

УДК 549.753.11

ЕКАТЕРИНА АЛЕКСЕЕВНА РЕПНИКОВА

кандидат технических наук, доцент кафедры физики твердого тела физико-технического факультета ПетрГУ

*erepn@psu.karelia.ru***ЕКАТЕРИНА ВЛАДИМИРОВНА ЛЕПИХИНА**

магистрант кафедры физики твердого тела физико-технического факультета ПетрГУ

erepn@psu.karelia.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БИОГЕННЫХ АПАТИТОВ ЗУБНЫХ ТКАНЕЙ ЕВРОПЕЙСКОГО ЛОСЯ

Методами рентгеноструктурного анализа установлено, что основной минеральной составляющей зубной эмали Европейского лося является кальцийдефицитный карбонат гидроксилапатита. Обнаружена корреляция размеров и концентраций пор в зубной ткани и содержания тяжелых металлов в почве и исследуемых объектах.

Ключевые слова: апатит, гидроксилапатит, нестехиометрия, поры, кристаллическая структура, зубная ткань

Вопросы образования и преобразования минералов биогенного происхождения, тесно связанные с проблемой взаимодействия живых тканей с костной, являются дискуссионными. Многие детали при изучении этих объектов остаются невыясненными. Это объясняется относительной молодостью биоминералогии, а также трудностями получения образцов для исследования. С точки зрения структуры сложность изучения апатитов биогенного происхождения объясняется тем, что они имеют нестехиометрический состав и характеризуются присутствием многочисленных микропримесей, способы вхождения которых в кристаллическую решетку апатитов разнообразны. В данной работе определяется структура зубных тканей Европейского лося и осуществляется поиск корреляции параметров зубных апатитов и содержания тяжелых металлов в почве.

ВВЕДЕНИЕ

Карбонатсодержащие гидроксилапатит и фторапатит являются основными минеральными

компонентами твердых тканей живых организмов. В гексагональной структуре апатита (P63/m) атомы Ca1 расположены на тройной оси. Они окружены шестью атомами кислорода (O1 и O2), находящимися на приблизительно одинаковом расстоянии (2.4 Å), которые образуют сдвоенные тригональные призмы. Существуют также и более длинные связи между атомом Ca1 и тремя атомами кислорода O3 (2.8 Å). Таким образом, атомы Ca1 координированы девятью атомами кислорода, находящимися в шести различных тетраэдрах (рис.1).

Стехиометрическая формула апатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$ определена в 1930 году Нарай-Сабо ($a=9.422 \text{ Å}$, $c=6.882 \text{ Å}$). Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что минеральная составляющая в эмали зуба представлена гидроксилапатитом, причем в эмали апатит хорошо окристаллизован и дает четкие рефлексы [2]. Период «а» апатита эмали увеличен относительно стехиометрического гидроксилапатита. С возрастом в апатите эмали увеличивается содержание фтора, вплоть до образования фторапатита. Уменьшение периода «а»

является следствием потери структурной воды [3], хотя нельзя исключить небольшой вклад в уменьшение этого параметра от потери ионов HPO_4 [8]. Увеличение периода «а» связывают с увеличением количества CO_3 в гидроксильных позициях, что установлено при изучении ИК-спектров зубных тканей [6]. Основными минеральными компонентами костных тканей современных и ископаемых организмов являются кристаллические нестехиометрические по составу карбонатапатиты [7], [2], [5]. Известно, что карбонатный ион $[\text{CO}_3]^{2-}$ может замещать в структуре апатита либо расположенные в каналах структуры $(\text{OH})^-$ и F^- -ионы, либо $[\text{PO}_4]^{3-}$ -тетраэдры. Замещение карбонат-ионами ортофосфорных групп PO_4 сопровождается существенным уменьшением параметра «а» элементарной ячейки апатита и некоторым увеличением параметра «с». Обратная зависимость наблюдается при вхождении CO_3 -иона в каналы структуры [5]. Компенсация зарядов при образовании бескарбонатных Са-дефицитных апатитов $\text{Ca}_{10-x}[\text{PO}_4]_{6-x}(\text{PO}_3\text{OH})_x(\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_x$ ($0 < x \leq 2$) осуществляется по схеме:

$\text{Ca}^{2+} + [\text{PO}_4]^{3-} + \text{OH}^- \leftarrow \square_{\text{Ca}} + [\text{PO}_3\text{OH}]^{2-} + (\text{H}_2\text{O}, \leftarrow \square_{\text{OH}})$, где \square – вакансии в соответствующих позициях [5]. В карбонатсодержащих гидроксил-апатитах имеет место вхождение карбонат-иона в структуру апатита по схеме:

$\text{Ca}^{2+} + [\text{PO}_4]^{3-} + \text{OH}^- \leftarrow \square_{\text{Ca}} + [\text{CO}_3]^{2-} + \square_{\text{O}} + \square_{\text{OH}}$ [1]. Часть вакансий при этом может заполняться ионами Са и ОН, что приводит к формуле: $\text{Ca}_{10-x}[\text{PO}_4]_{6-x}(\text{OH})_{2-x}(\text{CO}_3)_x$.

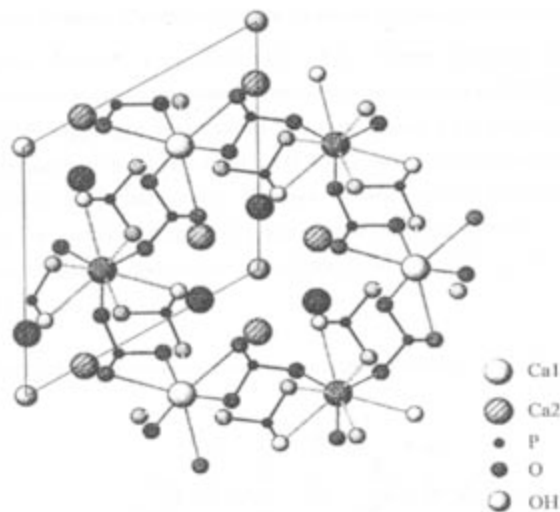


Рис. 1. Проекция структуры апатита на плоскость (0001)

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Фазовый состав зубной эмали определяли методом порошковой рентгенографии на установках ДРОН-2.0 и ДРОН-4.0 в $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ - и $\text{Si}_{\text{K}\alpha}$ -излучениях в интервале углов 2θ от 3 до 140°.

Периоды кристаллической ячейки апатита зубных тканей рассчитывались по 10–20 рефлексам. В качестве внутреннего стандарта использовались германий и медь.

ИК-спектры были получены на двухлучевом спектрофотометре Specord 75-IR в области частот 400–1800 cm^{-1} .

Методом рентгеноспектрального микроанализа, проведенного на сканирующем микроскопе с полупроводниковым спектрометром Camscan-4, определялось содержание тяжелых металлов в биогенных апатитах исследуемых зубных тканей Европейского лося.

К изучению дефектности исследуемых образцов был применен метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Малоугловое рассеяние проводилось в медном фильтрованном излучении в камере KPM-1 в интервале углов 2θ от 8 до 120 минут. В качестве стандарта был выбран образец стеклоглугерода. В экспериментальные кривые распределения интенсивности рассеяния были введены поправки на рассеяние воздухом, а также выполнен пересчет интенсивности на оптимальную толщину.

ОБРАЗЦЫ

В качестве изучаемых объектов, отражающих влияние экологической ситуации в Финляндии, мы выбрали образцы резцов из верхней челюсти особей обоего пола Европейского лося *Alces a. alces*. Зубы были удалены у животных, умерших естественной смертью и обитавших на территории Финляндии в областях Lappi, Ruotsinkielinen Pohjanmaa, Pohjanmaa, Keski-Suomi, Kymi, Etela-Savo, Satakunta, отличавшихся содержанием тяжелых металлов в почве (табл. 1).

Таблица 1
Содержание тяжелых металлов в почве областей Финляндии

Области	Pb мас. %	Cr мас. %	V мас. %	Zn мас. %	Ni мас. %	Fe %	Ti %	P мас. %	Mn мас. %	Al %
KY	0.001	0.004	0.065	0.007	0.0017	2.5	0.35	0.085	0.045	7.8
LA	<0.0005	0.02	0.02	0.013	0.0085	6.5	0.6	0.11	0.088	9.4
SK	$7.4 \cdot 10^{-4}$	0.01	0.008	0.009	0.0030	5.1	0.43	0.11	0.056	7.8
KS	<0.0005	0.004	0.008	0.007	0.0017	3.5	0.43	0.095	0.056	7.8
ES	<0.0005	0.004	0.007	0.005	0.0030	2.5	0.35	0.095	0.045	6.9
RP	0.0007	0.0045	0.009	0.009	0.0030	4.0	0.43	0.085	0.056	6.9
PO	0.00074	0.004	0.008	0.009	0.0030	5.1	0.43	0.085	0.056	7.8

Области отличались не только географическим положением (рис. 2), но и различным содержанием тяжелых металлов в почве, связанным с расположением промышленных объектов. Различными методиками было рассмотрено 59 образцов. Все образцы были подвержены органическому налету (зубной камень).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноструктурному анализу было подвергнуто 14 образцов из трех областей: KS3526, KS3519, KS3348, LA881, LA902, LA1183, LA902, LA911, LA1132, Lav101, RP4324, RP4314, RP 4315, RP4307. В этих областях содержание свинца в почве менее 0.0005, 0.0005 и 0.0007 мас. % соответственно. Существенного отличия в данных величинах нет, поэтому мы предполагали, что фазовый анализ не будет иметь принципиального отличия.

Первоначальной задачей в рентгенографическом исследовании было определение типа структуры и его качественного состава. По обзорным рентгенограммам (рис. 3) было установлено, что структура зубов представлена аморфно-кристаллической фазой.



Рис. 2. Карта областей Финляндии

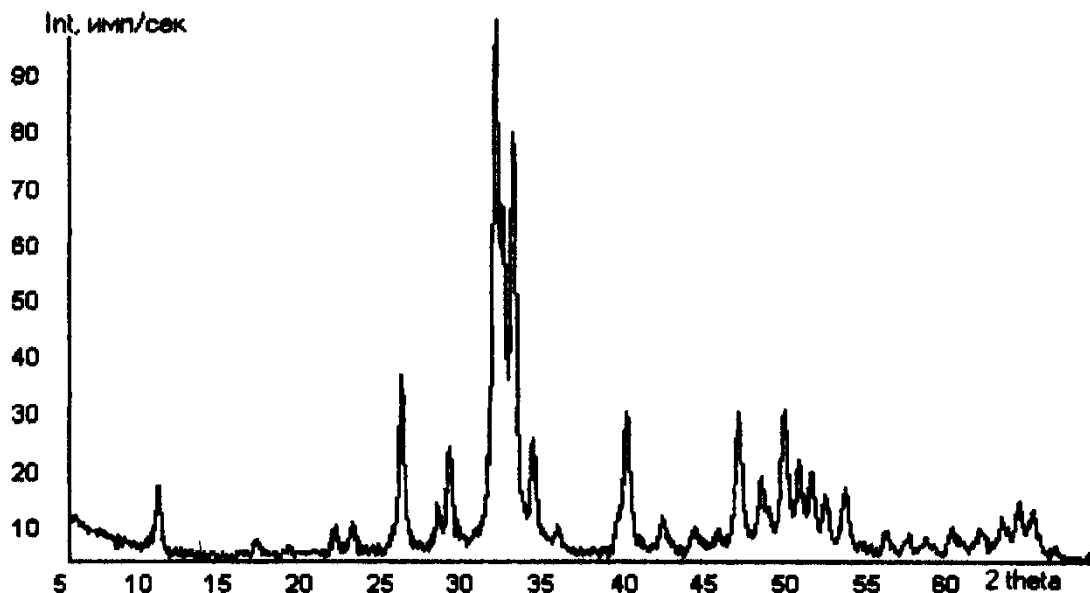


Рис. 3. Обзорная рентгенограмма зубной эмали

В дальнейшем проводился анализ кристаллической фазы. Определение фазового состава зубных тканей показало, что основной фазой в них является гидроксилapatит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$. В качестве примесных фаз в образцах KS3348, KS3519, LA902, LA911 присутствует витлокит ($2\theta = 36^\circ$, $I = 14$ имп/с, $2\theta = 40.3^\circ$, $I = 8$ имп/с), а в образцах

KS3348, LA881, RP4324, RP4314, RP 4315, RP4307 – кальцит ($2\theta = 34.3^\circ$, $I = 15$ имп/с), что можно объяснить непосредственной связью зубной ткани с органическими веществами (рис. 4).

Минеральных фаз тяжелых металлов не было обнаружено, что предполагает изоморфное вхождение этих элементов в апатит зубной ткани.

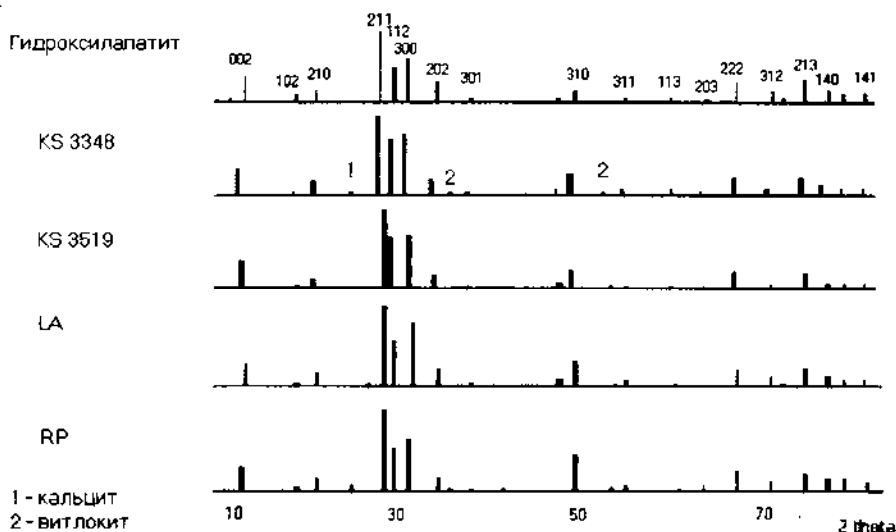
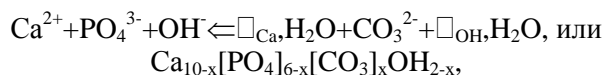


Рис. 4. Теоретические и экспериментальные штрихдиаграммы некоторых образцов

При сравнении теоретически рассчитанных штрихдиаграмм для данного соединения с дифрактограммами, полученными от исследуемых образцов, выявились смещения некоторых отражений, а также увеличение или уменьшение интенсивности некоторых пиков. Эти несовпадения могут быть объяснены дефектностью кристаллической решетки кальциевых солей, которая возникает за счет внедрения в решетку карбонат-иона. Поэтому были рассчитаны теоретические дифрактограммы для соединений гидроксилапатита со схемой компенсации дисбаланса заряда при вхождении CO_3^{2-} .



где $x=2, 4, 6$, \square_{Ca} – пустота в позиции иона кальция, \square_{OH} – пустота в позиции OH-группы.

Схема расчета выбрана на основании данных, полученных из литературы [4]. Расчеты показали, что наиболее приближенная структура для образца LA1132, как и для образца RP4314, наблюдается при коэффициенте $x=2$. Это соответствует гидроксилапатиту с химической формулой $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{CO}_3)_2$, где коэффициент заполнения для LA1132:

$$\begin{aligned} \text{Ca1} &= 0.8 & \text{C} &= 2/3 \\ \text{Ca2} &= 2/3 & \text{O} &= 0.769 \\ \text{P} &= 1/3 \end{aligned}$$

для образца RP4314:

$$\begin{aligned} \text{Ca1} &= 0.8 & \text{C} &= 1/3 \\ \text{Ca2} &= 0.766 & \text{O} &= 0.769 \\ \text{P} &= 2/3 \end{aligned}$$

Наблюдается дефицит группы PO_4 и полное замещение OH-группы карбонат-ионом. Полученные результаты занесены в табл. 2.

Таблица 2
Фазовый состав и параметры элементарной ячейки исследованных образцов

Образцы	Фазовый состав	П.Э.Я.		F мас. %	CO ₂ мас. %
		a (Å)	c (Å)		
KS3526	Ap*, Cal**, Vitl***	9.448(1)	6.882(2)		
LA881	Ap, Cal	9.442(1)	6.878(1)		
LA902	Ap	9.444(3)	6.881(1)	4.8	<0.4
LA1183	Ap, Cal	9.452(2)	6.885(1)		
LA901	Ap, Cal, Vitl	9.444(1)	6.878(1)		
LA911	Ap, Cal, Vitl	9.447(5)	6.899(3)		
LA1132	Ap	9.473(1)	6.904(1)	7	
LAV101	Ap, Cal	9.458(3)	6.883(5)		
RP4324	Ap, Cal	9.444(2)	6.880(2)		
RP4314	Ap, Cal	9.448(3)	6.884(1)		<0.4
RP4315	Ap, Cal	9.445(4)	6.857(7)		
RP4307	Ap, Cal	9.446(5)	6.882(3)		
KS3348	Ap, Cal, Vitl	9.435(6)	6.883(4)		
KS3519	Ap, Vitl	9.441(0)	6.882(1)		

* Ap – гидроксилапатит, ** Cal – кальцит, *** Vitl – витлокит.

Для определения периодов кристаллической решетки гидроксилапатита использовали метод внутреннего стандарта. В качестве эталона был выбран германий с высокой степенью чистоты (99.99 %). Достаточность введения эталона в образец определялась по самому интенсивному пику (для кобальтового излучения $2\nu=31.788^\circ$). Съемка проводилась в интервале углов $15-65^\circ$. Данная область не является прецизионной, но в данном эксперименте эта мера была вынужденной, так как с

увеличением угла уменьшалась контрастность, что затрудняло их точное определение.

Параметры элементарной ячейки определялись методом наименьших квадратов и уточнялись методом экстраполяции. В качестве экстраполирующей функции была взята функция Нельсона – Ралли:

$$F = \frac{1}{2} \cdot \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta}. \quad (1)$$

Так как у гидроксилатапата решетка гексагональная, то формула для нахождения межплоскостного расстояния имеет вид:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{3}{4} \cdot (h^2 + k^2 + l^2) + l^2 \cdot \frac{a^2}{c^2}}}. \quad (2)$$

Таким образом, для нахождения параметра «а» выбирались пики с отражениями от плоскостей (hk0).

Экстраполированное значение в конечном итоге и есть уточненное значение параметра «а»=9.473(1) Å (рис. 5). Параметр «с» находился подстановкой найденного параметра «а» в формулу (2) для пиков с отражениями от плоскостей (hkl), где $l \neq 0$. Тогда «с»=6.904(1) Å. В данном случае показан расчет параметра для образца LA1132. Полученные результаты расчетов параметров ячейки, качественного анализа, а также химического анализа объединены в табл. 2.

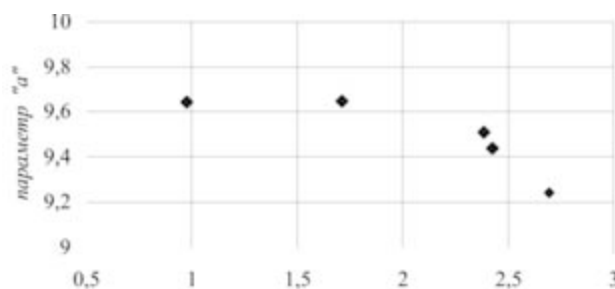


Рис. 5. График зависимости параметра «а» (Å) элементарной ячейки гидроксилатапата и функции Нельсона – Ралли для образца LA1132

Параметры элементарной ячейки апатитов всех исследованных образцов близки и составляют для области LA: $a=9.442(1)–9.458(3)$ Å и $c=6.878(1)–6.899(3)$ Å, таким образом, разброс для параметра «а» составляет 0,016 Å, для «с» – 0,021 Å. Эмаль зубной ткани для образцов из области RP имеет параметры: $a=9.444–9.456$ Å и $c=6.875–6.892$ Å, соответственно, разброс для «а» составляет 0.012 Å, для

параметра «с» – 0.017 Å. Для области KS $a=9.448(1)$ Å, $c=6.882(2)$ Å. Однако следует отметить, что параметры элементарной ячейки в образце LA1132 превышают средние значения параметров образцов из двух областей $a=9.473(1)$ Å, $c=6.904(1)$ Å. Это можно объяснить завышенным содержанием карбонат-иона (табл. 2) и характерным отсутствием примесей кальцита и витлокита. Нужно отметить, что биогенные гидроксилатапаты обычно содержат 3–5 мас. % CO_2 и относятся преимущественно к В- и редко к смешанному (А+В)-типам [6]. Химический анализ на содержание карбонат-иона был сделан для выборочных образцов. Критерием для отбора служило отсутствие на рентгенограммах пиков кальцита.

Как видно из табл. 2, таким требованиям отвечают образцы LA902 и LA1132. Характерно, что отсутствие примесных фаз пришлось на область LA. В табл. 1 приведены значения содержания тяжелых металлов в почве перечисленных областей. Область LA входит в число областей, в почве которых содержание свинца менее 0,0005 мас. %. Данную область можно условно назвать «чистой» областью. Таким образом, можно предположить, что присутствие фаз кальцита и витлокита связано также с загрязнением окружающей среды. Полученные значения фтора оказались за пределами нижней границы обнаружения элемента, что связано с минимальным содержанием фтора в структуре эмали.

Итак, принимая во внимание химический анализ образцов LA902 и RP4314, данные параметров решетки и фазовый состав, можно предположить, что при увеличении количества карбонат-иона в зубной эмали (7 мас. %) уменьшается содержание фазы кальцита и увеличивается параметр «с». Однако данное предположение нужно уточнить дальнейшими исследованиями. Значения параметра «а» эмали исследованных зубов превышает соответствующие величины для стехиометрического гидроксилатапата ($a=9.422$ Å, $c=6.882$ Å), что согласуется с данными об апатитах зубов современных животных и человека, отмеченными в литературе [6], и свидетельствует о расположении карбонат-иона в каналах гидроксилатапата, замещающего ОН-группу. Дефицит кальция в структуре гидроксилатапата также может быть причиной увеличения параметра «а».

Таблица 3

Результаты расчета штрихдиаграмм					
Образцы	Коэффициенты заполнения				
	Ca1	Ca2	C	P	O
RP4314	0.8	2/3	2/3	1/3	0.769
LA1132	0.8	0.766	1/3	2/3	0.769
RP4315	0.5	1	2/3	1/3	0.769
RP4307	0.8	0.766	1/3	2/3	0.846
LA881	0.8	0.766	1	0	0.692

Для более наглядного сравнения параметров элементарной ячейки зубной эмали Европейского лося с параметрами других млекопитающих значения «а» и «с» помещали на диаграмму (рис. 6). На диаграмме хорошо видно, что параметры элементарной ячейки Европейского лося находятся большей частью справа от эталонного гидроксилапатита, преимущественно в правом нижнем секторе. Аналогичное расположение имеют параметры элементарной ячейки эмали зубов человека и благородных оленей, которые характеризуются дефицитом кальция в структуре эмали. Такое расположение параметров решетки также свидетельствует о минимальном содержании в структуре зубной эмали атомов фтора (менее 0.01 мас. %) [3]. Поэтому можно считать, что апатит зубной эмали по минеральному составу и параметрам элементарной ячейки сходен с эмалью интактных зубов человека ($a=9.440 \text{ \AA}$, $c=6.884 \text{ \AA}$), где основной минеральной составляющей также является кальций-дефицитный карбонатапатит, в котором возникающий при изоморфном замещении $[\text{PO}_4]^{3-} \leftarrow [\text{CO}_3]^{2-}$ -избыток положительного заряда компенсируется за счет возникновения вакансий в позициях Ca^{2+} - и OH^- -групп, аналогично гидроксилапатитам смешанного типа, в которых карбонат-ион замещает не только PO_4^{3-} , но и OH^- -группы: $\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^- \leftarrow \square_{\text{Ca}} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} + \square_{\text{OH}} + \text{H}_2\text{O}$

или $\text{Ca}_{10-x}[\text{PO}_4]_{6-x}[\text{CO}_3]_x\text{OH}_{2-x}$, где $x=2, 4, 6$, \square_{Ca} – пустота в позиции иона кальция, \square_{OH} – пустота в позиции OH^- -группы.

Выводы о принадлежности апатитов зубной эмали к карбонатсодержащим гидроксилапатитам В-типа и А+В-типа подтверждаются и данными ИКС (рис. 7).

ИК-спектроскопические исследования показали отсутствие на спектрах всех образцов полосы 640 см^{-1} либрационных колебаний OH^- , что подтверждает дефицит OH^- -групп в структуре апатита зубов. По присутствию дублета $1460, 1415 \text{ см}^{-1}$ установлено, что в апатите эмали зубов карбонат-ион замещает группы PO_4 (В-тип апатита). В спектрах одного из образцов присутствует полоса 1555 см^{-1} , что свидетельствует о замещении карбонат-ионом не только PO_4^{3-} , но и OH^- -групп. Таким образом, экспериментальные образцы являются апатитами смешанного А+В-типа. Кроме того, присутствуют полосы длиной 1650 см^{-1} и 1730 см^{-1} , что свидетельствует о наличии молекулярной воды в структуре. Рефлексы (440) и $(425) \text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о колебании атомов фтора и кальция, но результаты химического анализа указывают на минимальное содержание фтора в структуре эмали зубов, поэтому данный рефлекс можно объяснить высокой чувствительностью метода.

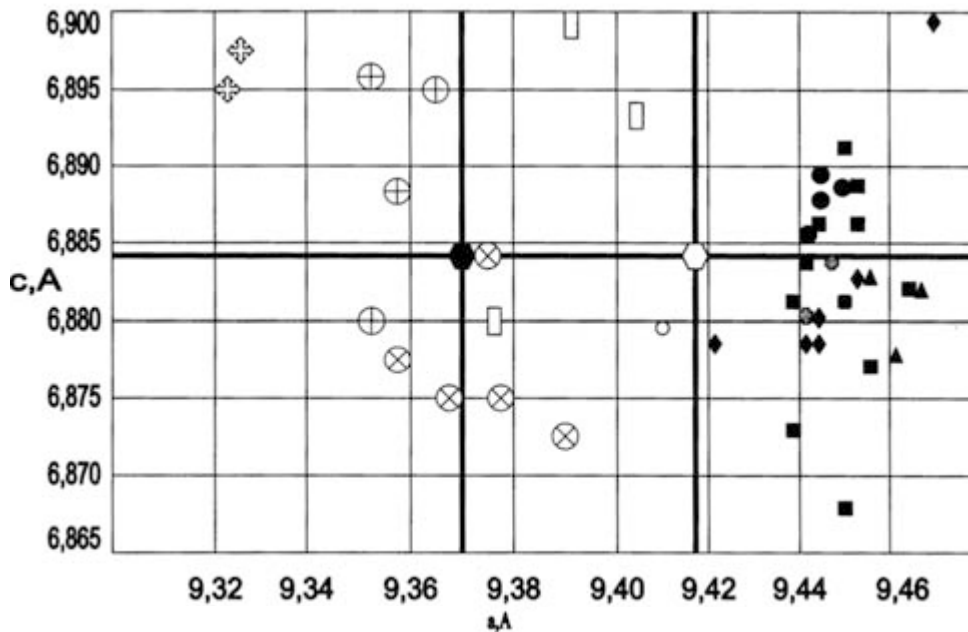


Рис. 6. Параметры элементарных ячеек биогенных гидроксилапатитов и эталонных гидроксил- и фторапатита

Примечание: \circ – эталонный гидроксилапатит, \bullet – эталонный фторапатит; \oplus – фосфориты; \oplus – дентрит панцирных девонских рыб; \otimes – дентрит ископаемых динозавров; \circ – кость коровы; \triangle – эмаль зубов ископаемых пещерных медведей; \square – кость человека; \blacksquare – эмаль зубов человека; \bullet – эмаль зубов благородных оленей; \blacklozenge – эмаль зубов Европейского лося, обитавшего на территории Lappi, Финляндия (экспериментальные образцы); \blacklozenge – эмаль зубов Европейского лося, обитавшего на территории Ruotsinkielinen Pohjanmaa, Финляндия (экспериментальные образцы); \blacklozenge – эмаль зубов Европейского лося, обитавшего на территории Keski-Suomi, Финляндия (экспериментальные образцы).

Следовательно, данные ИК-спектроскопии не только подтверждают, но и уточняют предположения, сделанные на основании рентгеновских исследований.

Для дальнейшего нахождения более точной структуры зубной ткани, а также определения тонкой зависимости содержания тяжелых металлов в структуре зубов и в почве был выполнен химический анализ. Химический анализ производили у 13 образцов (табл. 4). Образцы отбирались из областей КУ и LA. В выбранных областях содержание свинца в почве составляет соответственно 0.001 и 0.0005 мас. %, что различается на порядок, поэтому можно условно назвать эти области «чистой» и «загрязненной». После размельчения каждая проба делилась на две части. Из полученных проб было сделано по 2 параллельных анализа. Данные для каждого образца (в г/т) были пересчитаны в мас. %. Ана-

лизируя полученные данные, можно отметить, что основные различия в химическом составе зубной ткани для разных образцов из области LA составляют для марганца – 0.001–0.05 мас. %, для цинка – 0.05–0.3 мас. %, из области КУ для титана – 0,02–0.1 мас. %.

Анализируя соотношения концентраций тяжелых металлов в исследованных образцах зубной ткани (табл. 4) и почве (табл. 1), можно прийти к выводу (рис. 7), что оседание в зубной эмали таких элементов, как хром и ванадий, в значительной степени меньше, чем цинка, никеля и свинца.

На диаграмме (рис. 8) можно также наблюдать характерный для всех линий изгиб в области образцов, взятых с территории LA. Это свидетельствует о том, что тяжелых металлов в данной области значительно меньше, и подтверждает наименьшую загрязненность области Lappi (LA).

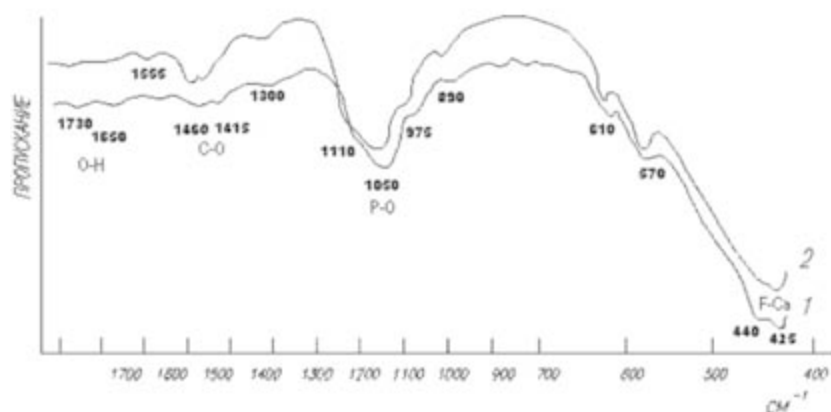


Рис. 7. ИК-спектр зубной эмали Европейского лося для образцов 1 – серия LA, 2 – серия KS

Таблица 4

Химический состав исследованных образцов (мас. %)

Образцы	Fe	Mn	V	Cu	Sn	Zr	Ag	Zn	Ti	Ni	Cr	Mo	Pb
KY2148	0.04	0.001	0.001	0.003	0.03	0.005	0.001	0.005	0.04	0.006	0.004	–	0.007
LA853	0.01	0.05	–	0.001	–	0.003	0.001	0.007	0.001	0.004	0.0005	–	–
LA4543	0.02	0.01	–	0.002	–	0.005	0.001	0.02	0.03	0.004	0.0005	0.002	0.003
LA4520	0.03	0.001	–	0.02	0.03	0.005	0.003	0.05	0.02	0.01	0.001	–	0.004
KY2154	0.03	0.001	0.001	0.04	0.005	0.007	–	0.3	0.07	0.01	0.001	–	0.005
KY2136	0.03	0.001	0.001	0.005	0.002	0.01	0.001	0.01	0.06	0.003	0.002	–	0.002
KY2145	0.4	0.002	0.001	0.004	–	0.008	–	0.02	0.07	0.005	0.001	0.002	0.002
KY2150	0.07	0.002	0.002	0.004	0.002	0.01	0.001	0.010	0.010	0.01	0.002	–	0.003
KY2157	0.03	0.001	0.005	0.002	0.003	0.007	0.001	0.02	0.07	0.004	0.002	0.007	0.007
KY2170	0.03	0.001	0.001	0.003	–	0.006	0.001	0.01	0.05	0.003	0.002	–	–
KY2151	0.01	–	0.001	0.005	0.003	0.005	0.003	0.02	0.02	0.004	0.0005	0.002	0.004
KY2152	0.04	0.001	0.001	0.003	0.002	0.008	0.003	0.02	0.08	0.002	0.001	0.002	0.003
KY2142	0.05	0.001	0.001	0.005	0.003	0.008	0.002	0.005	0.08	0.003	0.001	–	0.003
Нижний предел обнаружения	0.001	0.001	0.0007	10 ⁻⁴	0.001	0.003	0.0007	0.005	0.001	0.0005	0.0005	0.001	0.002
RSD* (%)	0.002	0.0015	0.001	0.002	0.0015	0.001	0.0015	0.002	0.0015	0.0025	0.0025	0.0025	0.0015

* RSD – среднее квадратическое отклонение.

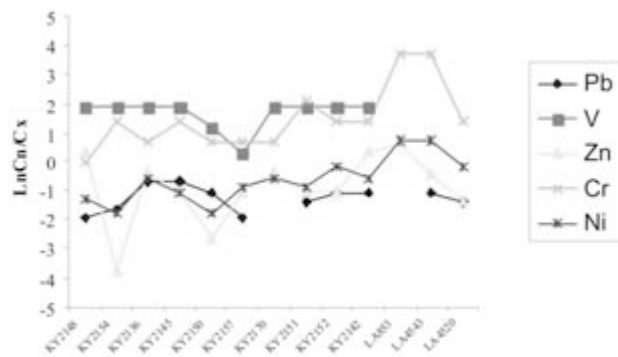


Рис. 8. Сравнительная диаграмма содержаний тяжелых металлов в почве областей Финляндии и в зубном апатите Европейского лоса

Сп – содержание элемента в почве (г/т),
Сх – его содержание в зубной эмали

Для более глубокого изучения структуры зубной ткани проводилась съемка образцов на малых углах. В результате исследования методом рентгеноструктурного анализа в области малых углов были получены зависимости углового распределения интенсивности рассеяния. Они имели вид монотонно спадающих кривых, поэтому можно сделать вывод, что упаковка рассеивающих центров рыхлая (рис. 9). Для учета статистической ошибки образцы рентгенографировались не менее трех раз. Ошибка в определении интенсивности изменяется от 3.7 до 4 % в зависимости от угла рентгенографирования (в минутах). Так же сравнивались зависимости $I(\epsilon)$ для образцов, взятых из одной области (рис. 10–11).

Разброс в значениях интенсивности рассеянного излучения при $\epsilon=8$ мин в различных областях составляет: Ks – 6.3 %; Es – 4.4 %; Po – 7.3 %; Sk – 14.8 %; La – 5.4 %; Ky – 6.8 %. Полученные результаты свидетельствуют о том, что образцы из серий Es, Ks, La рассеивают более однородно, чем образцы из серий Po, Sk, Ky, так как разброс укладывается в ошибку эксперимента.

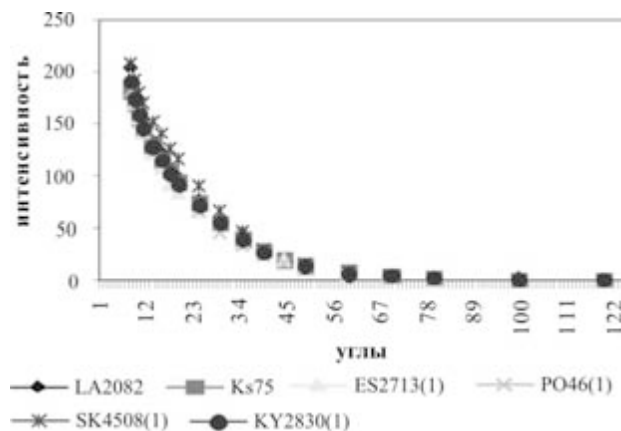


Рис. 9. Зависимости интенсивности рентгеновских лучей от угла рентгенографирования образцов, взятых из разных областей

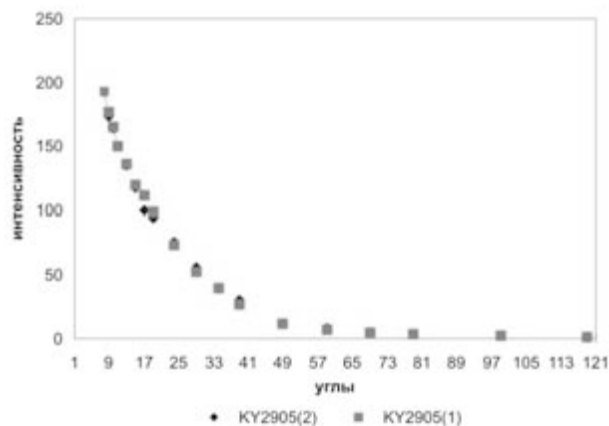


Рис. 10. Зависимость интенсивности рассеяния (имп/с) от угла рентгенографирования (мин.)

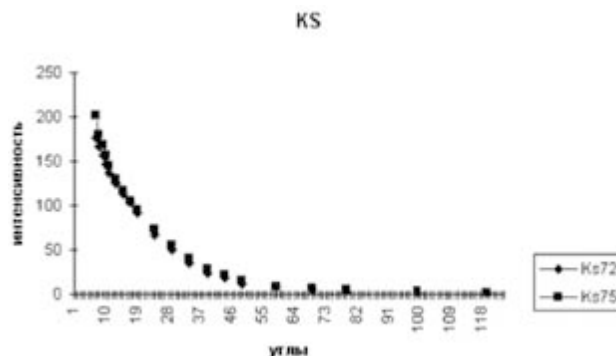


Рис. 11. График зависимости интенсивности от угла рентгенографирования (мин.) для образцов, взятых из одной области

Таблица 5
Разброс в значениях интенсивности рассеянного излучения

KS	ES	PO	SK	LA	KY	RP
6.3 %	4.4 %	7.3 %	14.8 %	5.4 %	6.8 %	9.0 %

В результате эксперимента были рассчитаны радиусы инерции пор по формулам (3–5).

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{4 \pi^2}{3 \lambda^2} R_0^2, \quad (3)$$

где R_0 – радиус Гинье, λ – длина волны используемого излучения,

$$R_0 = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{(-3 \operatorname{tg} \alpha)}, \quad (4)$$

тангенс угла наклона определялся из экспериментальных данных:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\ln(\varepsilon_2^2) - \ln(\varepsilon_1^2)}{\varepsilon_2^2 - \varepsilon_1^2}, \quad (5)$$

$$Ni = \frac{I(0)_{\text{эл.ед.}}}{n^2 V_{\text{мол.}} V_{\text{обл.}}}, \quad (6)$$

где Ni – концентрация пор i -размерной фракции, I_0 – интенсивность малоуглового рассеяния в «нуле» первичного пучка, $V_{\text{мол.}}$ – молекулярный объем исследуемого вещества, $V_{\text{обл.}}$ – облучаемый объем образца, n^2 – рассеивающая способность объекта.

Было определено среднее относительное количество частиц каждого размера (формула (6)). Данные радиусов инерции пор и отношений концентрации пор занесены в табл. 6.

Установлено, что больший вклад в интенсивность вносят поры второй размерной фракции, но из рассчитанных отношений концентраций первой и второй фракций пор следует, что концентрация пор первой фракции значительно превышает количество пор с размерностью второй фракции.

Из сопоставления данных загрязненности областей (табл. 1) и данных, полученных методом малоуглового рассеяния, следует, что концентрация мелких пор значительно преобладает в образцах, взятых из областей SK, RP, KY, PO. Эти области характеризуются большим содержанием тяжелых металлов в почве. Также можно видеть, что минимальные радиусы инерции пор имеют место у образцов, взятых из областей LA (53 ± 1) Å и KY (41 ± 5) Å. Эти области, в свою очередь, характеризуются большим содержанием Cr и V, равным 0.02 мас. %, и минимальным количеством свинца – менее 0.0005 мас. %, области LA и KY – содержанием Pb=0.001 мас. % (самое большое значение). Следует отметить, что в области KY имеется значительный разброс радиусов инерции пор. Это можно объяснить тем, что здесь очаг загрязнения свинцом не распространен по всей территории, а расположен локально. У всех остальных областей разброс

укладывается в ошибку эксперимента. Рассмотрим образцы, взятые из областей PO и KS. Радиусы инерции пор этих образцов близки по значениям (изменяются в пределах от 57 до 61 Å). Данные области содержат приблизительно равные количества тяжелых металлов Pb, V, Cr (см. табл. 1, 7), по сравнению с остальными образцами, значения радиусов инерции пор средние. Области находятся в южной Финляндии и приходятся на загрязненную часть этой территории. Сравнительные результаты занесены в табл. 7.

Анализируя данные табл. 7, можно проследить корреляцию значений размеров и количества пор в зависимости от содержания тяжелых металлов в почве. Так, для областей KS и ES с минимальным содержанием тяжелых металлов в почве (Pb=менее 0.0005 мас. %, V=0.004 мас. %) количество мелких пор первой фракции наименьшее. В области LA содержание мелких пор значительно больше, хотя изначально ее определили в среднем как «условно чистую» область по минимальному содержанию свинца. Однако в области LA замечено повышенное содержание V и Cr до 0.02 мас. %. Кроме того, область LA имеет самую большую площадь по сравнению с остальными изученными областями, а значит, и вероятность того, что в некоторых «микрообластях» содержание свинца может отличаться от минимального среднего значения. В образцах из областей KY, PO размеры пор первой фракции на порядок больше, что объясняется высоким содержанием свинца на территориях этих областей.

Таким образом, с помощью использованных методов можно выявить зависимости изменения в структурном состоянии зубных тканей вследствие неблагоприятного влияния экологического фактора на живые организмы.

Многие детали при изучении этих сложных объектов до сих пор остаются невыясненными. В большей степени это связано с тем, что гидроксилapatиты биогенного происхождения имеют нестехиометрический состав и характеризуются присутствием многочисленных микропримесей, способы вхождения которых в кристаллическую решетку апатитов разнообразны.

Таблица 6

Результаты расчета значений радиусов инерции пор и отношений концентрации пор

Области	R_1 (Å)	R_2 (Å)	N_1/N_2
PO	16 ± 1	57 ± 2	170
LA	15 ± 1	53 ± 1	130
SR	14 ± 1	55 ± 1	150
KY	13 ± 1	41 ± 5	140
PK	16 ± 2	55 ± 5	130
ES	24 ± 5	56 ± 4	20
KS	29 ± 1	62 ± 1	10

Таблица 7

Значение радиусов инерции в зависимости от условия загрязнения территории

Области	R_2 (Å)	N_1/N_2	Pb, мас. %	Cr, мас. %	V, мас. %
KY	41 ± 5	140	0.001	0.004	0.065
LA	53 ± 1	130	<0.0005	0.02	0.02
KS	62 ± 1	10	<0.0005	0.004	0.008
ES	56 ± 4	20	<0.0005	0.004	0.007
PO	57 ± 2	170	0.00074	0.004	0.008

ВЫВОДЫ

1. Основной минеральной составляющей всех исследованных образцов зубной эмали Европейского лося является гидроксилапатит. В качестве примесных фаз наблюдали карбонат-кальцит и витлокит, причем отсутствие этих фаз наблюдалось преимущественно у образцов, взятых с условно чистой области ЛА. Фаз тяжелых металлов обнаружено не было, что предполагает изоморфное вхождение этих элементов в апатит зубной ткани.
2. Установлено, что апатит зубной эмали Европейского лося по минеральному составу и параметрам элементарной ячейки сходен с эмалью интактных зубов человека, где также основной минеральной составляющей является кальцийдефицитный карбонатапатит.
3. Сделано предположение, что при увеличении количества карбонат-иона в зубной эмали уменьшается содержание фазы кальцита, что приводит к увеличению значения парамет-

ров «с». Превышение значения параметра «а» эмали исследованных зубов по сравнению с таковыми значениями для стехиометрического гидроксилапатита свидетельствует о расположении карбонат-иона в каналах гидроксилапатита при замещении О-группы. Дефицит кальция в структуре гидроксилапатита также может быть причиной увеличения значения параметра «а».

4. Зубная ткань имеет пористую структуру. Установлен факт корреляции размеров пор зубной ткани и отношения их концентраций, выражающийся в преобладании мелких пор в образцах, взятых с более загрязненных областей (РО, КУ).

Авторы выражают благодарность Raimo Silvennoinen (University of Joensuu, Finland), Kaarlo Nygren (Game and Fisheries Research Institute, Finland) за предоставленные образцы, О. В. Франк-Каменецкой (СПбГУ) за обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кольцов А. Б., Франк-Каменецкая О. В., Зорина М. Л., Каминская Т. Н., Вернигора Н. Ю. Сложный изоморфизм в синтетических карбонатапатитах // ЗВМО. 2000. № 2. С. 109–117.
2. Кораго А. А. Введение в биоминералогии. СПб.: Недра, 1992. 28 с.
3. Луцкая И. К. Изменение структуры твердых тканей зуба и содержание в них свободной воды в возрастном аспекте // Стоматология. Киев, 1988. Вып. 23. С. 7–10.
4. Панова Т. Г., Иванова Т. И., Франк-Каменецкая О. В., Буллах А. Г., Чуканов Н. В. Апатит в костном детрите панцирных девонских рыб северо-запада русской платформы // ЗВМО. 2001. № 4. С. 97–107.
5. Elliott J. C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Elsevier. Amsterdam, 1994. 389 p.
6. Holcomb D. W., Young R. A. Thermal decomposition of human tooth enamel // Calcif. Tissue Int. 1980. V. 31. P. 189–201, 254–257.
7. Ivanova T. I., Frank-Kamenetskaya O. V., Kol'tsov A. V., Ugolkov V. L. Crystal Structure of calcium-deficient Carbonated Hydroxyapatite. Thermal Decomposition // J. of Solid State Chemistry. 2001. V. 160. P. 340–349.
8. Young R. A., Holcomb D. W. Variability of hydroxyapatite preparations // Calcif. Tissue Int. 1982. V. 34. Suppl. 2. P. 17–32.