskoi i paleoekologicheskoi informatsii. *Vestnik Permskogo gos. un-ta, Geologiya* 16 (1), 6–30 (in Russian).

- Smirnov V. I., Votjakov S. L., Sadykova N. O., Kiseleva D. V., Shchapova Yu. V. 2009. *Fiziko-khimicheskie kharakteristiki iskopaemykh kostnykh ostatkov mlekopitaiushchikh i problema otsenki ikh odnositel'nogo vozrasta. Termicheskii i mass-spektricheskii elementnyi analiz*. Ekaterinburg: "Goshchitskii" Publ. (in Russian).
- Svendsen J. I., Heggen H. P., Hufthammer A. K., Mangerud J., Pavlov P., Roebroeks W. 2010. Geo-archaeological investigations of Palaeolithic sites along the Ural Mountains — On the northern presence of humans during the last Ice Age. *Quaternary Sciences Review* 30, 3138–3156.
- Svoboda J., Siman K. 1989. The Middle Upper Palaeolithic Transition in Southeast Central Europe. *Journal of World Prehistory* 3, 283–322.
- Tutken T., Furrer H., Vennemann T. W. 2007. Stable isotope compositions of mammoth teeth from Nieder Weningen, Switzerland: Implicate tons for the Life Pleistocene climate, environment and diet. *Quaternary International* 164–165, 139–150.
- Ulakhovich N. A. 1997. Kompleksy metallov v zhivykh organizmakh. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal* 8, 27–32 (in Russian).
- Vanhaeren M., D'Errico F. 2006. Aurignacian ethno-linguistic geography of Europe revealed by personal ornaments. *Journal of Archaeological Science* 33, 1105–1128.
- Villa P., Pollarolo L., Conforti J., Marra F., Biagioni Ch., Degano I., Lucejko J. J., Tozzi C., Pennacchioni M., Zanchetta G., Nicosia C., Martini M., Panzeri L., Sibilio E. 2018. From Neandertals to modern humans: New data on the Uluzzian. *PLoS ONE* 13(5): e0196786. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0196786>.
- Votjakov S. L., Sadykova N. O., Smirnov N. G. 2009. Termicheskie svoystva iskopaemykh kostnykh ostatkov melkikh mlekopitaiushchikh kak osnova dlia otsenki ikh odnositel'nogo vozrasta. *Ezhegodnik Instituta geologii i geokhimii UrO RAN* 156, 290–295 (in Russian).
- Votyakov S. L., Kiseleva D. V., Shchapova Yu. V., Smirnov N. G., Sadykova N. O. 2010. Thermal properties of Fossilized mammal bone remnants of the Urals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 101, 63–73.