

П. А. ТЛЕУБЕРДИНА*, Р. Н. НАСИРОВ**, Г. Ш. НАЗЫМБЕТОВА*

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ЭМАЛИ ЗУБОВ ПОЗДНЕКАЙНОЗОЙСКИХ ВЕРБЛЮДОВ КАЗАХСТАНА

*Институт зоологии КН МОН РК, г. Алматы,

**Атырауский государственный университет им. Х. Досмухамедова, г. Атырау

Впервые изучены парамагнитные центры эмали зубов древних верблюдов Казахстана методом ЭПР-радиоспектроскопии с попыткой оценки их геологического возраста. Полученные результаты абсолютных возрастов по ЭПР-спектрам эмали зубов верблюдов из разновозрастных отложений кайнозоя Казахстана подтверждают ранее установленные для них геологические возрасты. Данный метод представляет перспективу для внедрения предлагаемой методики для датирования возраста как археологических находок, так и для решения интересных хронологических загадок.

Для стратиграфического расчленения и корреляции континентальных толщ кайнозоя успешно используются результаты исследований остатков ископаемых наземных позвоночных. Присутствие в сообществах палеозооценозов позвоночных плиоцена и плейстоцена Казахстана различных видов верблюдов указывают не только на специфические особенности ландшафтно-климатических условий времени их обитания, но и дают возможность определять относительный геологический возраст отложений, вмещающих их остатки.

В данной работе впервые изучаются парамагнитные центры эмали зубов древних верблюдов Казахстана методом ЭПР-радиоспектроскопии с попыткой оценки их геологического возраста.

В исследованиях нами была использована эмаль зубов ископаемых верблюдов из разновозрастных отложений позднего кайнозоя Казахстана: среднеплио-ценового *Gigantocamelus longipes* Aubek. (Есекарткан, Текесская впадина), позднеплиоценового *Paracamelus praebactrianus* Orlov (р. Тасты, Тургай), раннеплейстоценового *Paracamelus gigas* Schl. (Кошкурган, Южный Карагат). Для сравнения был изучен ЭПР-спектр эмали зуба современного верблюда из урочища Коныстану, Западный Казахстан (рис. 1, а). В ЭПР-спектре эмали зубов современного верблюда широкий сигнал с $g = 2,0045$ обусловлен наличием в зубной эмали органических свободных радикалов. Как в случае с эмалью зубов ископаемых мастодонтов [1], в эмалих зубов современного верблюда в спектре ЭПР отчетливо виден анизотропный сигнал с аксиальной симметрией с $g_{\perp} = 2,0032$ и $g_{\parallel} = 1,9974$, относящийся к анион - радикалу CO_2^- . Принадлежность анизотропного сигнала к радиационным деэффектам доказана при искусственном дооблучении зубной эмали, что хорошо заметно на спектре ЭПР эмали зуба верблюда при дозе 100 Грей дополнительного облучения на источнике γ -излучения ^{60}Co (рис. 1, б).

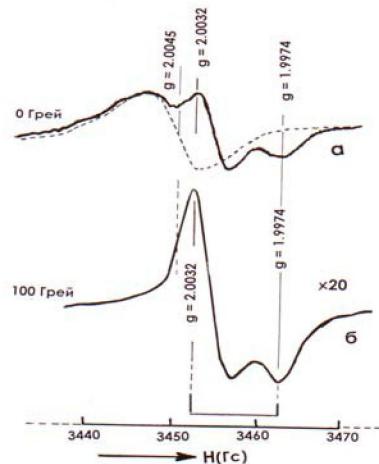


Рис. 1. а – ЭПР-спектр эмали зуба современного верблюда (урочище Коныстану, Западный Казахстан), б – после дополнительного γ -облучения ($Q = 100 \text{ Гр}$)

На рис. 2 показана зависимость интенсивности сигнала ЭПР анион-радикала CO_2^\cdot с $g_{\parallel} = 1,9974$ этого образца от дозы дополнительного γ -облучения. Интенсивность сигнала от анион-радикала CO_2^\cdot ($g_{\parallel} = 1,9974$) линейно растет с увеличением дозы радиации (рис. 2).

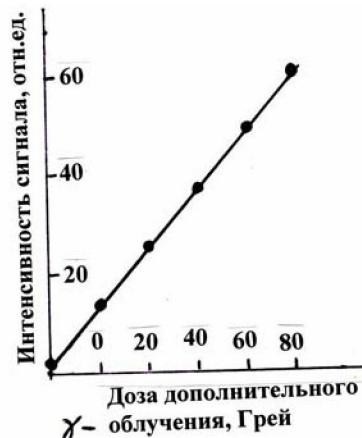
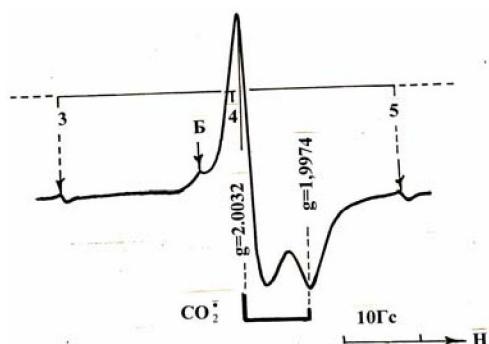


Рис. 2. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР анион-радикала CO_2^\cdot ($g_{\parallel} = 1,9974$) эмали зуба современного верблюда (урочище Коныстану, Западный Казахстан) от дозы дополнительного γ -облучения

На спектре ЭПР эмали молочного зуба ископаемого верблюда (Кошкурган, Караган) на фоне малоинтенсивного сигнала органического радикала также наблюдается сигнал от анион-радикала CO_2^\cdot с $g_{\perp} = 2,0032$ и $g_{\parallel} = 1,9974$ (рис. 3). Такие спектры характерны и для эмали других зубов ископаемых верблюдов. В отличие от эмали зуба современного верблюда в спектрах ЭПР эмали зубов ископаемых верблюдов, аналогично спектру эмали зубов неогеновых мастодонтов Казахстана [1], наблюдаются линии сверхтонкой структуры (СТС) изопропильного радикала ($\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}$ – R с $g = 2,0033$ и одиночная линия с $g = 2,0055$ от липидного пероксидного радикала (Б). Спектр изопропильного радикала состоит из семи линий с биноминальным соотношением интенсивностей (1:6:15:20:15:6:1) за счет взаимодействия неспаренного электрона с эквивалентными шестью протонами. На рис. 3 показано расположение центральных компонентов СТС: линии 3, 4 и 5. Измеренное расстояние между линиями 3 и 5 составляет 42,6 Гс, а его половинное значение и $g = 2,0032$ точно совпадает со спектральными параметрами радикала изопропильного типа ($\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}$ – R, обнаруженного в эмали зубов мастодонтов.

Рис. 3. ЭПР-спектр эмали молочного зуба нижнеплейстоценового верблюда (Кошкурган) ($\text{TD} = 1,4 \text{ кГр}, D = 2 \text{ милиГрей/год}$)



Однако при определении малых доз облучения, накопленных образцом, необходимо разделение радиационно-индцированного сигнала от органического радикала ($g = 2,0045$) для правильного определения интенсивности радиационного сигнала [2]. Обычно компьютерная программа их разделения друг от друга основана на лоренцевой форме линии органического радикала. На рис. 1, а показано разделение радиационно-индцированного сигнала от нерадиационного органического радикала. Симметричная лоренцевая линия органического радикала в виде первой производной поглощения обозначена пунктирной линией. Как видно из рис. 1, а, сигнал нерадиационного органического радикала накладывается лишь на низкополевую часть

радиационно-индуцированного сигнала от CO_2^\bullet ($g_{\perp} = 2,0032$). Поэтому для определения накопленной дозы целесообразно анализировать изменения интенсивности высокополовой компоненты спектра CO_2^\bullet ($g_{\parallel} = 1,9974$). Как видно из рис. 1, б, при более высокой дозе облучения влияние органического радикала на интенсивность высокополовой части сигнала CO_2^\bullet ($g_{\parallel} = 1,9974$) практически отсутствует. Для эмали зубов человека установлена линейная зависимость между интенсивностью сигнала, принадлежащего к анион-радикалу CO_2^\bullet , и весом образца до 300–400 мг [3]. На рис. 4 показано, что в эмали зуба ископаемого верблюда относительная интенсивность сигнала ЭПР ($I_{\text{отн.}}$) с $g_{\parallel} = 1,9974$, принадлежащего к CO_2^\bullet , также линейно растет с увеличением веса образца эмали до 310 мг.

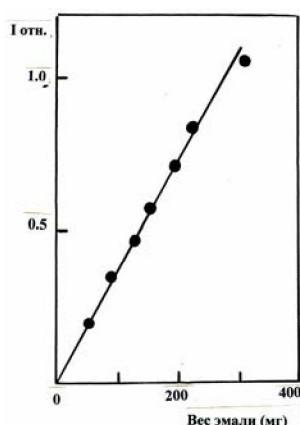


Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности сигнала ЭПР анион-радикала CO_2^\bullet ($g_{\parallel} = 1,9974$) эмали молочного зуба *Paracamelus gigas* Schl. (Кошкурган) от веса образца эмали

Для измерения относительной интенсивности использовался двойной резонатор, позволяющий контролировать условия записи каждого спектра с помощью эталона «strong pitch» спектрометра E-12 фирмы «Varian». Относительную интенсивность ($I_{\text{отн.}}$) определяли сопоставлением спектральных амплитуд исследуемого образца эмали и эталона. Для определения общей дозы природной радиации (TD) и возраста (T) исследуемых образцов использовалась интенсивность радиационного сигнала (CO_2^\bullet) по высокополовой части спектра ($g_{\parallel} = 1,9974$), где влияние фонового сигнала от органического радикала зубной эмали минимально.

Как показывают результаты ЭПР исследования, более низкие дозы (TD) установлены для эмали зубов раннеплейстоценового *Paracamelus gigas* Schl (Южный Карагату, Кошкурган) (рис. 5, а), а более высокие дозы природной радиации (TD)-установлены для эмали зубов среднеплиоценового *Gigantocamelus longipes* Aubek (Текесская впадина, Есекарткан) и позднеплиоценового *Paracamelus praebactriamus* Orlov (р. Тасты, Тургай) (рис. 5, б, табл. 1). Значение константы годичной дозы D для исследованных образцов составило примерно 1-2 миллиГрей/год.

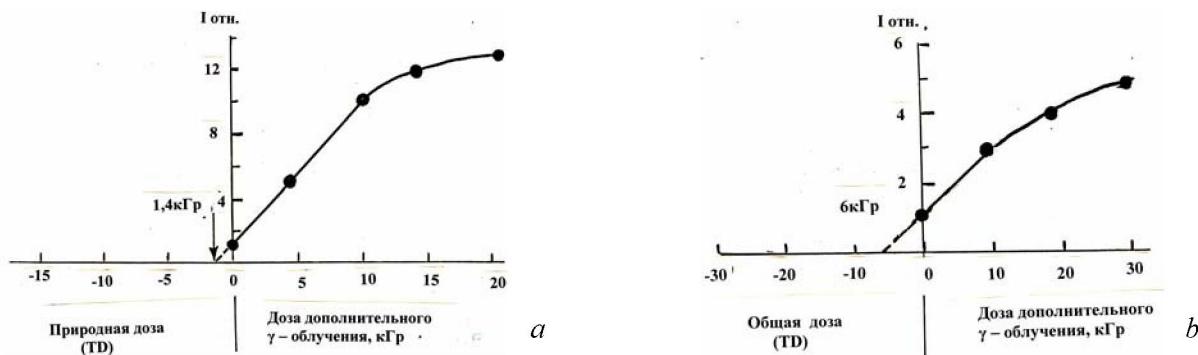


Рис. 5. а – Зависимость интенсивности сигнала ЭПР анион-радикала CO_2^\bullet ($g_{\parallel} = 1,9974$) эмали зуба *Paracamelus gigas* Schl. (Кошкурган) от дозы дополнительного γ -облучения; б – Зависимость интенсивности сигнала ЭПР анион-радикала CO_2^\bullet ($g_{\parallel} = 1,9974$) эмали зуба *Paracamelus praebactriamus* Orlov (р. Тасты, Тургай) от дозы дополнительного γ -облучения

Полученные нами результаты абсолютных возрастов по ЭПР-спектрам эмали зубов верблюдов из разновозрастных местонахождений Казахстана практически подтверждают ранее установленные для них геологические возрасты (таблица). Так, для *Gigantocamelus longipes* Aubek. из местонахождения Есекарткан (Текесская впадина) установлен абсолютный возраст 3,4 млн лет. Несколько ранее [1] почти такой же возраст был установлен по ЭПР-спектру эмали зубов мастодонтов *Anancus kazakhstaniensis* Aubek. из этого же местонахождения.

Геологический возраст ископаемых верблюдов Казахстана

| № п/п | Название вида верблюда | № образца, местонахождение | TD, кГр | Т эпр, млн.л |
|-------|---|--|---------|--------------|
| 1 | <i>Paracamelus gigas</i> Schl Молочный зуб | № 407/87 – Кошкурган Южный Карагатай | 1,40 | 0,70±0,2 |
| 2 | <i>Paracamelus gigas</i> Schl Зуб стертый старой особи | (№ 784/87 – Кошкурган Южный Карагатай | 1,32 | 0,66±0,2 |
| 3 | <i>Paracamelus gigas</i> Schl Зуб взрослой особи | 375/87 – Кошкурган Южный Карагатай | 1,23 | 0,62±0,2 |
| 4 | <i>Gigantocamelus longipes</i> (Aubek). | Текесская впадина (Есекарткан) | 6,80 | 3,40±0,5 |
| 5 | <i>Paracamelus praebactrianus</i> Orlov | Р. Тасты (Мыйжартик Торгайская впадина) | 6,00 | 2,90±0,5 |

Как известно, возраст местонахождения Есекарткан с остатками млекопитающих позднегиппарионовой фауны позвоночных соотносился со средним плиоценом [4]. Полученные нами возрастные датировки по *Gigantocamelus longipes* Aubek подтверждают положение этой фауны в современной магнито-хронологической шкале на уровне границы Гаусс Гилберт (позднерусцинская фауна – зона MN 15) [4]. Абсолютные датировки для *Paracamelus praebactrianus* Orlov (р. Тасты, Тургай) находятся в пределах эпохи раннего акчагыла. Следует отметить, что из этого же местонахождения были собраны зубы гиппарионов *Hipparium* sp. – позднего типа и *Anancus arvernensis* Cr. et job. По данным Л. А. Тютьковой [5], отсюда установлены также *Pliolagomys kujalnikensis*, *Tamias* sp., *Hypolagus* sp., *Prosiphneus* ex. gr. *Praetingi*, *Orientalomys* sp., *Pliopigeretmus* sp., *Allocricetus* sp., *Borsodia* sp., распространение которых рассматривается в пределах эпохи Gelasian (MN16). Абсолютные возрастные датировки по ЭПР-спектрам эмали зубов разной степени стертости *Paracamelus gigas* Schl. из местонахождения Кошкурган (Южный Карагатай) находятся в пределах 0,62–0,70 тыс. лет, что соответствует возрастному интервалу эпохи раннего неоплейстоцена. Среди коллекций Кошкургана была также выделена более архаичная форма эласмотериев (новый вид) совместно с *Elasmotherium sibiricum* [6]. Поскольку здесь предполагают наличие двух костеносных горизонтов [7], то вполне возможно, что остатки *Paracamelus gigas* (Schlosser) совместно с примитивной формой эласмотериев, *Archidiscodon* sp., *Equus mosbachensis* Reich., *Dicerorhinus kirchbergensis* Jaeger характеризуют нижний костеносный горизонт, являющийся возрастным аналогом Тираспольского фаунистического комплекса.

В итоге следует, что любой научный метод имеет определенную область применения, в пределах которой он дает правильные результаты. Следует также отметить, что большую перспективу представляет внедрение предлагаемой методики определения малых доз облучения в археологии для датирования возраста археологических находок (интервал от 100 лет до 1млн. лет) и для решения интересных хронологических загадок.

Методика и процедура эксперимента

В проведенных исследованиях использовалась эмаль зубов ископаемых верблюдов из разновозрастных отложений позднего кайнозоя Казахстана. Эмаль зубов предварительно очищалась от дентина и загрязнений. Образцы для исследования представляли собой цилиндры диаметром 5 мм

и высотой 5 мм, состоящие из кусочков эмали (размером 0,3 мм) в матрице полистирола. Вес зубной эмали (для всех образцов) составлял 86 мг. Использование приготовленных таким методом образцов значительно упрощает работу с ними и позволяет избежать потерь массы зубной эмали при пересыпании в процессе дополнительного искусственного γ -облучения. Облучение образцов зубной эмали проводилось на источнике γ -излучения ^{60}Co . Регистрация спектров ЭПР осуществлялась на ЭПР-спектрометре E-12 фирмы «Вариан».

Определение накопленной (к моменту исследования) образцом дозы ионизирующего облучения (начальной дозы) проводилось с использованием дополнительного искусственного облучения:

а) измерялась интенсивность радиационного сигнала ЭПР при начальной дозе облучения – без искусственного облучения;

б) проводилась серия дополнительных искусственных облучений образца с последующим после каждого облучения измерением интенсивности радиационного сигнала ЭПР.

в) на основе линейной экстраполяции дозовой зависимости радиационного сигнала к его нулевому значению определялась начальная доза (TD) облучения образца. Запись и анализ спектров ЭПР проводился методом ЭПР-дозиметрии, основанным на регистрации спектров первой производной сигнала поглощения.

Следует отметить, что метод «дополнительной дозы» [8], с помощью которого определяется накопленная образцом общая доза естественной радиации (TD) не дает правильных результатов при больших дозах. Как видно из рис. 5, а, б, с ростом дозы облучения концентрация CO_2^\bullet в обоих случаях растет линейно до 10 кГр, а дальше с ростом дозы дополнительного γ -облучения концентрация анион радикала CO_2^\bullet запределяется. Кроме того, точность определения абсолютного возраста методом ЭПР – дозиметрии также зависит от точности определения значения константы годичной дозы D для исследуемых образцов.

Авторы выражают глубокую признательность сотрудникам Института физической химии РАН И. Е. Макарову и А. В. Блуденко за осуществление облучения образцов зубной эмали на источнике γ -излучения ^{60}Co .

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Насиров Р.Н., Тлеубердина Ф.А. Исследование методом ЭПР эмали зубов мастодонтов из отложений позднего кайнозоя Казахстана // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений. – 1998. – № 3. – С. 45–48.
- 2 Ishii H., Ikeya M., Okano S. ESR dosimetry of teeth of residents close to Chernobyl reactor accident // J. Nucl. Sci. Tech. – 1990. – V. 27. – P. 1153-1155.
- 3 Iwasaki M., Miyazawa C., Shimano T. The relation between the weight of human tooth enamel and the $\text{CO}_3^{\cdot-}$ signal intensity on the ESR dosimetry // Ohu Univ. Dental J. – 1990. – V. 17. – P. 95-100.
- 4 Тлеубердина П.А. Поздненеогеновая фауна юго-востока Казахстана. – Алма-Ата, 1982. – 117 с.
- 5 Forsten A., Tleuberdina P. Hipparians (Mammalia: Equidae) from the Mio- and Pliocene of Kazakhstan, Central Asia. A review // Lynx. Novitates mammaliologicae /S/N/. Fasc. 32. – 2001. – P. 67-88.
- 6 Тютькова Л.А. Meizharyk – late Pliocene locality of small mammals(North Kazakhstan) // Quaternary stratigraphy and Paleontology of the Southern Russia: connections between Europe, Africa and Asia. Abstract volume 2010 annual meeting INQUA-SEQS / Rostov-on-Don, Russia June 21-26, 2010. – P. 177-178.
- 7 Tleuberdina P., Nazymbetova G. Distribution of *Elasmotherium* in Kazakhstan // Quaternary stratigraphy and Paleontology of the Southern Russia: connections between Europe, Africa and Asia. Abstract volume 2010 annual meeting INQUA-SEQS / Rostov-on-Don, Russia June 21-26, 2010. – P. 171-173.
- 8 Аубекеров Б.Ж. Комплексное местонахождение – геолого-палеонтологический и археологический памятник // Раннепалеолитические микроиндустриальные комплексы в travertинах южного Казахстана. – Новосибирск, 2000. – С. 226-235.
- 9 Кожамкулова Б.С. Комплексный раннеплейстоценовый фаунистический комплекс // В кн. Раннепалеолитические микроиндустриальные комплексы в travertинах Южного Казахстана. – Новосибирск, 2000. – P. 262-269

REFERENCES

1. Nasirov R.N., Tleuberdina F.A *Geologija, geofizika i razrabotka neftyanyh mestorozhdenij*, 1998, №3, p.45-48 (in Russ.).
2. Ishii H., Ikeya M. and Okano S. *J.Nucl.Sci.Tech.*1990.V.27.P.1153-1155.
3. Iwasaki M., Miyazawa C. and Shimano T. *Ohu Univ.Dental J.* 1990, V. 17. p. 95-100.
4. Tleuberdina P.A. *Pozdneneogenova fauna jugo-vostoka Kazahstana*. Alma-Ata-1982. 117 p. (in Russ.).
5. Forsten A., Tleuberdina P. *Lynx. Novitates mammaliologicae*. S.N., Fasc. 32..2001. P. 67-88.
6. Tjut'kova L.A. Meizharyk. *Abstract volume 2010 annual meeting INQUA-SEQS*. Rostov-on-Don, Russia June 21-26, 2010, 177-178 (in Russ.).

-
7. Tleuberdina P., Nazymbetova G. *Abstract volume 2010 annual meeting INQUA-SEQS*. Rostov-on-Don, Russia June 21-26, **2010**, 171-173.
8. Aubekerov B.Zh. *Novosibirsk*, **2000**, 226-235 (in Russ.).
9. Kozhamkulova B.S. *Novosibirsk*, **2000**, 262-269 (in Russ.).

П. А. ТЛЕУБЕРДИНА, Р. Н. НАСИРОВ, Г. Ш. НАЗЫМБЕТОВА

**ҚАЗАҚСТАННЫҢ СОНҒЫ КАЙНОЗОЙ ТҮЙЕЛЕРІНІҢ
ТІС ЭМАЛІН ЭПР-ӘДІСІМЕН ЗЕРТТЕУ**

Бірінші рет ежелгі түйелердің тіс эмалінің парамагнитті орталығы ЭПР-радиоспектроскопия әдісімен олардың геологиялық жасын анықтау ниетімен зерттелді. Қазақстан кайнозойының эр жастағы түзілімдерінен алынған түйе тістері эмалінің ЭПР-спектр бойынша абсолюттік жасының алынған нәтижесі осыған дейін олар үшін белгіленген геологиялық жасын нақтылады. Ұсынылған әдістемені енгізу үшін жасты белгілеуде археологиялық олжа және қызықты хронологиялық жұмбактарды шешу үшін бұл әдістің болашағы зор.

P. A. Tleuberdina, R. N. Nasirov, G. Sh. Nazymbetova

**RESEARCH BY EPR METHOD THE TEETH ENAMEL
OF KAZAKHSTAN LATE CENOZOIC CAMELS**

The paramagnetic centres of these enamel of Kazakhstan ancient camels are studied for the first time by EPR-radiospectroscopy method, with attempt of definition of their geological age. The received results of the absolute ages by EPR –spectra of camel teeth enamel from Kazakhstan. Cenozoic deposits of different age have confirmed, the earlier defined for them, geological ages. The given method is perspective for introduction of suggested methodology for definition of age both of archaeological finds and solution of interesting chronological enigmas.