

=====ОРГАНИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ И БИОМИНЕРАЛОГИЯ=====

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ БИВНЯ МАМОНТА МЕТОДОМ
СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2025 г. Е. С. Петухова, Т. М. Соловьев, Т. А. Исакова*, Г. В. Ботвин,
А. А. Чириков, В. В. Петров

Якутский научный центр СО РАН, ул. Петровского, 2, Якутск, 677007, Россия

* e-mail: tatyana_issakova@mail.ru

Поступила в редакцию: 24.02.2025

После доработки: 11.04.2025

Принята к публикации: 16.04.2025

В статье представлены результаты исследования микроструктуры образцов бивня мамонта (БМ) *Mammuthus Primigenius* методом сканирующей электронной микроскопии. Определена зависимость прочности тканей бивня от особенностей трещинообразования и минерализации. Установлено, что ткани БМ характеризуются наличием микротрещин, количество которых нарастает с понижением качества материала. Показано, что анизотропия свойств бивня, обусловленная специфической каркасной минерально-органической структурой, снижается с увеличением количества микротрещин. Выявлено, что дентин бивней характеризуется неравномерным распределением ионов кальция и магния, свидетельствующем о протекании процессов минерализации, сопровождающихся преобразованием и насыщением тканей магнийсодержащими минералами, что было подтверждено результатами рентгенофазового анализа, показавшего наличие в пробе ньюберрита ($\text{Mg}(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Ключевые слова: бивень мамонта, сорт бивней мамонта, сканирующая электронная микроскопия, прочность при сжатии, рентгенофазовый анализ, трещинообразование

DOI: 10.31857/S0869605525030085

ВВЕДЕНИЕ

Остатки животных мамонтовой фауны в условиях вечной мерзлоты показали уникальную сохранность костных и трупных тканей, включая бивни мамонта (БМ) — минерального косторезного сырья с высокой рыночной стоимостью и востребованностью на мировых рынках, тем более возросших после постановления о полном запрете на отстрел современных популяций слонов (Смирнов, 2005).

Несмотря на то, что ценность БМ как экспортного сырья очевидна, в контексте нормативно-правового регулирования БМ, как и другие остатки животных мамонтовой фауны, более 80 % которых добывают на территории Республики Саха (Якутия), рассматривают прежде всего как культурную ценность (постановление Правительства РФ № 1425 от 14 сентября 2020 г.). Лишь в 2023 г. приказом Министерства природных ресурсов и экологии РФ и Федерального агентства по недропользованию № 591 от 4 октября 2023 г. БМ был включен в «Справочник полезных ископаемых и подземных вод, используемый для ведения информационных систем и ресурсов

Федерального агентства по недропользованию» в раздел «Цветные камни: драгоценные, поделочные и коллекционные камни», в связи с чем мамонтовая кость приобрела официальный статус полезного ископаемого.

Исследованиям структуры и химического состава бивней мамонта *Mammuthus Primigenius* посвящены многочисленные работы отечественных и зарубежных авторов (Sakae et al., 2005; Барабашева, Стремечкая, 2010; O'Connor et al., 2011; Yin et al., 2013; Pfeifer et al., 2019; Золотарев, Хлопачев, 2021; Sun et al., 2021, 2022; Климовская, 2022). Помимо стандартных составляющих костных тканей — гидроксиапатита (ГАП), коллагеновых белков и влаги, в состав тканей БМ входят и другие компоненты, что обусловлено как питанием животных, так и особенностями залегания костных остатков во вмещающих породах. Так, в работе (Барабашева, Стремечкая, 2010) был исследован химический состав БМ, найденного в плейстоценовых отложениях пещерного аллювия зала Тупиковых Хээтэйских пещер, расположенных на юго-востоке Забайкальского края. Показано, что в составе исследуемого фрагмента БМ в значительных количествах присутствуют кремний, железо, серебро, радиоактивные элементы — торий и уран, что авторы связывают с накоплением продуктов метаболизма бактерий, геохимическими циклами урана и тория, а также в результате протекания процесса биосорбции в условиях осадконакопления пещерного аллювия. В работе (Золотарев, Хлопачев, 2021) исследованы фрагменты БМ и поделок, обнаруженные в ходе раскопок верхнепалеолитической стоянки Юдиново. Исследования показали, что условия захоронения (температурные условия, влажность, состав и кислотность почвы) оказывают значительное влияние на относительное содержание карбонатов и молекулярной воды. Исследования, описанные в работе (Pfeifer et al., 2019) демонстрируют дефицит кальция в БМ, ионы которого в ГАП замещаются на ионы магния и натрия. Результаты структурных исследований БМ также отражены в опубликованных работах (Sakae et al., 2005; O'Connor et al., 2011; Yin et al., 2013; Sun et al., 2021, 2022; Климовская, 2022).

При залегании во вмещающих вечномерзлых грунтах свойства и структура БМ могут сохраняться в течение десятков тысяч лет. Однако в результате постепенного оттаивания мерзлоты из-за потепления климата и протекания разнообразных термо- и гидроэрозионных процессов костные остатки постепенно высвобождаются, и, попадая во внешнюю среду, под воздействием бактерий, солнечного излучения, перепадов температур, ветров, осадков и пр. начинают разрушаться. Процессы деградации сопровождаются постепенным расслаиванием как вдоль конусов роста с образованием концентрических трещин, так и вдоль тела бивня с образованием радиальных трещин. Растрескивание протекает в результате потери влаги, разрушения органической составляющей БМ, а также при преобразовании ГАП за счет протекания разнообразных химических и физических процессов.

Рыночная стоимость БМ определяется его состоянием. Согласно существующей классификации (распоряжение главы Республики Саха (Якутия) № 649-РГ от 13 августа 2018 г.) БМ подразделяют на коллекционные образцы и далее в зависимости от геометрических размеров и наличия трещин — на БМ I—IV сорта (наилучшим состоянием характеризуются БМ I сорта).

Исследование микроструктуры БМ в зависимости от их сорта может способствовать развитию представлений о взаимосвязи свойств биоминеральных ресурсов и особенностей их залегания в природной среде и ресурсосберегающего хранения после извлечения из вмещающих пород, при предпродажной транспортировке, музейном экспонировании, а также хранении и восстановлении артефактов и современных предметов искусства, изготовленных из этого ценного материала.

Задачей нашего исследования являлось изучение микроструктуры БМ различного сорта методом сканирующей электронной микроскопии, установление взаимосвязи сортности и прочности БМ и структурных характеристик исследуемого материала.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Данная работа является логическим продолжением ранее опубликованной статьи (Соловьев и др., 2023). Объектами исследования являются фрагменты БМ I—IV сорта, приобретенные у индивидуального предпринимателя (рис. 1). Исследования проводились в лаборатории технологий добычи и переработки сырья мамонтовой фауны Якутского научного центра СО РАН.

Из представленных на рис. 1 фрагментов БМ с использованием ленточной пилы были изготовлены опытные образцы кубической формы со сторонами $\sim 1 \times 1 \times 1$ см (рис. 2).

Микроструктуру образцов БМ исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа TM4000PLUS (Hitachi, Япония) с энергодисперсионной приставкой AztecOne (Oxford Instruments Analytical Ltd., Великобритания). Исследование было проведено в режиме среднего вакуума с использованием детекторов отраженных электронов (BSE) и вторичных электронов (SE). В общем случае для получения качественных микрофотографий поверхности образцов БМ напыляли токопроводящим слоем углерода. При элементном анализе для более точной оценки количественного состава элементов напыление не производили. Ускоряющее напряжение составляло 15 кВ. Исследования проводили в продольной и поперечной плоскостях (рис. 2).

Определение прочности при сжатии осуществляли на универсальной испытательной машине Z600 (Zwick/Roell, Германия) при следующих условиях: предварительная нагрузка — 40 Н, скорость приложения предварительной нагрузки — 10 мм/мин, скорость испытания — 1 мм/мин. При проведении испытаний учитывалась анизотропия исследуемого материала. Для этого часть образцов во время сжатия располагали так, чтобы нагрузка была направлена вдоль тела бивня, а часть образцов — поперек него (рис. 2). Для каждой серии испытаний количество образцов составляло не менее пяти.

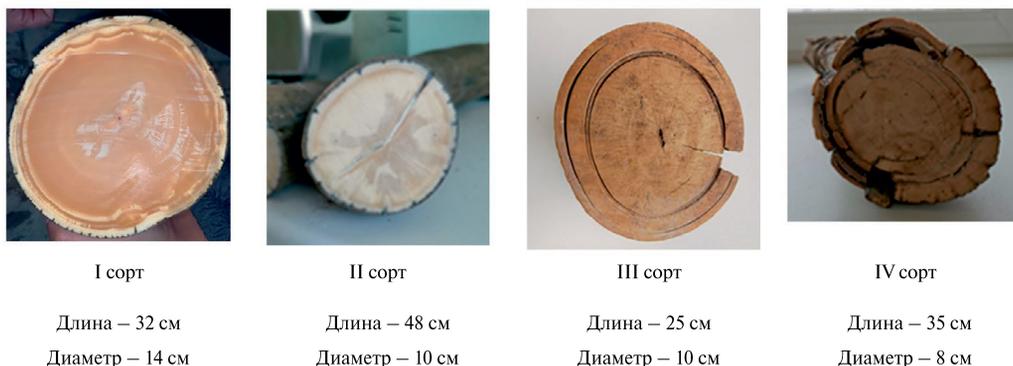


Рис. 1. Бивни мамонта различного сорта и их геометрические размеры.

Fig. 1. Mammoth tusks (MT) of different types and their geometric dimensions.

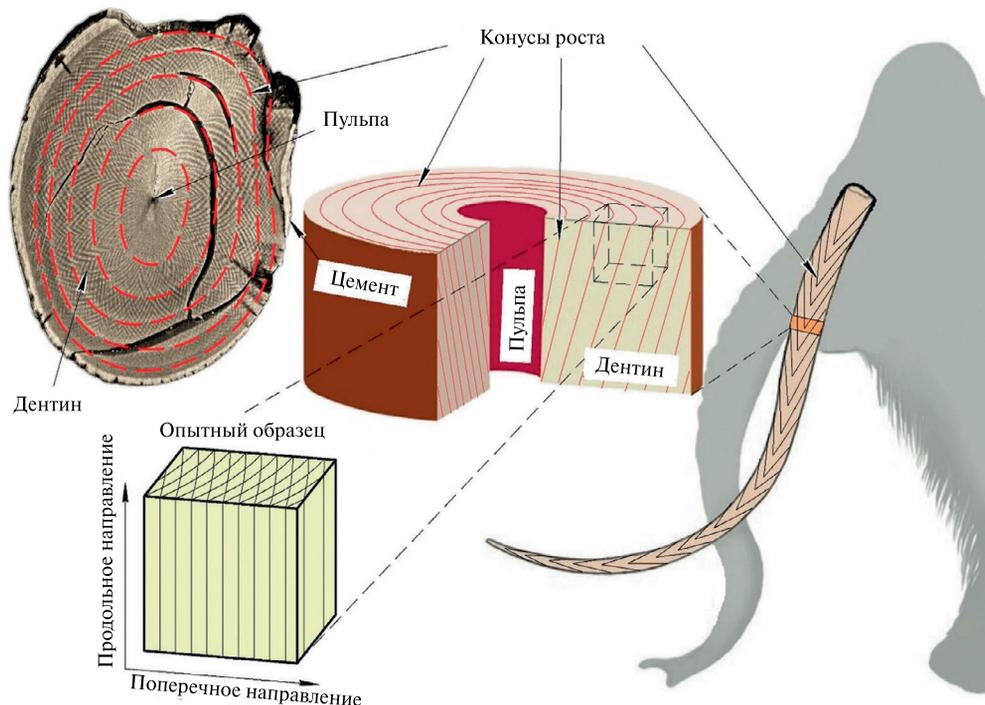


Рис. 2. Макроструктура БМ и схема изготовления опытных образцов.

Fig. 2. Macrostructure of MT and schematic view of the experimental sample.

Минеральный состав исследованных образцов БМ определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D2 PHASER (Bruker, Германия) при следующих условиях: $\text{CuK}\alpha$ -излучение — 30 кВ, 10 мА; интервал $4.5\text{--}65^\circ$ ($2\theta^\circ$). Для идентификации минералов использована база данных PDF-2/Release 2011 RDB.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

БМ представляют собой разросшиеся верхние передние резцы шерстистого мамонта *Mammuthus Primigenius* (Blumenbach, 1799), обитавшего на территории Голарктики 100—7.5 тыс. лет назад (Боесков и др., 2016). Представляя собой уникальный природный ресурс биогенного происхождения, БМ имеют сложную иерархическую структуру, состоящую на 98 % из дентина, покрытого достаточно тонким слоем цемента. На рис. 3 представлены оптическое изображение фрагмента БМ III сорта, на котором отчетливо видна граница раздела между дентином и цементом (рис. 3, а), и микрофотография того же фрагмента (рис. 3, б).

Видно (рис. 3, а), что визуальные характеристики дентина и цемента БМ существенно различаются как по цвету, так и по оптическому рисунку. Цемент имеет более светлый оттенок и при внешнем осмотре обладает плотной равномерной структурой. Следует отметить, что в зависимости от условий залегания как цементное вещество, так и дентин, могут иметь самую разнообразную окраску — от светло-кремовой до иссиня-черной, что обусловлено минеральным составом вмещающих пород. Дентин БМ характеризуется наличием так называемого узора (или линий) Шрегера (рис. 3, а),

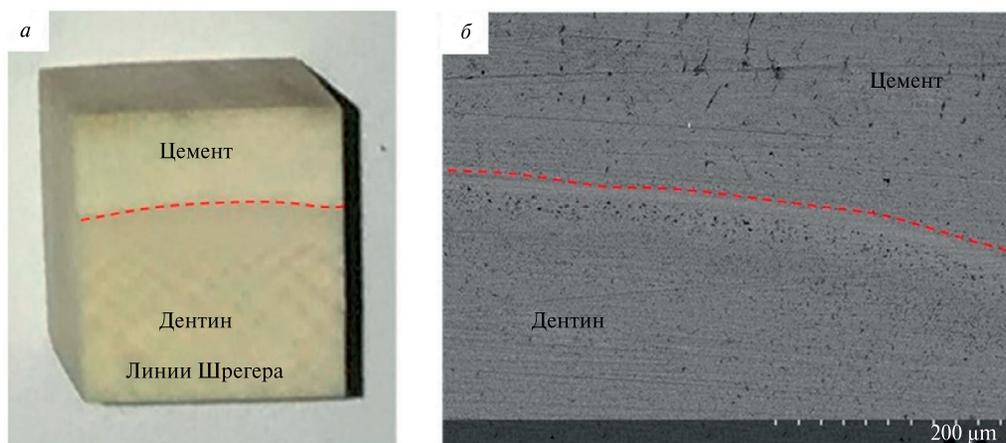


Рис. 3. Фрагмент бивня мамонта III сорта: *а* — оптическое изображение, *б* — электронная микрофотография ($\times 250$).

Fig. 3. Fragment of a mammoth tusk grade III: *a* — optical image, *b* — electron micrograph ($\times 250$).

который в поперечном сечении характеризуется шахматным расположением светлых и темных ромбов, образование которых обусловлено специфической микроструктурой дентина БМ. Линии Шрегера, представляющие собой тонкие линии, пересекающиеся под острым углом, образуются в результате движения особых вырабатывающих дентин клеток (остеобластов). Выработав определенное количество дентина, эти клетки перемещаются на новый участок пульпарной области для производства следующей порции этого вещества, формируя перфорирующие дентин каналы (дентиновые трубочки). В отличие от других млекопитающих, дентиновые трубочки в зубах и рогах которых выравнены параллельно, перемещение микротрубочек в БМ и слона осуществляется синусоидально, что и создает оптическую иллюзию пересекающихся и расходящихся по спирали линий. Несмотря на идентичность механизма роста бивней у различных животных, в том числе и у современных слонов, описанная структура взаиморасположения каналцев характерна только для БМ. У современных слонов каналцы в бивнях пересекаются под тупым углом друг к другу (Schreger, 1800; Palombo, Villa, 2001; Trapani, Fisher, 2003; Singh et al., 2006; Abelova, 2008).

На микрофотографии (рис. 3, б) граница раздела между дентином и цементом выражена отчетливой линией, характеризующейся более плотной структурой, к которой со стороны дентина прилегает небольшой участок с пористой структурой. Цементное вещество характеризуется наличием достаточно крупных пор круглой формы (более 5 мкм). Дентин, в свою очередь, имеет более мелкопористую структуру (менее 3 мкм). Согласно (Верещагин, Тихонов, 1986), твердость цементного вещества почти в 2 раза выше твердости дентина. Более высокая твердость цементного вещества, вероятно обусловлена тем, что внешняя оболочка содержит меньшее количество органического компонента, о чем косвенно свидетельствует отсутствие на поверхности цемента линий Шрегера.

Как уже отмечалось, основными компонентами тканей БМ являются коллаген (органическая составляющая), ГАП (минеральная составляющая) и вода. Условно структуру бивня мамонта можно представить в виде каркаса, состоящего из ГАП, который заполнен коллагеновыми волокнами. Согласно (Alberic et al., 2017), кристаллы ГАП специфически ориентированы вдоль коллагеновых волокон, пронизывающих все тело бивня. На рис. 4 представлены микрофотографии БМ, органическая

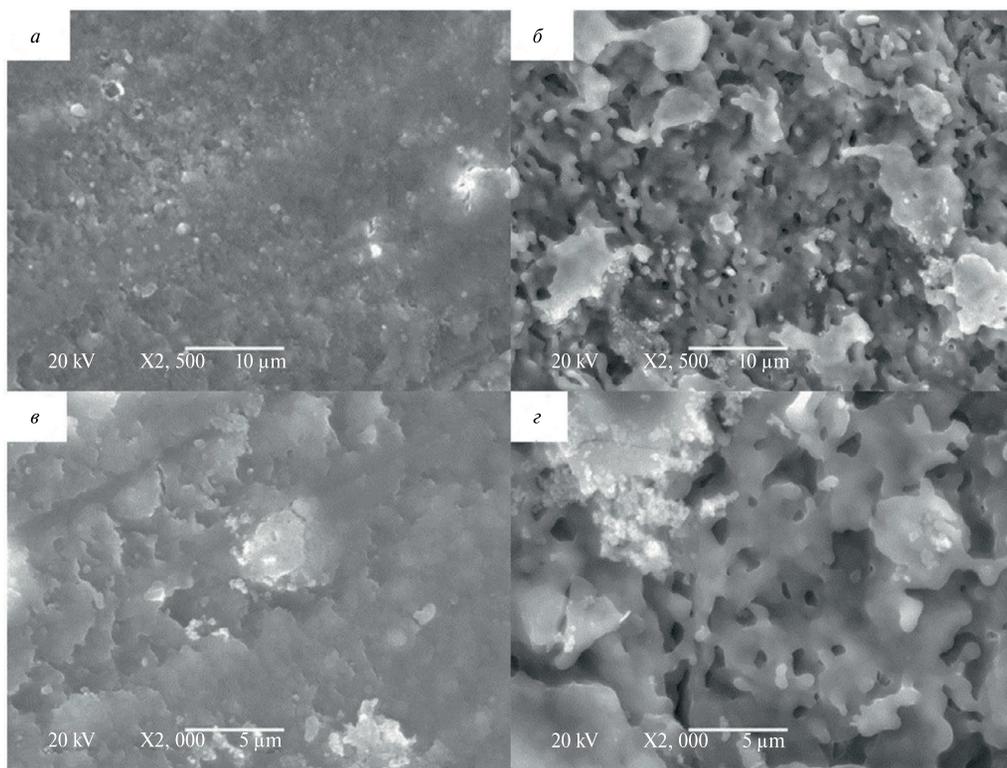


Рис. 4. БМ после термообработки при температуре 900 °С в продольной плоскости при $\times 2500$ (а) и $\times 5000$ (в); в поперечной плоскости при $\times 2500$ (б) и $\times 5000$ (г). Изображения во вторичных электронах.

Fig. 4. MT after heat treatment at 900 °C in the longitudinal plane at $\times 2500$ (a) and $\times 5000$ (в); in the transverse plane at $\times 2500$ (б) and $\times 5000$ (г). SE images.

составляющая из которого была удалена путем прокаливании в муфельной печи при температуре 900 °С в течение 2 ч.

Видно (рис. 4, а, в), что структура прокаленных образцов в продольном направлении имеет ламеллярный вид и образована упорядоченными пластинчатыми слоями. В поперечном направлении (рис. 4, б, г) структура материала БМ характеризуется наличием сети взаимосвязанных каналов, в которых находились удаленные при прокаливании коллагеновые волокна. Полученный результат несомненно свидетельствует о том, что анизотропия свойств БМ обусловлена именно строго определенной ориентацией как коллагеновых волокон, так и архитектурой минеральной составляющей. При деградации (постепенном разрушении БМ под воздействием разнообразных факторов окружающей среды) расслаивание тела бивня происходит прежде всего концентрически (рис. 1, образец БМ III сорта) и при возрастании напряжений, связанных, прежде всего, с потерей влаги, на теле бивня начинают формироваться глубокие радиальные трещины, распространяющиеся от цемента до пульпы (рис. 1, образец БМ II сорта).

На рис. 5 представлены микрофотографии БМ I—IV сортов, полученные при наблюдении в поперечной плоскости при увеличении $\times 250$ и $\times 1000$. Анализ микрофотографий поверхности, полученных при увеличении $\times 250$, не позволяет выделить дефекты на поверхности образцов (рис. 5, а, в, е, ж). На микрофотографиях

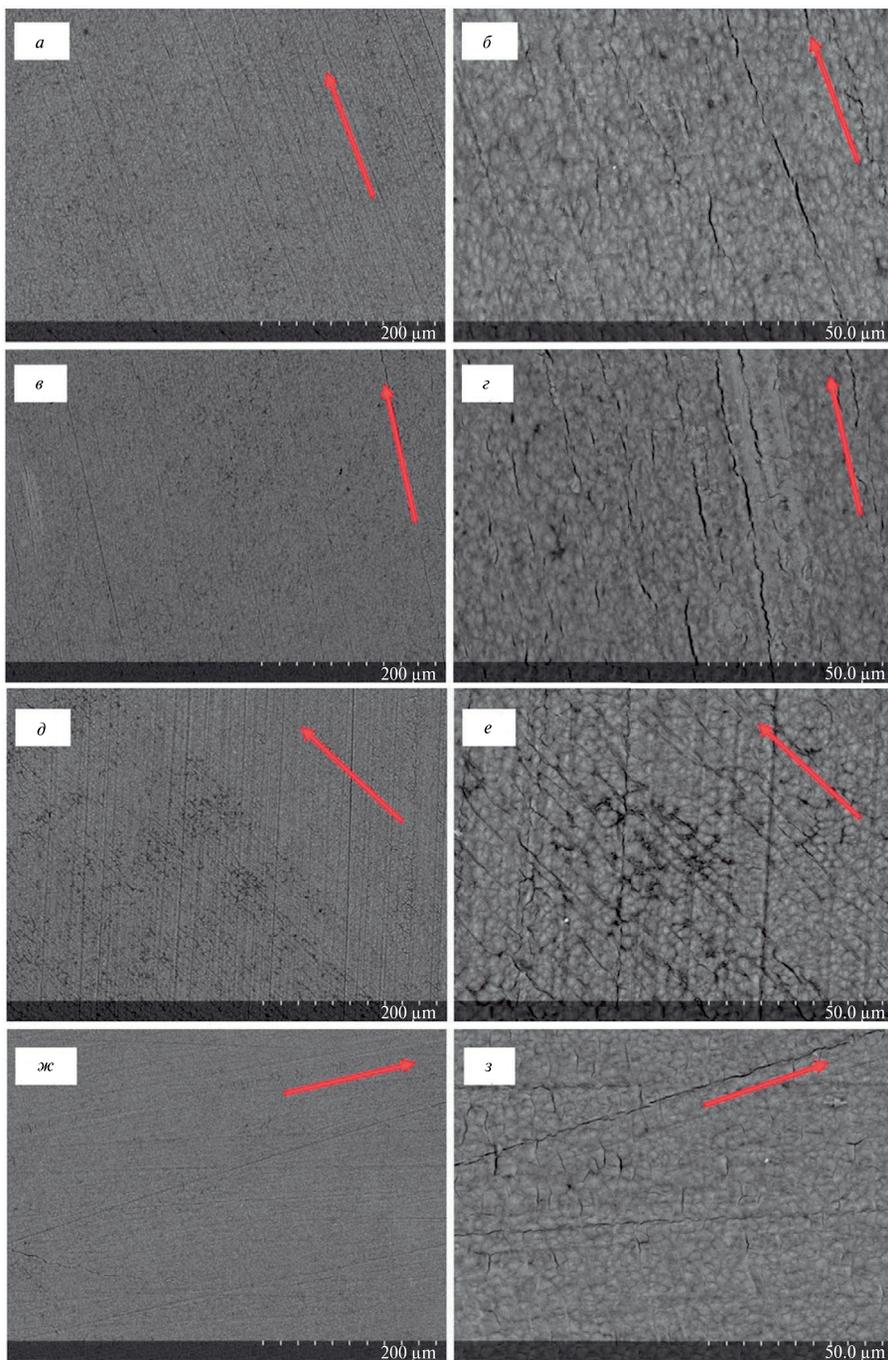


Рис. 5. Бивни мамонта: *a* – I сорта при $\times 250$; *б* – I сорта при $\times 1000$; *в* – II сорта при $\times 250$; *з* – II сорта при $\times 1000$; *д* – III сорта при $\times 250$; *е* – III сорта при $\times 1000$; *ж* – IV сорта при $\times 250$; *з* – IV сорта при $\times 1000$. Красными стрелками обозначены направления, совпадающие с границами раздела между конусами роста. Изображения в обратно-отраженных электронах.

Fig. 5. Mammoth tusk: *a* – grade I at $\times 250$; *б* – grade I at $\times 1000$; *в* – grade II at $\times 250$; *з* – grade II at $\times 1000$; *д* – grade III at $\times 250$; *е* – grade III at $\times 1000$; *ж* – grade IV at $\times 250$; *з* – grade IV at $\times 1000$. Red arrows indicate directions coinciding with the interfaces between the growth cones. BSE images.

с увеличением $\times 1000$ на поверхности всех образцов отчетливо видны микротрещины, направление которых преимущественно совпадает с направлением границ раздела между конусами роста. Однако, в отличие от образцов бивня мамонта I и II сортов, в образцах бивня III и IV сортов микротрещины распространены как вдоль границ раздела между конусами роста, так и в направлении перпендикулярном этим микротрещинам.

Следует также отметить, что на поверхности образца БМ III сорта выявлены области, отличающиеся более темным оттенком. Предположительно, затемненные области представляют собой участки, подвергшиеся минерализации либо фоссилизации при залегании БМ в природной среде. Для определения состава минерализованного участка был проведен элементный анализ с использованием энерго-дисперсионной приставки электронного микроскопа. Карта распределения основных элементов, обнаруженных в ходе анализа, представлена на рис. 6. В исследованной области в качестве основных элементов были обнаружены С, О, Р, Са, являющиеся основными компонентами ГАП и коллагена, а также Mg, ионы которого, как показано в работах (Fadeev et al., 2003; Pfeifer et al., 2019; Соловьев и др., 2021), могут замещать ионы кальция Са в ГАП при фоссилизации и минерализации. Видно (рис. 6, в, г), что кальций и магний в исследованной области распределены неравномерно — минерализованная область в большей степени насыщена магнием, а светлые области характеризуются преобладанием кальция.

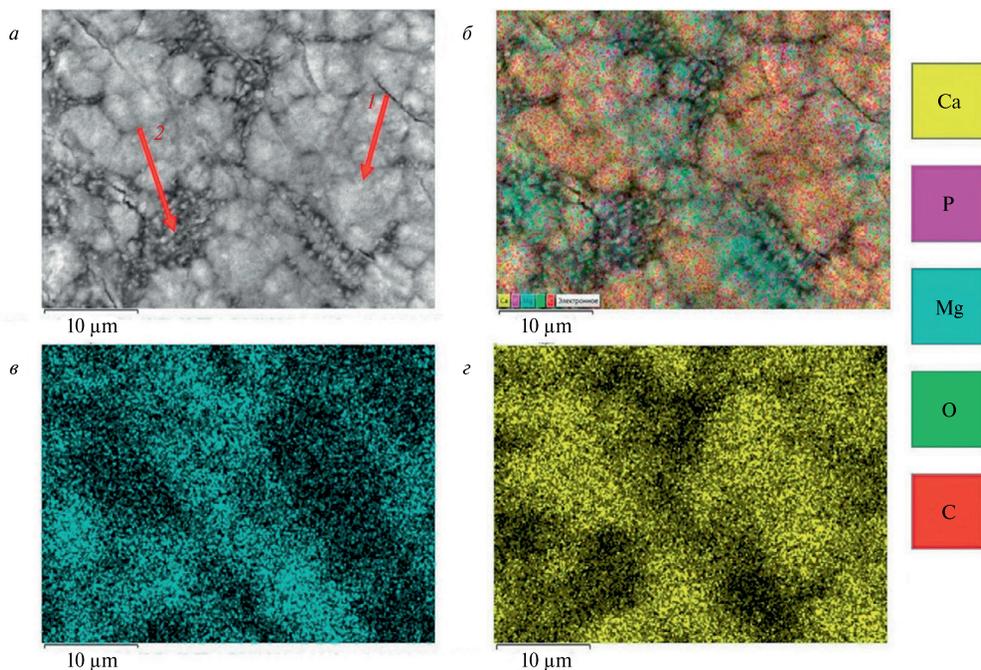


Рис. 6. Элементный анализ поверхности образца бивня мамонта III сорта: *а* — исследованные области (изображение в отраженных электронах), *б* — карта распределения основных элементов, *в* — карта распределения магния, *г* — карта распределения кальция.

Fig. 6. Elemental analysis of the surface of a sample of grade III mammoth tusk: *a* — explored areas (BSE images), *b* — distribution map of the main elements, *v* — distribution map of magnesium, *g* — distribution map of calcium.

Для получения более точной информации по элементному составу был проведен дополнительный анализ в узком диапазоне в двух разных областях: предположительно минерализованной области и области без видимых следов минерализации. Спектры были сняты с областей, отмеченных на рис. 6, *a* красными стрелками. На рис. 9 для примера представлен спектр распределения элементов в области 2 рис. 6, *a*. Обобщенные результаты элементного анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав исследованных областей БМ (мас. %)

Table 1. Chemical composition of studied areas of MT (wt %)

Область	O	C	Ca	P	N	Mg	Ca/P
1	34.79	21.12	19.04	14.92	6.21	3.60	1.28
2	40.47	25.69	6.03	13.41	6.37	7.75	0.45

В области № 1 в качестве основных элементов обнаружены O, C, Ca, P, N и Mg. При этом соотношение Ca/P составило 1.28. Величина соотношения Ca/P у стехиометрического гидроксиапатита составляет 1.67. Снижение этого показателя может быть обусловлено наличием внутренних дефектов кристаллической структуры или изоморфных замещений в анионной и катионной подрешетках (Данильченко, 2007), в связи с чем можно предположить, что в данной области присутствуют коллаген и гидроксиапатит.

В области № 2 отмечено более высокое содержание O, C и Mg, а также более низкое содержание Ca. Соотношение Ca/P снижается до 0.45. Содержание N находится на том же уровне, что и в области № 1. Наблюдаемые отличия указывают на то, что в области № 2 произошла минерализация. Учитывая увеличение содержания магния, можно предположить, что произошло образование магний-содержащих минералов, таких как ньюбериит $(Mg(PO_3OH) \cdot 3H_2O)$, бобьерит $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ или струвит $(NH_4)MgPO_4 \cdot 6H_2O$ (Freund et al., 2002; Shen et al., 2021).

Сделанное предположение было подтверждено методом рентгенофазового анализа, который позволил выявить наличие ньюбериита в исследуемой области образца БМ (рис. 7). Известно, что данный минерал может образовываться в бивне в условиях кислой среды ($pH < 6.2$) и высокой влажности в результате диссоциации ионов гидрофосфата и магния (Freund et al., 2002; Shen et al., 2021). Проведенный анализ показал, что минерализация может происходить не только во внешней оболочке (цементе), наиболее тесно контактирующей с компонентами вмещающих пород, но и в его дентине, при проникновении и кристаллизации минералов в составе минерализованных растворов природной воды. Также образование минералов в дентине может протекать в результате фоссилизации, при которой органические компоненты постепенно замещаются минеральными. При этом следы минерализации в срединной части бивня мамонта преимущественно встречаются у БМ III и IV сорта за счет наличия значительного количества микро- и макротрещин.

Для оценки вклада трещинообразования в свойства материала БМ различных сортов были проведены исследования их прочности при сжатии. Поскольку известно (Pfeifer et al., 2019), что особенности строения БМ определяют анизотропию его свойств в продольном и поперечном направлениях, измерение прочности при сжатии проводилось вдоль и поперек тела бивня. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Из этой таблицы видно, что нет линейной зависимости прочности БМ от его сорта. В работе (Yin et al., 2013) было показано, что прочность тканей БМ зависит от количества содержащейся в образце влаги, размягчающей минеральную составляющую БМ и вызывающей набухание остатков коллагена, что в общем случае приводит к снижению

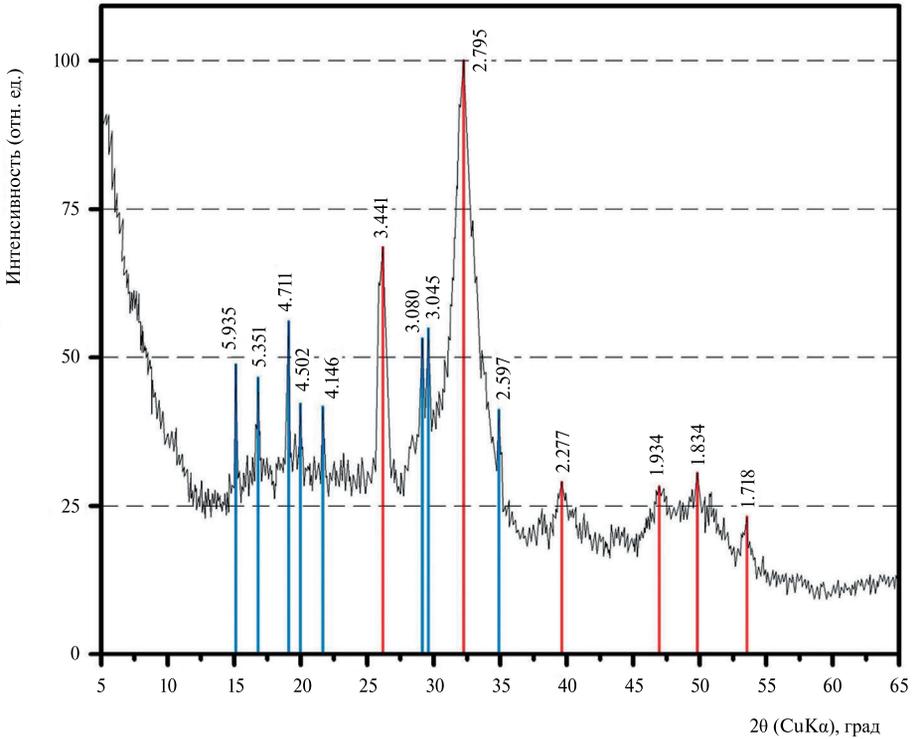


Рис. 7. Дифрактограмма образца бивня мамонта III сорта. Пики гидроксиапатита — красные полосы, Ньюберрита — синие полосы.

Fig. 7. Diffraction pattern of a mammoth tusk sample of grade III. Peaks of hydroxyapatite are indicated by red stripes, peaks of newberyite are indicated by blue stripes.

Таблица 2. Прочность при сжатии БМ различных сортов вдоль и поперек тела бивня

Table 2. Compressive strength of mammoth tusk of different grades along and across the tusk body

Сорт БМ	Прочность при сжатии ($\sigma_{сж}$), МПа		Прочность вдоль / прочность поперек ($\sigma_{вдоль}/\sigma_{поперек}$)
	Вдоль тела бивня ($\sigma_{вдоль}$)	Поперек тела бивня ($\sigma_{поперек}$)	
I сорт	141.8±4.6	102.9±7.6	1.38
II сорт	117.0±5.8	77.5±2.0	1.51
III сорт	161.6±9.8	149.8±5.2	1.08
IV сорт	158.4±12.9	125.2±12.7	1.27

прочности костных тканей и увеличению их эластичности. Полученные результаты отчетливо свидетельствуют о том, что наибольшее количество влаги содержится в образце БМ II сорта, что косвенно может говорить о том, что данный образец БМ некоторое время находился в среде, насыщенной влагой. Ткани БМ, насыщенные влагой, при высыхании будут упрочняться, однако при резкой потере жидкости (при экспонировании под воздействием естественных климатических факторов в природной среде либо при недолжном хранении) в теле БМ будут проявляться радиальные и концентрические макротрещины. Аналогично протекает деградация БМ в природной среде при несвоевременном обнаружении, обуславливая снижение его сортности. Переход

из I сорта в IV протекает достаточно стремительно и полное разрушение высокосортного образца до состояния так называемой щепы может произойти в течение двух лет. Скорость деградации будет определяться размерами фрагмента.

Установлено (табл. 2), что чем большим количеством трещин характеризуется материал бивня, тем в меньшей степени проявляются его анизотропные свойства, что хорошо видно по соотношению прочности при сжатии в продольном направлении к прочности при сжатии в поперечном направлении. Так, соотношение $\sigma_{\text{вдоль}}/\sigma_{\text{поперек}}$ для БМ I и II сортов, характеризующихся наличием только радиальных трещин, составляет 1.4—1.5, в то время как $\sigma_{\text{вдоль}}/\sigma_{\text{поперек}}$ БМ III и IV сортов — 1.1—1.3. В снижение анизотропии материала БМ III сорта, вероятно, вносит вклад также протекание процесса минерализации.

Электронно-микроскопические исследования позволяют выявить и другие признаки минеральных включений. Так, на рис. 8 представлены электронные

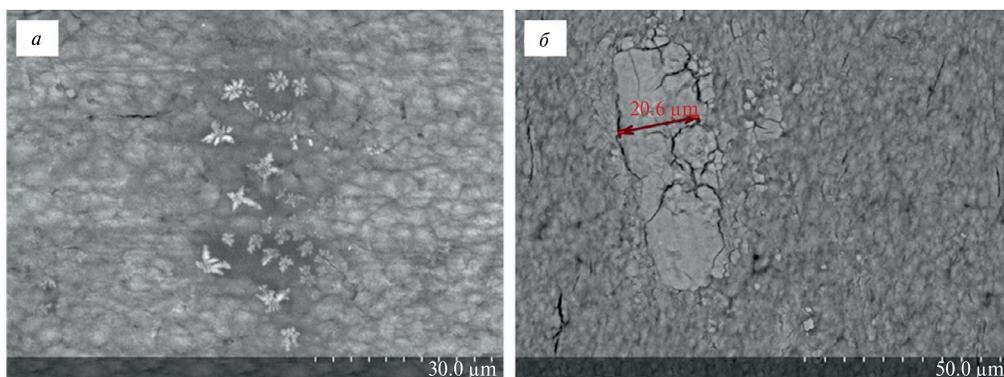


Рис. 8. Включения в образцах бивня мамонта: *a* — III сорт $\times 1500$; *б* — III сорт $\times 1000$. Изображения в обратно-отраженных электронах.

Fig. 8. Micrographs of inclusions in mammoth tusk samples: *a* — grade III $\times 1500$; *б* — grade III $\times 1000$. BSE images.

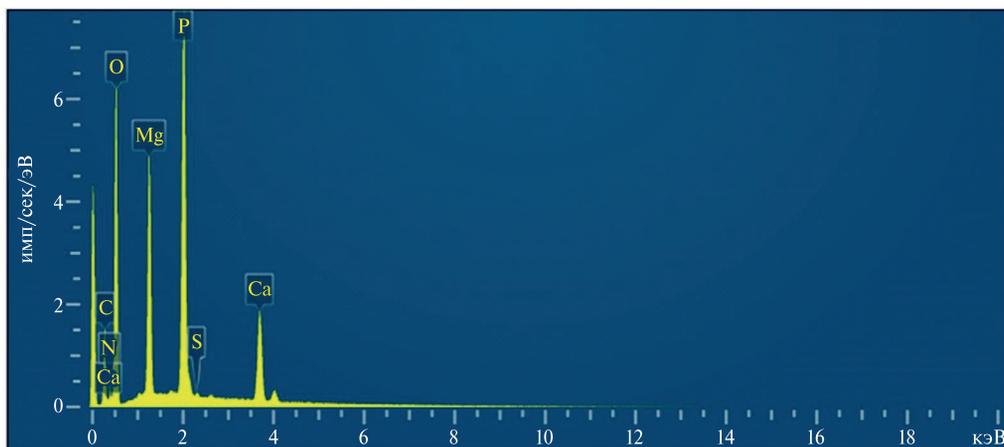


Рис. 9. Спектр распределения элементов (область 2, рис. 6*a*).

Fig. 9. Element spectrum (area 2, fig. 6*a*).

микрофотографии поверхности образцов БМ, характеризующихся наличием включений, имеющих различную форму. Образования в виде «снежинок» (рис. 8, *a*) могут свидетельствовать о том, что бивень некоторое время находился в солёной воде, и при потере влаги растворимые соли, содержащиеся в водной среде, кристаллизовались. Включение, представленное на рис. 8, *b*, может быть фрагментом минерала, выросшего в бивень при жизни животного.

ВЫВОДЫ

Исследование образцов БМ методом сканирующей электронной микроскопии показало, что независимо от сорта материал БМ характеризуется наличием микро-трещин, ориентированных преимущественно вдоль границ раздела между конусами роста бивня. Установлено, что в образцах БМ III и IV сортов прорастание микро-трещин происходит также в направлении перпендикулярном линиям границ раздела между конусами роста. Наличие значительного количества микротрещин приводит к снижению анизотропии прочностных свойств бивня при сжатии, что, вероятно, обусловлено снижением устойчивости минерального каркаса, определяющего прочностные свойства бивней в целом. Показано, что ткани бивня имеют минерализованные участки, элементный состав которых характеризуется более высоким содержанием кислорода, углерода и магния. Это свидетельствует о том, что минерализация бивней может протекать не только при длительном контакте тканей бивня с окружающей средой, но и путем преобразования гидроксиапатита при длительном залегании.

Авторы статьи выражают благодарность сотрудникам Института геологии алмаза и благородных металлов СО РАН вед. инж. Н. В. Христофоровой и вед. инж. А. В. Попову за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований, к. г-м. н., с. н. с. Н. В. Заякиной и к. б. н., вед. инж. Т. И. Васильевой за проведение рентгенофазового анализа. Благодарим ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН за возможность проведения исследований на научном оборудовании центра.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ НИОКТР № 125030403135-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Барабашева Е. Е., Стремецкая Е. О. Особенности биосорбции химических элементов костной тканью бивня мамонта и зубов шерстистого носорога из плейстоценовых отложений Забайкальского края // Вестник ЧитГУ. **2010**. Т. 8 (65). С. 85–90.

Боескоров Г. Г., Мащенко Е. Н., Плотников В. В., Щелчкова М. В., Протопопов А. В., Соломонов Н. Г. Адаптации шерстистого мамонта *Mammuthus primigenius* (Blumenbach, 1799) к условиям обитания в ледниковом периоде // Сибирский экологический журнал. **2016**. Т. 23. № 5. С. 661–672.

Верещагин Н. К., Тихонов А. Н. Исследование бивней мамонтов // Труды Зоологического института АН СССР. **1986**. Т. 149. С. 3–14.

Данильченко С. Н. Структура и свойства апатитов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения (обзор) // Вестник СумДУ. Серия физика, математика, механика. **2007**. № 2. С. 33–59.

Золотарев В. М., Хлопачев Г. А. Исследование карбонатов и молекулярной воды в бивне мамонта из раскопок верхнепалеолитической стоянки Юдиново // Оптика и спектроскопия. **2021**. Т. 129. Вып. 6. С. 797–810.

Климовская Т. Ф. Структурные и морфологические особенности бивней шерстистого мамонта *Mammuthus Primigenius*: обзор результатов и перспективы исследований // Жизнь Земли. **2022**. Т. 44. № 4. С. 456–464.

Распоряжение главы Республики Саха (Якутия) № 649-РГ от 13 августа 2018 г. «Об утверждении Концепции развития сбора, изучения, использования, переработки и реализации палеонтологических материалов мамонтовой фауны на территории Республики Саха (Якутия)». URL: <http://docs.cntd.ru/document/550166534>

Смирнов А. Н. Ископаемая мамонтовая кость: проблемы, перспективы изучения и освоения ресурсного потенциала в российской Арктике // *Известия РГПУ им. А. И. Герцена*. 2005. № 13. С. 255—264.

Соловьев Т. М., Петухова Е. С., Ботвин Г. В., Исакова Т. А., Павлова В. В. Анализ состава и структуры бивня мамонта *Mammuthus primigenius* методами термогравиметрического и рентгенофазового анализа // *Материаловедение*. 2021. № 2. С. 9—12.

Соловьев Т. М., Исакова Т. А., Павлова В. В., Ботвин Г. В., Чириков А. А., Петров В. В., Петухова Е. С. Минеральный состав и физико-механические свойства бивней мамонта различных сортов // *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. 2023. Т. 28. № 3. С. 495—506.

Study of Microstructure of the Mammoth Tusk by Scanning Electron Microscopy

E.S. Petukhova, T.M. Solov'ev, T.A. Isakova*, G.V. Botvin, A.A. Chirikov, V.V. Petrov

Yakut Scientific Center of the Siberian Branch RAS, Yakutsk, Russia

* e-mail: tatyana_issakova@mail.ru

This work presents the results of a study of the microstructure of mammoth tusk (MT) samples *Mammuthus Primigenius* using scanning electron microscopy. Dependence of the tusk tissue strength on the characteristics of the crack formation and mineralization was determined. It was found that MT tissues are characterized by the presence of microcracks, the number of which increases with a decrease in the quality of the substantial. It is shown that the anisotropy of the tusk properties, due to the specific framework mineral-organic structure, decreases with an increase in the number of microcracks. It was revealed that the dentin of the tusks is characterized by an uneven distribution of calcium and magnesium ions, indicating the occurrence of mineralization processes accompanied by the transformation and saturation of tissues with magnesium-containing minerals, which was confirmed by the results of X-ray phase analysis, which showed the presence of newberyite ($\text{Mg}(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) in the sample. The nature of foreign inclusions can also indicate the environment in which the tusk was found before its discovery, or the introduction of mineral particles into the body of the tusk during the life of the animal.

Keywords: mammoth tusk, mammoth tusk grade, scanning electron microscopy, compressive strength, X-ray analysis, crack formation

REFERENCES

- Abelova M. Schreger pattern analysis of *Mammuthus primigenius* tusk: analytical approach and utility. *Bull. Geosci.* 2008. Vol. 83. P. 225—232.
- Alberic M., Dean M. N., Gourrier A., Wagermaier W., Dunlop J. W. C., Staude A., Fratzl P., Reiche I. Relation between the macroscopic pattern of elephant ivory and its three-dimensional micro-tubular network. *PloS One*. 2017. Vol. 12. N 1.
- Barabasheva E. E., Stremetskaya E. O. Features of biosorption of chemical elements by bone tissue of mammoth tusk and woolly rhinoceros teeth from Pleistocene deposits of the Transbaikal Territory. *J. Chita State University*. 2010. Vol. 8 (65). P. 85—90 (in Russian).
- Boeskorov G. G., Mashchenko E. N., Plotnikov V. V., Shchelchkova M. V., Protopopov A. V., Solomonov N. G. Adaptation of the woolly mammoth *Mammuthus primigenius* (Blumenbach, 1799) to habitat conditions in the glacial period. *Contemporary Problems of Ecology*. 2016. Vol. 9. P. 544—553.

Danilchenko S. N. Structure and properties of calcium apatites from the point of view of biomineralogy and biomaterial science (review). *Vestnik SumDU. Ser. Phys. Math. Mech.* **2007**. N 2. P. 33–59 (in Russian).

Fadeev I. V., Shvorneva L. I., Barinov S. M., Orlovskii V. P. Synthesis and structure of magnesium-substituted hydroxyapatite. *Inorganic Materials.* **2003**. Vol. 39. P. 947–950.

Freund A., Eggert G., Kutzke H., Barbier B. On the occurrence of magnesium phosphates on ivory. *Studies in Conservation.* **2002**. Vol. 47. N 3. P. 155–160.

Klimovskaya T. F. Structural and morphological features of the tusks of the woolly mammoth *Mammuthus Primigenius*: a review of the results and research prospects. *Life of the Earth.* **2022**. Vol. 44. N 4. P. 456–464 (in Russian).

O'Connor S., Edwards H. G. M., Ali E. An interim investigation of the potential of vibrational spectroscopy for the dating of cultural objects in ivory. *ArcheoSciences.* **2011**. Vol. 35. P. 159–165.

Order of the Head of the Republic of Sakha (Yakutia) N649-RG dated August 13, 2018 “On approval of the Concept for the development of collection, study, use, processing and sale of paleontological materials of mammoth fauna in the territory of the Republic of Sakha (Yakutia)”. <http://docs.cntd.ru/document/550166534>

Palombo M. R., Villa P. Schreger lines as support in the Elephantinae identification. Rome: The World of Elephants. *International Congress.* **2001**. P. 656–660.

Pfeifer S. J., Hartrampf W. L., Kahlke R. D., Muller F. A. Mammoth ivory was the most suitable osseous raw material for the production of Late Pleistocene big game projectile points. *Scientific Reports.* **2019**. Vol. 9. N 1. P. 1–10.

Sakae T., Oinuma H., Higa M., Kozawa Y. X-ray diffraction and FTIR study on heating effects of dentin from mammoth tusk. *J. Oral Biosciences.* **2005**. Vol. 47. N 1. P. 83–88.

Schreger B. N. G. Beitrag zur Geschichte der Zahne. Beitrage fur die Zergliederungskunst. **1800**. Vol. 1. P. 1–7.

Shen M., Lu Z., Xu Y., He X. Vivianite and its oxidation products in mammoth ivory and their implications to the burial process. *ACS Omega.* **2021**. Vol. 6. N 34. P. 22284–22291.

Singh R. R., Goyal S. P., Khanna P. P., Mukherjee P. K., Sukumar R. Using morphometric and analytical techniques to characterize elephant ivory. *Forensic Science International.* **2006**. Vol. 162. P. 144–151.

Smirnov A. N. Fossil mammoth bone: problems of prospects for studying and developing the resource potential in the Russian Arctic. *Gercen Harold Russian State Pedagogical University.* **2005**. N 13. P. 255–264 (in Russian).

Solov'ev T. M., Petukhova E. S., Botvin G. V., Isakova T. A., Pavlova V. V. Analyzing the composition and structure of mammoth primigenius tusk by methods of thermogravimetric and X-ray analysis. *Inorganic Materials: Appl. Res.* **2021**. Vol. 12. N 4. P. 1083–1086.

Solov'ev T. M., Isakova T. A., Pavlova V. V., Botvin G. V., Chirikov A. A., Petrov V. V., Petukhova E. S. Mineral composition and physical and mechanical properties of mammoth tusks of different varieties. *Nature Res. Arctic and Sub-Arctic.* **2023**. Vol. 28. N 3. P. 495–506 (in Russian).

Sun X., He M., Wu J. Crystallographic characteristics of inorganic mineral in mammoth ivory and ivory. *Minerals.* **2022**. Vol. 12. N 2. P. 117.

Sun X., He M., Wu J. Study of the preferred orientation of hydroxyapatite in ivory from Zimbabwe and mammoth ivory from Siberia. *Crystals.* **2021**. Vol. 11. N 5. P. 572.

Trapani J., Fisher D. C. Discriminating proboscidean taxa using features of the Schreger pattern in tusk dentin. *J. Archaeological Sci.* **2003**. Vol. 30. P. 429–438.

Vereshchagin N. K., Tikhonov A. N. Study of mammoth tusks. *Proc. Zoological Inst. USSR Acad. Sci.* **1986**. Vol. 149. P. 3–14 (in Russian).

Yin Z., Zhang P., Chen Q., Luo Q., Zheng C., Li Y. A Comparison of modern and fossil ivories using multiple techniques. *Gems and Gemology.* **2013**. Vol. 49. N 1. P. 16–27.

Zolotarev V. M., Khlopachev G. A. Study of carbonates and molecular water in mammoth tusks from the Yudinovo Paleolithic Site. *Optics and Spectroscopy.* **2021**. Vol. 129. P. 867–880.