

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ, МИКРОМОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
БИОМИНЕРАЛОВ КОСТНЫХ ОСТАТКОВ
МЛЕКОПИТАЮЩИХ ЧЕТВЕРТИЧНОГО ПЕРИОДА**

**С.Л. Вотяков, Н.Г. Смирнов, Д.В. Киселева, Е.С. Шагалов, Н.О. Садыкова,
С.С. Главатских, И.В. Быков, Н.В. Чердниченко, О.А. Березикова**

Биоминеральная компонента костей и зубов синтезируется в организме под прямым физиологическим контролем, и потому химизм костных материалов (включая микроэлементы) отражает аспекты биологии животного, в частности, загрязнение примесными элементами. Минералы кости обладают повышенной способностью к накоплению примесей, главным образом, из-за малых размеров кристаллитов гидроксипапатита. Кости претерпевают сложный ряд посмертных диагенетических преобразований, которые обычно приводят к их полному разрушению. В специфических условиях захоронения кости вступают во взаимодействия с вмещающей породой. Результатом такого взаимодействия является их полная или частичная фоссилизация, химический состав костей при этом значительно изменяется. Содержание микроэлементов в кости может изменяться сразу после «отмирания», и хотя эти изменения снижают ценность древних костей, как показателя физиологии или диеты древних животных, микроэлементный состав ископаемых костей может служить источником ценной информации о палеосреде [Trueman, Tuross, 2002].

Обширная литература посвящена исследованиям микропримесного состава ископаемых костей (см. подробный обзор [Trueman, Tuross, 2002]). В центре внимания исследователей остается вопрос о физико-химической и кристаллохимической интерпретации процесса фоссилизации костных тканей. По мнению ряда исследователей [Kolodny et al., 1996] предполагается, что первичные микрокристаллы костного апатита в процессе фоссилизации растворяются, а на их месте формируются новые кристаллы аутигенного карбонатфторапатита. Это позволяет авторам цитированной работы рассматривать фоссилизированную костную ткань как псевдомозаику первичного апатита с микросоставом, который практически не связан с первичным биоапатитом, а определяется условиями, при которых проходил процесс фоссилизации. Напротив, в работе [Hubert et al., 1996] предполагается несколько иная модель процесса фоссилизации (рекристаллизации костной

ткани), как заполнение новообразованным аутигенным апатитом межкристаллического пространства в костной ткани, его наращивание на первичные микрокристаллы биогенного апатита, имеющего размеры порядка $40 \times 40 \times 10$ нм, с концентрированием в структуре новообразованного аутигенного апатита всех основных микроэлементов – стронция, урана, РЗЭ и др. При этом авторами [Hubert et al., 1996] не исключается, что при фоссилизации в зависимости от окружающих условий возможны также процессы адсорбции микроэлементов на поверхности первичных микрокристаллов биогенного апатита, а также изоморфное вхождение некоторых катионов в структуру биоапатита (типа $\text{PZЭ}^{3+} + \text{Na}^+ \rightarrow 2\text{Ca}^{2+}$). Ставился вопрос [Sillen, Le Geros, 1991] о выделении с использованием специальных схем химического разложения костных тканей микроэлементов, связанных с первичным биоапатитом и вторичным аутигенным. Однако, однозначного ответа на поставленный вопрос о возможности подобного выделения нет и до настоящего времени.

На сегодня представляется очевидным, что использование микроэлементного состава ископаемых костных тканей в биоархеологических приложениях (при анализе палеодиет, урановой биохронологии, палеооксидометрических реконструкциях и др.) должно проводиться с учетом влияния процесса фоссилизации.

Актуальны исследования костных остатков млекопитающих четвертичного периода, для которого характерны чередования холодных и теплых эпох, резкие короткопериодические колебания климата внутри крупных климатических эпизодов, существенная гетерохронность климатических изменений. Именно в четвертичных отложениях костные остатки позвоночных животных часто образуют массовые скопления. В рыхлых отложениях карстовых полостей кости концентрируются в результате деятельности хищников. Такие скопления могут образовывать многослойные толщи, содержащие десятки тысяч костных остатков разных видов животных. Уральские горы на всем широтном протяжении от Арктического побе-

режья до южной оконечности содержат карстующиеся породы, где в пещерах и гротах широко представлены массовые скопления остатков четвертичных животных [Четвертичная..., 2003]. Именно благодаря массовости, широкому географическому и хронологическому распространению, относительной тафономической однородности зоогенные костные скопления в уральских карстовых полостях служат удобным объектом для изучения закономерностей преобразования кристаллохимических и других свойств биоминералов костных остатков млекопитающих в процессе фоссилизации.

Заметим, что подобные работы невозможны без адаптации современных аналитических методик к изучению биоминеральных объектов; актуальными остаются задачи изучения и разработки практических приемов и методик проведения пробоподготовки и измерения низких и ультранизких содержаний элементов в костных тканях и их изменения в процессе фоссилизации.

Цель работы

Исследование особенностей структуры и состава минеральной компоненты современных и ископаемых костных тканей млекопитающих, анализ влияния процесса фоссилизации.

Объекты исследования

Материал из пещер уральского региона: серия костных остатков (челюстей) водяных полевок (*Arvicola terrestris*) и копытного лемминга (*Dicrostonyx torquatus*) с разных глубин залегания и возраста захоронений (от современных до ископаемых с возрастом в десятки тысяч лет) из зоогенных отложений в карстовых полостях. Для сравнения использованы нижние челюсти вымерших *Allophajomys pliocaenicus* из аллювиального местонахождения Скородум на р. Иртыш, Тюменская обл. [Смирнов, Большаков и др., 1986].

Нижние челюсти *Arvicola terrestris*, использованные для анализа, получены из нескольких местонахождений разного возраста. К позднему голоцену (возраст от десятков до первых тысяч лет) относятся материалы из навеса Кыбла 2 (Печоро-Илычский заповедник, Северный Урал) и навеса Старик (природный парк Оленьи Ручьи, Средний Урал) [Садыкова, 2006; 2007]. К первой половине позднего плейстоцена (возраст остатков более 30 тысяч лет) относится материал из пещеры Жилище соко-

ла на р. Какве (Северный Урал) и Махневской Ледяной пещеры, Александровский район, Пермский край [Смирнов, 1996; Фадеева, Смирнов, 2006] (табл. 1).

Методы исследования

Для исследования особенностей рельефа и микроструктуры поверхности использовалась атомно-силовая микроскопия и вторичная электронная микроскопия (микроанализатор Cameca SX 100); для изучения фазового состава и термических свойств – рентгенофазовый (ДРОН-3) и термический (Diamond TG-DTA) методы; макро- и микроэлементный состав определялся методами электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА, Cameca SX 100) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС, ELAN9000); инфракрасная (ИК) микроскопия (Continuum).

Результаты и обсуждение

Микроструктура поверхности (данные АСМ). На рис. 1 приведены трехмерные изображения фрагментов костных тканей из верхнего, среднего и нижнего слоев захоронения Навеса Старик (НС-1, НС-2 и НС-4 соответственно). На всех изображениях хорошо видна зернистая гранулоподобная структура, высота рельефа единичных гранул варьирует от 30 (НС-1, НС-4) до 55 нм (НС-2). Образец НС-1 из верхнего слоя имеет достаточно однородную структуру; для образцов НС-2 и НС-4 перепад рельефа составляет порядка 400 и 800 нм соответственно. Во всех образцах фиксируются крупные «каналы» или «провалы» (затемненные области), возможно являющиеся каналами гаверсовой системы, подвергшихся разрушению. Такие же особенности микроструктуры поверхности зафиксированы для образцов из местонахождения Кыбла 2. Все исследованные образцы относятся к одному тафономическому типу и близки по возрасту. Описанные характеристики микроструктуры их поверхности послужат в будущем материалом для сравнения с данными по другим типам захоронений.

Фазовый состав и термические свойства. По данным рентгенофазового анализа все образцы ископаемых костей – плохо окристаллизованные апатиты; в некоторых встречается примесь гетита и кальцита. Термический анализ костных тканей с различными уровнями фоссилизации свидетельствует о наличии трех температурных диапазонов, соответствую-

Исследованные образцы костных остатков

№		Вид	Место отбора пробы	Слой	Примерный возраст	Цвет образца
1	К-1	Водяная полевка (<i>Arvicola terrestris</i>)	Навес Кыбла 2, Печоро-Илычский заповедник, западный склон Северного Урала	0-0,5 см	Первые десятки лет	Светлый
2	К-2			0,5-1,5 см	Сотни лет (поздний голоцен)	Светлый
3	К-3			6-9 см	Не древнее первой тысячи лет (поздний голоцен)	Темный
4	НС-1		Навес Старик, природный парк Оленьи ручьи, р. Серга, западный склон Среднего Урала	0-1 см	Первые десятки лет (поздний голоцен)	Светлый
5	НС-2			2-3 см	Сотни лет (поздний голоцен)	Красновато-коричневый
6	НС-3			4-7 см		
7	НС-4			10-11 см	Тысячи лет (голоцен)	Коричневый
8	НС-5			10-11 см		
9	ЖС-1	Копытный лемминг (<i>Dicrostonyx torquatus</i>)	Пещера Жилище Сокола, р. Каква, граница Среднего и Северного Урала	30-45 см	Более 30 тыс лет; середина позднего плейстоцена (неоплейстоцена)	Темный
10	ЖС-2			60-75 см		Темный
11	СК	<i>Allophajomys pliocaenicus</i>	Скородум, аллювиальные отложения на р. Иртыш, Тюменская обл.	—	Сотни тысяч лет	Очень темный
12	М	Водяная полевка (<i>Arvicola terrestris</i>)	Махневская ледяная пещера, Пермский край	—	Возраст неизвестен	Темный

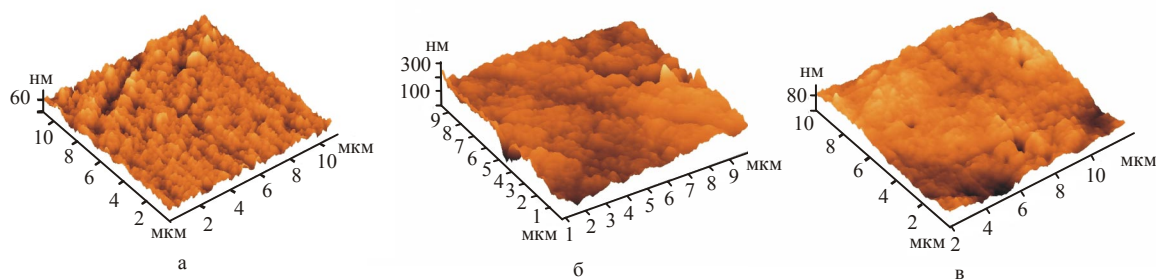


Рис. 1

Рис. 1. Трехмерные АСМ-изображения фрагментов костных тканей *Arvicola terrestris* из верхнего НС-1 (а), среднего НС-2 (б) и нижнего НС-4 (в) слоев захоронения Навеса Старик.

ющих потере адсорбционной воды (50-220 °С); деструкции компонентов органической составляющей (220-600 °С); структурно-химическим превращениям минеральной компоненты (600-1000 °С). Установлено, что потери массы образцов в диапазоне 220-600 °С существенно различны в зависимости от возраста кости. Известно, что потеря органической части наиболее интенсивно происходит, пока кость находится на поверхности, до захоронения. Во всех изучен-

ных образцах содержание органики меньше, чем в свежих костях. Для субфоссильных образцов из местонахождений Навес Старик и Кыбла 2 показано некоторое увеличение содержания органики с возрастанием глубины залегания. Это может быть связано с тем, что костные остатки в поверхностных горизонтах поглощают органические гуминовые вещества из почвы. Содержание органики резко уменьшается в остатках, возраст которых превышает

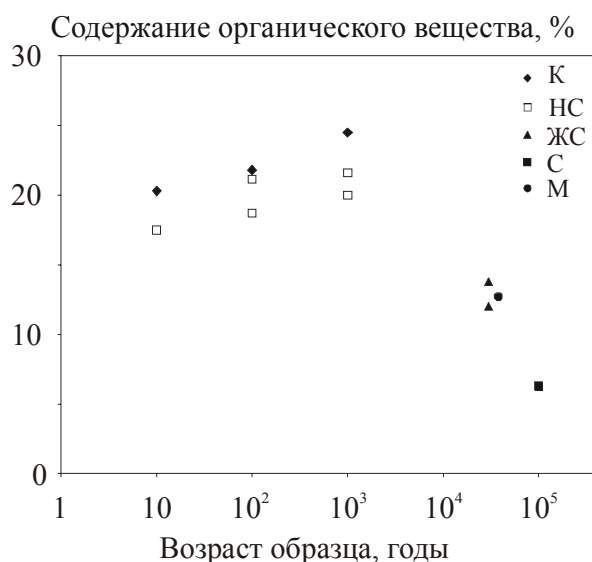


Рис. 2. Вариации содержания органического вещества в челюстях грызунов из рыхлых отложений местонахождений Кыбла 2 (К), Навес Старик (НС), Жилище Сокола (ЖС), Скородум (С) и Махневской ледяной (М) в зависимости от их возраста.

10000 лет. Образцы из Махневской пещеры и Жилища сокола существенно отличаются от субфоссильных и близки между собой. Самый древний образец из аллювиальных отложений в Скородуме имеет минимальный показатель содержания органики (рис. 2).

На основании определения соотношения органической и неорганической компоненты в костях путем прокаливания в 1940-е гг был предложен метод определения возраста костных остатков из Четвертичных отложений [Пидопличко, 1952]. Однако развитие этого метода прекратилось в связи с широким распространени-

ем более точного радиоуглеродного датирования. Возможно, применение современных методов термического анализа позволит на новом уровне подойти к решению вопроса о скорости деструкции органической компоненты костей и использовании этих данных для определения условий захоронения и возраста отложений.

Особенности структуры костной ткани по данным ИК-микроскопии. ИК-микроскопия выполнена по профилям от поверхностных слоев фрагментов костей к центру. Инфракрасные спектры исследованных участков костных тканей приведены на рис. 3а.

Главным отличием ИК-микроскопических спектров является их низкое качество по сравнению со стандартной записью спектров поглощения в порошках; выделяются лишь две отдельные группы плохо разрешенных полос поглощения 450-600 и 900-1100 см⁻¹, обусловленные колебаниями сложного фосфат-иона PO₄³⁻ в гидроксиапатите, полос OH⁻ и CO₃²⁻ - группировок не проявляется (см. рис. 3а).

Область 900-1100 см⁻¹ характеризует колебания связей в сложном анионе PO₄³⁻ гидроксиапатита костных тканей: полностью симметричное валентное колебание при 960 см⁻¹ и асимметричное валентное колебание в области 1100 см⁻¹. Увеличение числа полос в этой области свидетельствует о полном или частичном снятии вырождения колебательных уровней, обусловленном искажением симметрии иона (тетраэдра PO₄³⁻) в поверхностных слоях.

Для количественного сопоставления спектров и динамики их изменения в зависимости от времени захоронения с использованием программного пакета PeakFit проведено разложе-

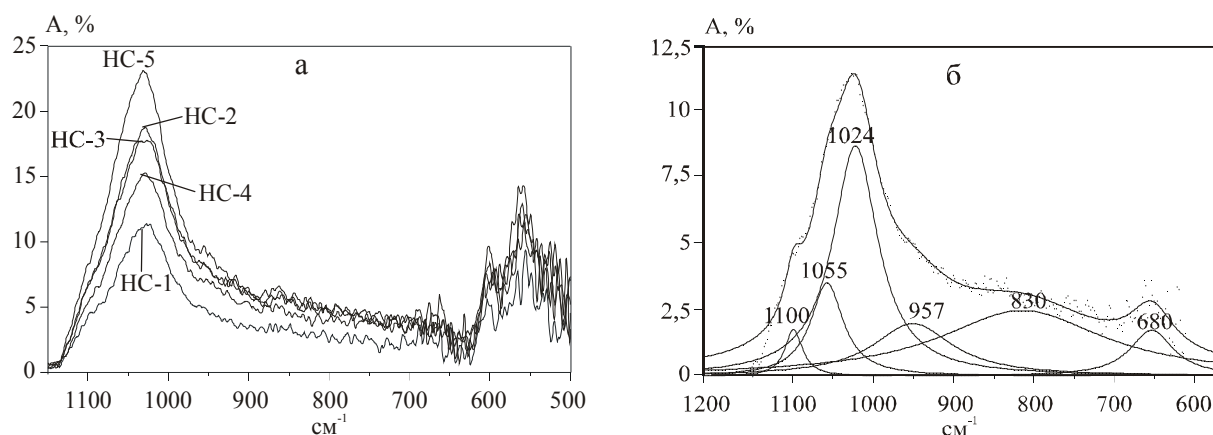


Рис. 3. ИК-микроскопические спектры участков костных фрагментов из пещеры Навес Старик (а) и разложение ИК-спектра образца НС-1 на элементарные компоненты лоренцевой формы в области колебаний сложного аниона PO₄³⁻ (б).

ние профиля суммарного поглощения в этой области на 6 элементарных компонент лоренцевой формы (рис. 3б).

Известно [Кнубовец, Кисловский, 1975], что составляющая 1055 см⁻¹ определяется колебаниями связей Р-ОI с длиной 1,82 Е, носящих ионный характер, а составляющая 1100 см⁻¹ – колебаниями связей Р-ОII с длиной 1,60 Е с преимущественно ковалентным характером. В качестве оценки искажения симметрии тетраэдра PO₄³⁻ использовано отношение парциальных интенсивностей полос поглощения 1100 и 1055 см⁻¹ (I₁₁₀₀/I₁₀₅₅). Распределение отношения I₁₁₀₀/I₁₀₅₅ по участкам костных фрагментов приведено на рис. 4.

Как видно из рис. 4, отношение I₁₁₀₀/I₁₀₅₅ значительно варьирует по как по образцам, так и по различным участкам одного образца; в общем случае наблюдается некоторое увеличение отношения I₁₁₀₀/I₁₀₅₅ (а следовательно, степени искажения симметрии тетраэдра PO₄³⁻ вследствие анионных и катионных замещений) с возрастом захоронения.

Элементный состав (по данным ЭЗМА и ИСП-МС). ЭЗМА кальция, фосфора, магния, фтора и серы выполнен по профилям от поверхностных слоев к центру костной ткани (рис. 5а). Установлено, что кальций, фосфор и фтор распределены по костным фрагментам достаточно равномерно, с некоторым уменьшением их концентрации в направлении центральной части; для магния и серы локально фиксируются обогащенные и обедненные зоны (рис. 5б, в).

Значения молярных отношений Са/Р распределяются по исследованным участкам достаточно неравномерно (табл. 2). Соотношения Са/Р часто рассматриваются как показатель «первобытности» кости [Price et al., 1992]. Индекс Са/Р в современной кости близок к 2,15 (молярное отношение составляет 1,67), однако,

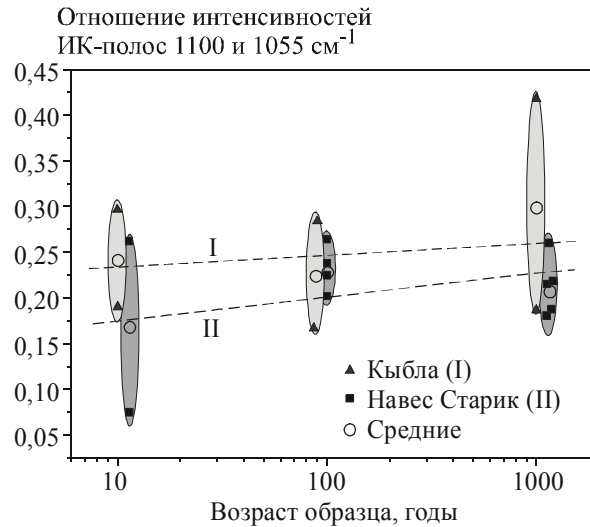


Рис. 4. Вариации степени искажения симметрии тетраэдра PO₄³⁻ (величины отношения парциальных интенсивностей полос поглощения 1100 и 1055 см⁻¹) в фрагментах костных тканей различного возраста из местонахождений Кыбла 2, Навес Старик.

при растворении древних костей часто получаются очень высокие значения этого индекса, что может быть связано с ростом кальцита [Sillen, 1986]. Практически во всех исследованных образцах Са/Р отношения превышают стехиометрический показатель; это может свидетельствовать о росте вторичного кальцита, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа.

Рост аутигенных минералов в процессе фоссилизации может серьезно осложнять анализ содержания примесных элементов. Во многих работах предпринимаются попытки контролировать диагенетические изменения, в частности, по содержанию стронция и бария (см. напр. [Price, 1989; Price et al., 1992; Koch et al., 1992]). Совместное накопление стронция и фто-

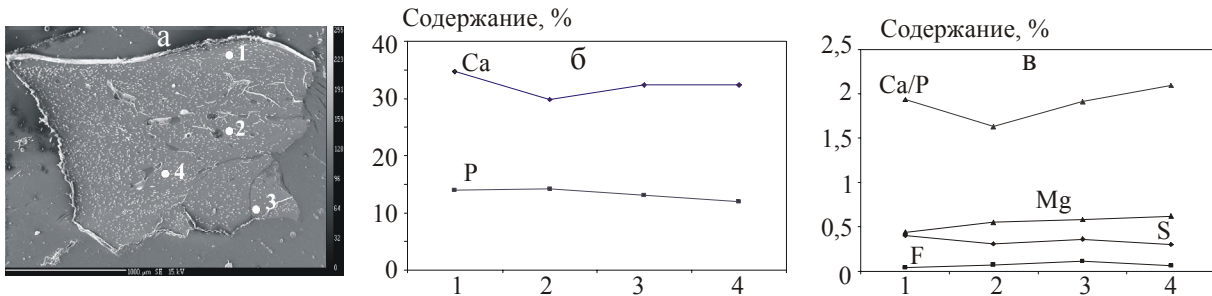


Рис. 5. Элементный состав различных зон костных тканей в образце К-1 из местонахождения Кыбла 2 по данным микрозондового анализа: микрофотография фрагмента (а); распределение кальция и фосфора (б); распределение Са/Р-отношения, магния, серы и фтора (в).

МИНЕРАЛОГИЯ

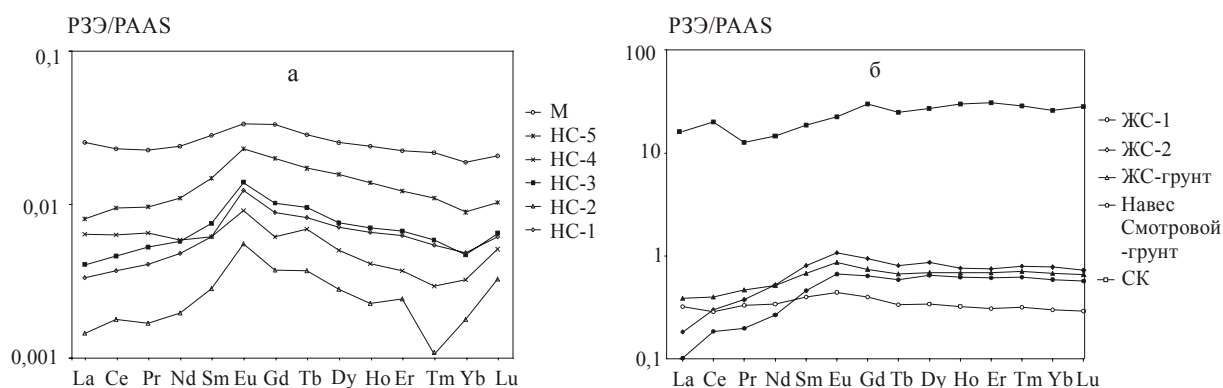


Рис. 6. Распределения РЗЭ в изученных образцах костных тканей и в грунте из местонахождений Жилище сокола и Навес Смотровой. Нормировка на пост-архейские австралийские сланцы PAAS.

ра в кальцинированных тканях позвоночных животных может способствовать образованию ископаемых костных остатков. Оба эти элемента стабилизируют биогенные фосфаты, существенно повышая устойчивость кристаллов апатитов к воздействию кислот.

Более убедительным тестом на сохранение исходных концентраций примесных элементов может служить содержание РЗЭ или урана. Ионы РЗЭ имеют величины радиусов, наиболее близкие к кальцию, и могут занимать его место в кристаллической решетке. Механизмы замещения и адсорбции, вероятно, являются

наиболее важными механизмами внедрения большинства следовых металлов в кость в процессе фоссилизации. Адсорбционный захват ионов РЗЭ апатитом происходит посредством обмена катионов РЗЭ и кальция на поверхности кристаллов. Следовательно, весьма вероятно, что в системах с участием кости и внутрипоровой воды адсорбция является доминирующим механизмом захвата ионов РЗЭ (более вероятным, чем замещение внутри решетки) [Trueman, Tuross, 2002]. Другие исследователи [Reynard et al., 1999] пришли к заключению, что внедрение РЗЭ в кость посредством замеще-

Таблица 2

Особенности микроэлементного состава образцов костных тканей

Образец	Место отбора	Sr, мкг/г	Ba, мкг/г	La, мкг/г	Sr/Ca, 10 ⁻⁴	Ba/Ca, 10 ⁻⁴	Ca/P	F/P
К-1	Кыбла	251	166	0,04	7,77	5,15	2,44	0,005
К-2		229	208	0,01	7,06	6,41	2,40	0,008
К-3		117	150	0,73	3,45	4,44	2,38	0,009
НС-1	Навес Старик	232	154	0,13	6,89	4,59	2,38	0,006
НС-2		188	158	0,06	5,36	4,49	2,51	0,009
НС-3		229	180	0,16	6,72	5,28	2,46	0,005
НС-4		250	139	0,24	7,85	4,36	2,50	0,006
НС-5		203	159	0,31	6,08	4,76	2,48	0,005
ЖС-1	Жилище Сокола	144	341	3,89	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
ЖС-2		341	125	6,99	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
СК	Скородум, аллювиальные отложения	1101	1089	615	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
М	Махневская ледяная пещера	234	248	0,97	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.

ния приводит к появлению «колоколообразного» типа распределения РЗЭ с относительно слабым фракционированием между La и Lu. С другой стороны, встраивание РЗЭ в кость с помощью механизма адсорбции приводит к их значимому фракционированию ($La/Lu=5$).

Как можно видеть из табл. 3, во всех исследованных образцах, кроме самого древнего (из местонахождения Скородум) показатели содержания стронция варьируют в пределах 117-341 ppm, что соответствует, по различным данным [Trueman, Tuross, 2002] среднему содержанию стронция в «живых» (нефоссилизированных) костных тканях. Уровни содержания бария, напротив, в сотни и тысячи раз превышают концентрации, характерные для живой кости (менее 10 ppm). Содержания лантана не превышают 1 ppm в образцах из местонахождений Кыбла и Навес Старик; в образцах существенно более древних (Жилище Сокола 1 и 2, Скородум) накоплены высокие содержания лантана (3,9; 7,0 и 614,7 ppm соответственно), что может свидетельствовать о значительной степени фоссилизации и диагенеза.

Изученные образцы характеризуются разнообразными спектрами распределения РЗЭ: для образцов грунта из навеса Смотровой и пещеры Жилище Сокола, а также костных образцов из пещер Кыбла, Махневская ледяная и местонахождения Скородум характерно пологое распределение; для костных образцов из Навеса Старик и пещеры Жилище Сокола выявлено «колоколообразное» распределение с относительным обогащением тяжелыми РЗЭ и ярко выраженной положительной европиевой аномалией (см. рис. 6). Слабое фракционирование между La и Lu ($La/Lu < 1$), а также «колоколообразный» вид распределений РЗЭ в изученных костных остатках могут свидетельствовать о преимущественном механизме замещения кальция на РЗЭ (а не адсорбции) в процессе фоссилизации. В целом прослеживается тенденция накопления РЗЭ в зависимости от возраста кости (рис. 6). Это касается не только упомянутой группы элементов. Всего были получены количественные оценки содержания в костных образцах для 50 элементов. При сравнении позднеголоценовых образцов с самым древним образцом из местонахождения Скородум в последнем содержание 24 элементов не менее чем на три порядка превышало таковое для первых. Еще для пяти элементов оно было на два порядка выше, а для 12 эле-

ментов – на один порядок. Только для 9 элементов их содержание имело один порядок величины у образцов с различием в возрасте около миллиона лет. Ни по одному элементу не было обнаружено превышения содержания в более молодых образцах по сравнению с «древними».

Сравнение пар групп образцов, имеющих меньшие различия в возрасте (в десятки тысяч лет), дает аналогичные результаты, но диапазон различий содержания большинства элементов сокращается. Из 51 элемента различий по уровням их содержания на три порядка было обнаружено для 5 элементов; на два порядка отличалось содержание 17 элементов. Еще 20 элементов отличались на один порядок; содержание 8 элементов отличалось не более чем на порядок. Один элемент (цинк), в противоположность остальным, содержался в относительно молодых образцах в большем количестве, чем в «древних».

Проведено два сравнения показателей содержания элементов в образцах костей и во вмещающем эти кости грунте. Такие сравнения для РЗЭ приведены на рис. 6. Результаты оказались существенно зависящими от времени нахождения костей в породе. В исследованном диапазоне времени получилось, что чем больше этот период времени, тем меньше различаются показатели содержания большинства элементов. Так, для образцов породы и костей из пещеры Жилище Сокола, где кости находились в слое породы в течение нескольких десятков тысяч лет, различий в уровнях содержания в костном материале и в грунте не было обнаружено по 31 элементу, тогда как в случаях меньшего возраста костей (сотни и первые тысячи лет) таких элементов было всего 7. По остальным элементам, их содержание было выше в грунте (вмещающей породе).

Выводы

Таким образом, при фоссилизации в составе и структуре минеральной компоненты костных тканей у изученных мелких млекопитающих из зоогенных отложений карстовых полостей Четвертичного периода происходит ряд изменений: рельефа и микроструктуры поверхности и содержания органической компоненты, перераспределение макро- и микроэлементов. Содержание органической компоненты и спектры редкоземельных элементов, накопленных в ископаемых костных тканях (адсорбированных или замещающих катионы кальция

в структуре гидроксиапатита), являются чувствительными индикаторами условий fossilization костей, на основании которых можно проводить сопоставления объектов по возрасту и условиям захоронения, выявлять пространственную и временную смешанность материала.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Происхождение и эволюция биосферы», программы Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине», а также при финансовой поддержке гранта Президента РФ «Поддержка ведущих научных школ» НШ-4210.2006, грантов РФФИ №07-05-00097, 08-04-00663 и гранта Минобразования РНП.2.1.1.1840.

Список литературы

Кнубовец Р.Г., Кисловский Л.Д. Исследование анионных замещений в апатитах методом инфракрасной спектроскопии // Физика апатита. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1975. С. 63-89.

Пидопличко И.Г. Новый метод определения геологического возраста ископаемых костей четвертичной системы. Киев: Изд-во АН УССР, 1952. 90 с.

Садыкова Н.О. Подходы к изучению вековой и многолетней динамики сообществ мелких млекопитающих на палеонтологическом материале (на примере Северного Урала) // Экология от Арктики до Антарктики. Матер. конф. молодых ученых. Екатеринбург: Академкнига, 2007. С. 277-282.

Садыкова Н.О. Сообщество млекопитающих долины р. Серги в позднем голоцене // Экология в меняющемся мире. Матер. конф. молодых ученых. Екатеринбург: Академкнига, 2006. С. 208-210.

Смирнов Н.Г. Разнообразие мелких млекопитающих Северного Урала в позднем плейстоцене и голоцене // Материалы и исследования по истории современной фауны Урала. Екатеринбург, 1996. С. 39-83.

Смирнов Н.Г., Большаков В.Н., Бородин А.В. Плейстоценовые грызуны Севера Западной Сибири. М.: Наука, 1986.

Фадеева Т.В., Смирнов Н.Г. Млекопитающие микулинского межледниковья Пермского Предуралья // Современная палеонтология: классическая и нетрадиционная. СПб., 2006. С. 125-126.

Четвертичная палеозоология на Урале. Сб. научных трудов. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2003.

Hubert J.F., Panish P.T., Chure D.J. et al. Chemistry, microstructure, petrology, and diagenetic model of Jurassic dinosaur bones, Dinosaur National Monument, Utah // J. Sed Res. V. 66. 1996. P. 531-547.

Koch P.L., Hatday A.N., Walter L.M. et al. Sr isotopic composition of hydroxyapatite from recent and fossil salmon: the record of lifetime migration and diagenesis // Earth Planet Sci Lett. V. 108. 1992. P. 277-287.

Kolodny Y., Luz B., Sander M. et al. Dinosaur bones: fossils or pseudomorphs? The pitfalls of physiology reconstruction from apatitic fossils // Palaeogeogr Palaeoclim Palaeoecol. V. 126. 1996. P. 161-171.

Price T.D. Multi-element studies of diagenesis in prehistoric bone // The chemistry of prehistoric human bone. Price T.D. (ed) Cambridge University Press, Cambridge, OK. 1989. P. 126-154.

Price T.D., Blitz J., Burton J. et al. Diagenesis in prehistoric bone: Problems and solutions // J. Archaeol Sci. V. 19. 1992. P. 513-529.

Reynard B., Lecuyer C., Grandjean P. Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions // Chem. Geol. V. 155. 1999. P. 233-241.

Sillen A., Le Geros R. Solubility profiles Of synthetic apatites and of modern and fossil bones // J. Archaeol. Sci. 18. 1991. P. 385-397.

Sillien A. Biogenic and diagenetic Sr/Ca in Plio-Pleistocene fossils of the Oto Shungura Formation // Paleobiol. V. 121. 1986. P. 311-323.

Trueman C.N., Tuross N. Trace elements in resented and fossil bone apatite // Biominerals. Reviews in mineralogy and geochemistry. V. 48. Phosphates. 2002. P. 427-453.