

Исследование структуры бивня мамонта методом ИК спектроскопии

© В.В. Павлова¹, Е.С. Петухова¹, Т.А. Исакова^{1,¶}, Е.С. Колесова¹, А.А. Чириков¹, Ф.Ф. Протопопов²

¹ Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН»,
677000 Якутск, Россия

² Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,
677010 Якутск, Россия

¶ e-mail: tatyana_issakova@mail.ru

Поступила в редакцию 31.08.2021 г.

В окончательной редакции 18.11.2021 г.

Принята к публикации 22.11.2021 г.

Исследована структура бивня мамонта методом инфракрасной (ИК) спектроскопии, в том числе после термообработки. Выявлен весь комплекс функциональных групп компонентов бивня — гидроксипатита, коллагена и воды. Установлено, что коллаген на ИК спектре представлен в основном характеристическими полосами поглощения амидных и алифатических группировок. После термообработки при 600°C органическая часть полностью удаляется из образца. Установлено, что гидроксипатит в костных тканях бивня представлен в карбонатзамещенном виде, однако термообработка при 900°C приводит к удалению карбонат-аниона и воды из пробы, что сопровождается переходом гидроксипатита из нестехиометрического состояния в стехиометрическое.

Ключевые слова: бивень мамонта, инфракрасная спектроскопия, термообработка, коллаген, гидроксипатит.

DOI: 10.21883/OS.2022.03.52164.2643-21

Введение

Ископаемые костные остатки древних людей и животных являются объектами междисциплинарных исследований и служат источниками информации в палеонтологии, археологии, геологии, экологии и в других областях знаний, связанных с науками о прошлом. Для получения наиболее полной информации о данных уникальных объектах на современном этапе развития науки используется широкий комплекс методов и методик. Использование достаточно специализированных методов (радио-, масс- и ИК спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа и микроанализа, атомной силовой и сканирующей микроскопии, газовой хроматографии и т.д. [1–20]) позволяет получить информацию о структурных особенностях ископаемых костных остатков и дает новые возможности для понимания особенностей жизнедеятельности людей и животных прошлого, а анализ изменений, произошедших с костными остатками в процессе залегания, позволяет в некоторой степени реконструировать ландшафты, климатические условия, гидрологию, геоморфологию всего района исследования, определить этапы формирования захоронений, время образования отложений и т.д. Метод ИК спектроскопии позволяет надежно и качественно определить наличие различных функциональных групп в объекте, причем оценка может производиться не только качественно, но и количественно. В палеонтологии данный метод нашел применение для анализа процессов, связанных с фазовыми и химическими превращениями костных тканей при fossilization, в понимании физико-химической

сущности этого процесса. При этом дополнительный объем информации о динамике процессов fossilization ископаемой кости, которые протекают при совокупном воздействии ряда факторов (температура, влажность, УФ радиация, кислотность почвы и др.) можно получить, сравнивая ИК спектры, полученные с поверхности образца и из его объема [19].

Костные ткани как типичные биоминеральные агрегаты представляют из себя сложные образования и содержат минеральные и органические составляющие, имеют неповторимый рельеф, форму, текстуру поверхности, микро- и нанопоры, специфический микроэлементный и изотопный состав. Валовый химический состав ископаемых костей колеблется в широких пределах, включая не только компоненты биоapatита, но и множество других компонентов, появление которых, очевидно, обусловлено fossilization [20]. Морфология кристаллов биоapatита, их взаимное расположение и связь с органическим компонентом позволяют рассматривать костную ткань как уникальный природный материал, в котором жесткий армирующий минерал находится в эластичной матрице [21].

Объектом исследования данной работы будет являться бивень мамонта, изучение которого представляет интерес не только для фундаментальной науки, но и имеет непосредственное прикладное значение: данный вид костных тканей широко применяется в современном косторезном искусстве. По химическому составу и структуре бивень мамонта имеет много общего с костными тканями. Так, бивень состоит из органической части — коллагена (20–30 mass%), минеральной

части — гидроксиапатита (ГАП) (60–70 mass %) и воды (10 mass %) [22]. По данным [23] неорганическая фаза бивня может быть описана как минеральная структура, упорядоченно расположенная относительно коллагеновых фибрилл. Сочетание коллагена и ГАП придает бивню уникальную комбинацию высокой жесткости, прочности и ударной вязкости: ГАП ответствен за высокую жесткость, в то время как коллаген улучшает ударную вязкость. Следует отметить, что минеральные кристаллы в бивне как мамонтов, так и современных слонов не являются чистыми кристаллами ГАП, как в обычных костях, а являются гибридами, где в малых количествах ионы магния и натрия замещают ионы кальция, изменяя структуру апатита, благодаря чему бивни обладают повышенными прочностными характеристиками. В то же время иерархическая, комплексно ориентированная микроструктура бивня мамонта делает ее высокоанизотропным материалом, с различными механическими свойствами в разных направлениях.

В апатитах распространены все основные типы точечных дефектов кристаллической решетки: вакансии (незанятые позиции в решетке), примеси и дефектные пары — вакансии и соответствующие атомы в междоузельном пространстве (дефекты Шоттки–Френкеля). Примесные элементы могут занимать регулярные позиции структуры (изоморфное замещение) или внедряться в междоузельные позиции. Кристаллы биогенных апатитов костной и зубной ткани имеют субмикроскопические размеры и нестехиометричный состав, могут иметь дефицит по кальцию, гидроксил- и фосфат-ионам; катионы Ca^{2+} в них часто замещаются на двухвалентные и трехвалентные катионы примесей, а гидроксил и фосфат ионы — на CO_3^{2-} ($\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^-$, PO_4^{3-} — А- и В-тип изоморфизма) [18]. Изоморфные замещения (как катионные, так и анионные) оказывают сильное влияние на внутренние колебания окружающих сложных анионов (например, PO_4^{3-}), что выражается в изменении интенсивности и смещении полосы поглощения этого аниона [24,25].

Инфракрасный спектр твердого природного минерала (образца) в первом приближении можно охарактеризовать несколькими численными параметрами — количеством полос на спектре, формой каждой из них и значениями их максимумов, ширин и площадей. Значение максимума полосы несет информацию о структурном фрагменте (его искажении, деформации и др.) и типе колебаний, с которым связана данная полоса, в то время как ширина полосы в первом приближении определяется степенью упорядочения ближайшего окружения фрагмента. Таким образом, анализируя сдвиги максимумов полос, их относительные интенсивности (площади) и значения ширин, можно охарактеризовать некоторые физико-химические характеристики материала — содержание и свойства его различных структурных фрагментов [18].

Однако полосы поглощения, обусловленные различными структурными фрагментами, могут частично на-

кладываться друг на друга на спектре, что затрудняет количественный анализ экспериментальных данных. Известно, что апатиты природного происхождения, а также их синтетические аналоги термоинертны: их нагревание до 1200°C не сопровождается какими-либо эффектами. Напротив, биогенные апатиты, содержащие в значительном количестве воду, карбонат-ионы и органическое вещество, при нагревании характеризуются целым рядом термоэффектов — потерями массы и выделением (поглощением) тепла [17]. Например, при температуре 800°C происходит потеря костью адсорбированной воды, преобразования неорганической части (ГАП), связанные с потерей летучих компонентов; при некоторых типах фоссилизации термическому разложению подвергаются и экзогенные вещества, поступившие в кость в процессе фоссилизации, в частности, кальцит разрушается при температуре около 700°C , теряя при этом около 40% массы в виде CO_2 . Таким образом, термообработка костных тканей и изучение изменений, протекающих в них при прокаливании, с использованием метода ИК спектроскопии позволит более точно интерпретировать состав и оценить вклад внешних факторов в состав исследуемого костного объекта, в нашем случае бивня мамонта.

Целью данной работы являлось исследование состава и структуры бивня мамонта, в том числе после термообработки, методом ИК спектроскопии.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлся фрагмент бивня мамонта III-IV сорта, добытый на лицензионном участке ИП „Власов“ „Илин-Сылах“ Усть-Янского района Республики Саха (Якутия). Образцы в виде порошка были получены из бездефектной, срединной части бивня характерного молочно-белого цвета. Для гомогенизации исследуемого порошка использовали планетарную мельницу „Pulverisette-5“ (Fritsch, Германия). Измельчение производили при скорости вращения барабанов 400 rot/min в течение 5 минут. Для удаления неизмельченных фрагментов образец просеивали через сито с ячейками 0.25 mm . Прокаливание исследуемых образцов производилось в муфельной печи „SNOL 40/1180“ (Литва) в течение 2 часов при температурах 200°C , 400°C , 600°C , 900°C .

Спектроскопическое исследование было выполнено на ИК спектрометре „Nicolet Protégé 460“ (США). Снятие спектров производилось по стандартной методике на образцах, таблетированных совместно с KBr. Инфракрасные исследования выполнены в области $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлено изменение массы образцов до и после прокаливании в муфельной печи при различных температурах. Видно, что термообработка образца ведет

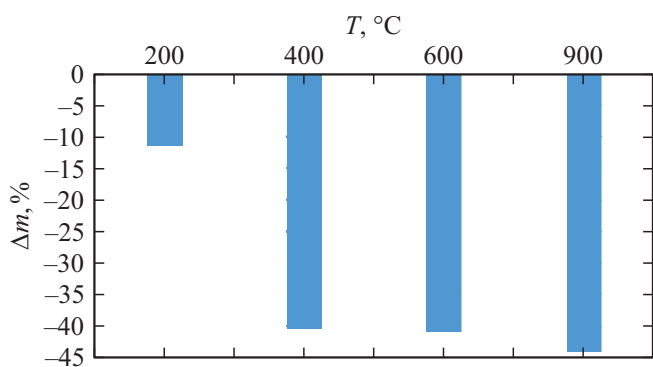


Рис. 1. Потеря массы образцов после термической обработки.

к уменьшению его массы, причем наиболее существенный скачок наблюдается в диапазоне от 200 до 400 °С, дальнейшая потеря массы не столь существенна. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными о потере массы при термообработке других костных объектов, в том числе зубов [14,15,17,26]. Так, потери массы и экзо- и эндоэффекты фиксируются в четырех температурных диапазонах: 25–270 °С (1), 270–430 °С (2), 430–600 °С (3), 700–900 °С (4). Эти области соответствуют преобразованию разных по своей природе составляющих тканей: 1 — потере костной или зубной ткани адсорбционной воды; 2 — испарению структурной (связанной) молекулярной воды и удалению низкомолекулярных органических веществ, представленных неколлагеновыми белками с малой молекулярной массой (альбумин и др.); 3 — преобразованию высокомолекулярных органических соединений (коллагена и др.); 4 — переходу нестехиометричного карбонатзамещенного ГАП, образующего кристаллическую часть кости (зуба), в стехиометричный за счет удаления летучих компонентов, преимущественно углекислого газа [26].

Также полученные данные согласуются с результатами проведенного нами ранее термогравиметрического анализа бивня мамонта [22]. В данной статье было показано, что в диапазоне температур от 25 до 1000 °С протекает многостадийный процесс термической деструкции бивня мамонта. Так, до 200 °С происходит испарение адсорбированной воды; в диапазоне температур 200–600 °С выгорает органическая часть, что сопровождается протеканием как эндотермических, так и экзотермических процессов, приводящих к наиболее интенсивному сокращению массы образца; в области от 600 до 1000 °С отмечено появление трех небольших экзотермических пиков, появление которых обусловлено протеканием процессов, связанных с преобразованием структуры минеральной части бивня мамонта — ГАП.

На рис. 2 представлен внешний вид образцов до и после термической обработки при различной температуре. Исходный образец имеет бело-серый цвет. После термообработки при 200 °С (рис. 2, *b*) образец окрашивается в песочный цвет, что, вероятно, связано с

испарением адсорбированной воды, а также с процессом денатурации коллагена, протекающим в диапазоне температур 25–125 °С и обусловленном разрушением межмолекулярных перекрестных связей коллагена. При этом протеин переходит из высокоорганизованного кристаллического состояния в неупорядоченное гелеобразное — желатин [27]. Кроме того, в работе [20] было показано, что окраска самого коллагена варьирует в широком диапазоне оттенков от желтовато-оранжевой до буровато-черной, что следует учитывать при определении причин изменения окраски исследуемого материала при нагревании до 200 °С. Видно (рис. 2, *c*), что после отжига при 400 °С цвет образца становится темно-коричневым, отдает рыжиной, а при 600 °С (рис. 2, *d*) приобретает графитовый цвет, схожий с цветом золы. Наблюдаемое изменение окраски образца можно объяснить тем, что в данном диапазоне температур происходит обугливание и выгорание органической части костных тканей — коллагена [4,22,27]. Протекание данных процессов взаимосвязано с попутным образованием сажи и других окрашенных продуктов деструкции коллагена. При 900 °С образец приобретает белую окраску, что обусловлено полным удалением органической составляющей костных тканей, цвет образца определяется цветом минеральной составляющей костей — ГАП. Однако для более точного объяснения необходимо проведение дополнительных исследований. Например, термический анализ костных остатков проводят синхронно с масс-спектрометрическим или ИК спектроскопическим анализом выделившихся при термообработке газов. Выход газов (обычно это пары воды, углекислый газ, диоксид серы, оксид и диоксид азота, молекулярный азот и кислород, а также низкомолекулярные органические соединения с массой, не превышающей 100 у) происходит синхронно с эндо- и экзотермическими пиками на кривой дифференциального термического анализа (ДТА), что позволяет сопоставить продукты реакции с происходящими термиче-

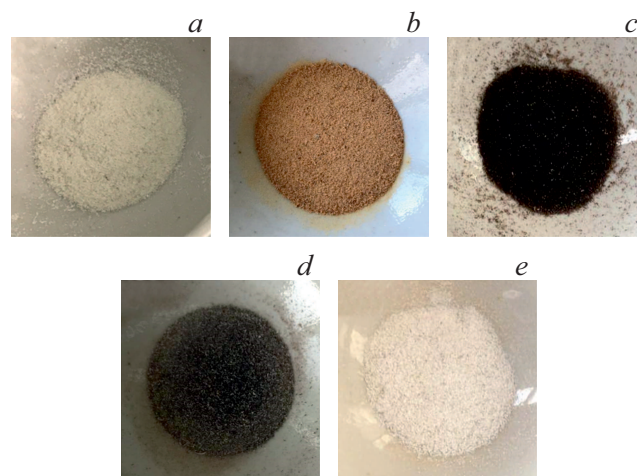


Рис. 2. Внешний вид исходного образца (*a*) и образцов после лабораторного отжига при температурах: 200 (*b*), 400 (*c*), 600 (*d*), 900 °С (*e*).

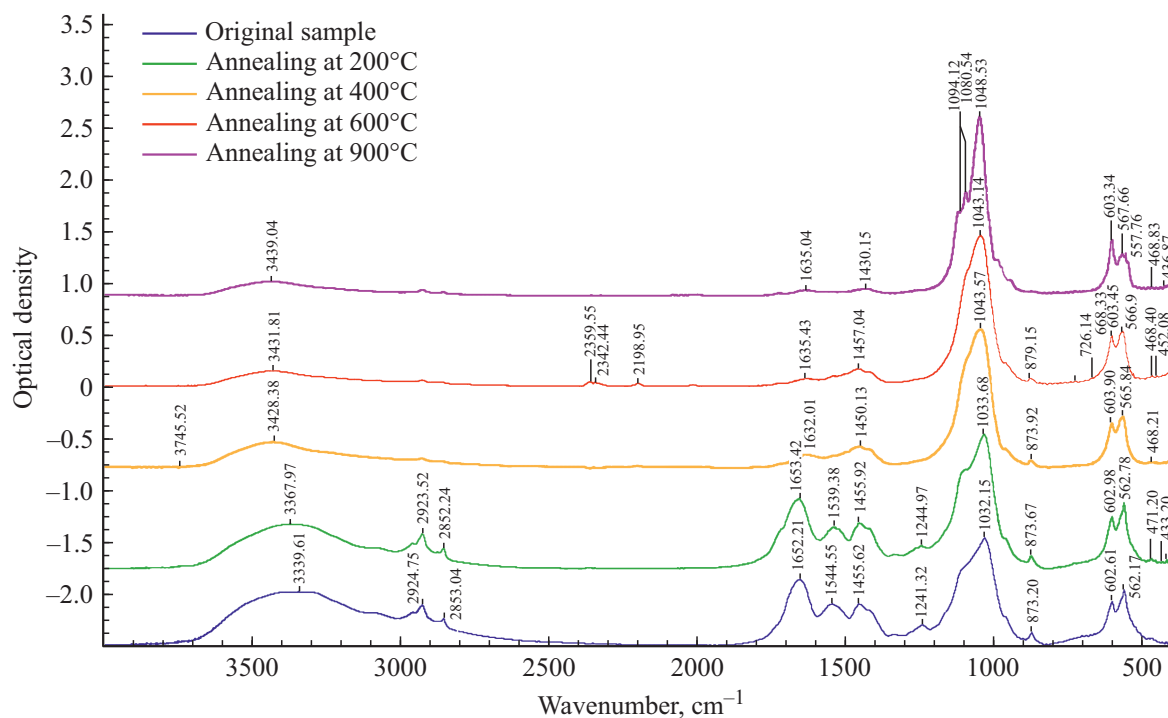


Рис. 3. Инфракрасные спектры образцов до и после лабораторного отжига при 200, 400, 600 и 900°C.

скими процессами и предложить их описание (формулы реакций) [28]. Так, в работе [17] проведен термический анализ зубной кости методом дифференциальной сканирующей калориметрии совместно с масс-спектрометрическим анализом выходящих газов. Установлено, что выделение газообразной воды (H_2O), оксидов углерода (CO_2) и азота (NO) происходит синхронно с выгоранием органической матрицы (230–600°C).

На рис. 3 приведены типичные ИК спектры образцов из бивня мамонта в исходном состоянии и подвергнутых лабораторному отжигу при различных температурах (200, 400, 600, 900°C). Расшифровку ИК спектров проводили, ссылаясь на результаты подобных исследований [8–20,29].

В таблице представлена расшифровка значений характеристических частот, полученных нами при проведении экспериментальных работ по ИК спектроскопическому исследованию бивня мамонта до и после термообработки, а также данные, полученные при ИК спектроскопическом исследовании других костных объектов, описанных в [18,29]. Как было упомянуто ранее, бивень мамонта состоит из коллагена, ГАП и воды. Фиксируемые на всех спектрах полосы связаны с разными физическими типами колебаний этих компонентов бивня. Колебаниям, характерным для органической фазы (коллагена), соответствуют колебания амидных группировок (А и В, I, II, III) и колебаний С–Н-связи алифатических групп (CH , CH_2 и CH_3). Пикам, характерным для ГАП, соответствуют колебания ортофосфорных группировок PO_4^{3-} , гидроксид-анионов, карбонат-ионов CO_3^{2-} (в случае карбонатзамещенного ГАП) и воды. Следует

отметить, что вода в ГАП описывается двумя формами: H_2O^- — адсорбированная и H_2O^+ — вода, структурно связанная с апатитом [17]. Также вода в молекулярном виде находится в капиллярах (дентинных трубочках) самого бивня [30].

Коллаген представляет собой белок, состоящий из различных аминокислот — глицина, пролина, аланина, аргинина и лизина, также в небольшом количестве содержатся другие аминокислоты. В связи с этим на ИК спектре коллагена проявляются характеристические полосы поглощения различных видов амидных группировок. Колебаниями амида I соответствует полоса при 1652 cm^{-1} , амида II — 1544 cm^{-1} , амида III — 1241 cm^{-1} . Колебания амидов А и В частично перекрываются с полосами поглощения гидроксид-аниона и на спектре представлены полосой при 3747 cm^{-1} . Алифатическая часть представлена валентными колебаниями С–Н в группах CH_2 и CH_3 при 2853 и 2924 cm^{-1} . После термообработки при 200°C все компоненты коллагена сохраняются на ИК спектре. Термообработка при более высоких температурах приводит к постепенному снижению интенсивности всех полос коллагена и полному их исчезновению к 600°C .

Гидроксиапатит на ИК спектре представлен колебаниями фосфатной группировки (PO_4^{3-}): наиболее интенсивная полоса получена для антисимметричного валентного колебания Р–О при 1032 cm^{-1} , для дважды вырожденных колебаний О–Р–О выявлена полоса при 470 cm^{-1} и для трижды вырожденных колебаний — при 562 и 602 cm^{-1} . Как уже отмечалось, ГАП в костных тканях может находиться в карбонатзамещенном виде,

Характеристические частоты структурных фрагментов и типов колебаний бивня мамонта до и после термообработки и других костных объектов

Характеристические полосы, cm^{-1}							Структурный фрагмент и тип колебаний
Экспериментальные данные					Литературные данные		
исходный	200°C	400°C	600°C	900°C	[29]	[18]	
Органическая составляющая							
1241	1244						Амид III (N–H)
1544	1539				1547	1551	Амид II (N–H)
1652	1653					1655	Амид I (C=O)
2853 2924	2852 2923					2845 2935	Валентные колебания C–H группы CH_2
2924	2923					2956	Валентные колебания C–H группы CH_3
3747	3852	3676			3540 3570		Амид А (N–H) Амид В (C–H)
Минеральная составляющая							
470	471	468	468	468	471		Дважды вырожденное деформационное колебание ν_2 O–P–O в PO_4^{3-}
562	562	565	566	567	564		Трижды вырожденное деформационное колебание ν_4 O–P–O в PO_4^{3-}
602	602	603	603	603	604	604	
			668		670		Либрационные полосы поглощения OH^-
873	873	873			872		Деформационное колебание O–C–O в $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ (B-тип)
			879		879		Деформационное колебание O–C–O в $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^-$ (A-тип)
1032	1033	1043	1043	1048	1081	1050	Антисимметричное валентное колебание P–O в PO_4^{3-} ν_3
				1094			
				1120		1100	Симметричное валентное колебание P–O в PO_4^{3-} ν_1
1455	1455	1450	1457	1430	1452 1498 1547	1412 1455	Антисимметричное валентное колебание C–O в $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^-$ (A-тип)
1652	1653	1632	1635	1635	1640	1640	Деформационное колебание H–O–H в H_2O
3339	3367	3428	3431	3439	3400	3400	Валентные колебания OH^-
3747	3852	3676			3540 3570		Валентные колебания OH
Вода							
			668		670		Либрационные полосы поглощения OH^-
1652	1653	1632	1635	1635	1640	1640	Деформационное колебание H–O–H в H_2O
3339	3367	3428	3431	3439	3400	3400	Валентные колебания OH^-
3747	3852	3676			3540 3570		Валентные колебания OH

причем карбонат-анионы в ГАП могут замещать как фосфат-анионы, так и гидроксид-анионы. На спектре исследуемого образца выявлены полосы, показывающие, что в нашем случае присутствуют оба типа замещения. А-тип замещения выражен антисимметричным валентным колебанием С–О ($\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^-$) (полосой при 1455 cm^{-1}) и деформационными колебаниями О–С–О (полосой при 879 cm^{-1}), при этом данный вид колебаний выявлен только для образца, термообработанного при 600°C . В-тип замещения ($\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$) представлен деформационными колебаниями О–С–О при 873 cm^{-1} , антисимметричные валентные колебания С–О выявлены не отчетливо, что, вероятно, связано с наложением антисимметричных колебаний А- и В-типов замещений. Гидроксид-анионы на спектре проявляются в виде либрационных колебаний при 668 cm^{-1} (выявлено только при 600°C), деформационных колебаний при 1652 cm^{-1} и валентных колебаний при 3339 и 3747 cm^{-1} . Следует отметить, что полосы при 1652 и 3747 cm^{-1} , вероятно, налагаются на полосы поглощения амидов I и A и В соответственно.

При термообработке интенсивность полос, характерных для карбонат- и гидроксид-анионов, постепенно снижается и при 900°C данные полосы практически полностью исчезают, распознаются лишь следовые количества данных анионов. Полосы, характерные для фосфат-анионов, сохраняют свою интенсивность, однако к 900°C наблюдается их вырождение, сопровождающееся сначала образованием выраженного плеча, а затем полным расщеплением пиков. Такое изменение формы данных пиков может свидетельствовать о преобразовании структуры минеральной составляющей бивня, заключающемся в преобразовании нестехиометричного ГАП, образующего кристаллическую часть кости, в стехиометричный за счет удаления карбонат- и гидроксид-анионов.

Третий компонент бивня мамонта — вода — проявляется на спектре широкой диффузной полосой при 3339 cm^{-1} , данная полоса представляет собой наложение нескольких характеристических полос, включая колебания гидроксид-аниона, амидов А и В. Также вода представлена деформационным колебанием Н–О–Н при 1652 cm^{-1} , причем данный пик налагается на пик колебания амида I. При термообработке с повышением температуры интенсивность данных пиков снижается и практически полностью исчезает к 900°C .

Выводы

Таким образом, ИК спектроскопическое исследование образцов из бивня мамонта позволило выявить весь комплекс функциональных группировок, характерных для различных составляющих изучаемого объекта. Исследование структуры образцов до и после термообработки позволило выявить изоморфные замещения в структуре костного ГАП: карбонат-анионы замещают гидроксид- (А-тип замещения) и фосфат-анионы (В-тип замещения).

Установлено, что после термообработки при 600°C органическая составляющая бивня полностью выгорает, а к 900°C минеральная составляющая из нестехиометричного ГАП переходит в стехиометричный за счет удаления ряда летучих компонентов минеральной части (преимущественно углекислого газа) и полного удаления воды и органической составляющей. В перспективе ИК спектроскопия как экспресс-метод анализа может быть использована для определения структурных неоднородностей ГАП в бивнях мамонта, обнаруженных в разных вмещающих средах и имеющих разные характеристики сохранности и внешнего вида, что позволит определить некоторые особенности жизнедеятельности, гибели и захоронения животных, а также может иметь значение при использовании бивня мамонта как сырья для косторезного промысла.

Финансирование работы

Статья подготовлена в рамках государственного задания № АААА-А20-120011490003-9.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Janssens, L. Vincze, B. Vekemans, C.T. Williams, M. Radtke, M. Haller, A. Knochel. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **363** (4), 413 (1999). DOI: 10.1007/s002160051212
- [2] K. M. Lee, J. Appleton, M. Cooke, K. Sawiska-Kapusta, M. Damer. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **364** (3), 245 (1999). DOI: 10.1007/s002160051331
- [3] Y. Fernandez-Jalvo, M.D.M. Monfort. *Geobios*, **41** (1), 157 (2008). DOI: 10.1016/j.geobios.2006.06.006
- [4] I. Revenko, F. Sommer, D.T. Minh, R. Garrone, J. Franc. *Biol. Cell*, **80** (1), 67(1994). DOI: 10.1016/0248-4900(94)90019-1
- [5] В.И. Николаев, М. Барбиери, С. Даванзо, Т.В. Кузнецова, А. Лонжинелли, Л.Д. Сулержицкий, П. Якумин. В сб.: *Квартер-2005: Материалы IV Всерос. совещания по изучению четвертичного периода*. Под ред. Н.П. Юшкина („Геопринт“, Сыктывкар, 2005), С. 297–299.
- [6] М.Л. Зорина, А.Б. Кольцов, О.В. Франк-Камеицкая, О.В. Озаровская. *Историческая геология и эволюционная география*, **4**, 51 (2004).
- [7] О.В. Озаровская, М.Л. Зорина. *Записки российского минералогического общества*, **137** (5), 73 (2008).
- [8] L. Wang, H. Fan, J. Liu, H. Dan, Q. Ye, M. Deng. *Mineralogical Magazine*, **71** (5), 509 (2007). DOI: 10.1180/minmag.2007.071.5.509
- [9] H. Edwards, S. Jorge-Villar, F. Nik, A. Nlin, S. O'Connor, D. Charlton. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **383** (4), 713 (2005). DOI: 10.1007/s00216-005-0011-z
- [10] L.E. Cartier, M.S. Krzemnicki, M. Gysi, B. Lendvay, N.V. Morf. *J. Gemmology*, **37** (3), 282 (2020). DOI: 10/15506/JoG.2020.37.3.282
- [11] M. Ch. Chang, J. Tanaka. *Biomaterials*, **23** (24), 4811 (2002). DOI: 10.1016/S0142-9612(02)00232-6

- [12] C. Chappard, G. Andre, M. Daudon, D. Barin. *Comptes Rendus Chimie*, **19** (11), 1625 (2016). DOI: 10.1016/j.crci.2015.03.015
- [13] A. Grunenwald, C. Keyser, A.M. Sautereau, E. Crubery, B. Ludes, C. Drouet. *J. Archaeological Science*, **49**, 134 (2014). DOI: 10.1016/j.jas.2014.05.004
- [14] K. Haberko, M. Bucko, J. Brzezinska-Miecznik, M. Haberko, W. Mozgawa, T. Panz, A. Pyda, J. Zarebski. *J. European Ceramic Society*, **26** (4), 537 (2006). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.07.033
- [15] T. Sakae, H. Oinuma, M. Higa, Y. Kozawa. *J. Oral Biosciences*, **47** (1), 83 (2005). DOI: 10.1016/S1349-0079(05)80013-1
- [16] В.М. Золотарев, Г.А. Хлопачев. *Опт. и спектр.*, **114** (6), 1036 (2013). DOI: 10.7868/S0030403413040235
- [17] С.Л. Вотяков, Д.В. Киселёва, Ю.В. Щапова, Н.Г. Смирнов, Н.О. Садыкова. *Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста. Ч. 1. Термический и масс-спектрометрический элементный анализ.* (Издательство „Гошицкий“, Екатеринбург, 2009).
- [18] С.Л. Вотяков, Д.В. Киселёва, Ю.В. Щапова, Н.Г. Смирнов, Н.О. Садыкова. *Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста. Ч. 2. ИК и радиоспектроскопия, микроскопия* (Издательство „Гошицкий“, Екатеринбург, 2009).
- [19] В.М. Золотарев. *Опт. и спектр.*, **116** (4), 645 (2014). DOI: 10.7868/S0030403414040308
- [20] В.И. Силаев, Д.В. Пономарев, Ю.С. Симакова, С.Н. Шанина, И.В. Смолева, Е.М. Тропников, А.Ф. Хазов. *Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН*, **257** (5), 19 (2016). DOI: 10.19110/2221-1381-2016-5-19-31
- [21] M.J. Glimcher. *Rev. Miner. Geochem*, **64** (1), 223 (2006). DOI: 10.2138/rmg.2006.64.8
- [22] T.M. Solovev, E.S. Petukhova, G.V. Botvin, T.A. Isakova, V.V. Pavlova. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **1079** (4), 042011 (2021). DOI: 10.1088/1757-899X/1079/4/042011
- [23] С.Н. Данильченко. *Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка*, **2**, 33 (2007).
- [24] Р.Г. Кнубовец, Л.Д. Кисловский. В сб.: *Физика апатита*, под ред. В.С. Соболева („Наука“ Сибирское отделение, Новосибирск, 1975).
- [25] А.Б. Брик, О.В. Франк-Каменецкая, В.А. Дубок, Е.А. Калининченко, М.А. Кузьмина, М.Л. Зорина, Н.А. Дудченко, А.М. Калининченко, Н.Н. Багмут. *Минералогический журнал*, **35** (3), 3 (2013).
- [26] Л.Г. Гилянская, Т.Н. Григорьева, Ю.Н. Занин и др. *Геохимия*, **39** (3), 279 (2001).
- [27] T.M. De Batista, V.C.A. Martins, A.M. De Guzzi Plepis. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **95**, 945 (2009). DOI: 10.1007/s10973-007-8897-7
- [28] A. Onishi, P.S. Thomas, V.H. Stuart et al. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **88** (2), 405 (2007). DOI: 10.1007/s10973-006-8135-8
- [29] J. Shi, A. Klocke, M. Zhang, U. Bismayer. *Eur. J. Mineral.*, **17** (5), 769 (2005). DOI: 10.1127/0935-1221/2005/0017-0769
- [30] Г.А. Хлопачев, Е.Ю. Гиря. *Секреты древних косторезов Восточной Европы и Сибири: приемы обработки бивня мамонта и рога северного оленя в каменном веке (по археологическим и экспериментальным данным)*, („Наука“, СПб. 2010).