

УДК 543.51: 549.8 + 56.016.3

На правах рукописи



КИСЕЛЕВА ДАРЬЯ ВЛАДИМИРОВНА

**ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ  
РЯДА ФОСФАТНЫХ И КАРБОНАТНЫХ БИОМИНЕРАЛЬНЫХ  
ОБРАЗОВАНИЙ**

Специальность 25.00.05 – «Минералогия, кристаллография»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Екатеринбург – 2007

Работа выполнена в Институте геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург).

Научный руководитель: Член – корреспондент РАН, доктор геолого-минералогических наук **С.Л.Вотьяков**

Научный консультант: Доктор химических наук, профессор **Пупышев А.А.** (УГТУ-УПИ, г. Екатеринбург)

Официальные оппоненты: Доктор геолого-минералогических наук **Г.А. Мизенс** (Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург)

Доктор химических наук, профессор **Быков В. Н.** (Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс)

Ведущая организация **Казанский государственный университет**

Защита диссертации состоится 13 ноября 2007 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 004.021.02 в Институте геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН по адресу: 620151, Россия, г. Екатеринбург, пер. Почтовый, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН и на сайте <http://www.igg.uran.ru>.

Автореферат разослан «    » октября 2007 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 004.021.02,

Кандидат геолого-минералогических наук



Чашухин И.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

В истории зарождения и развития жизни на Земле, в процессе эволюции геобиосферы мир минералов сыграл и играет в настоящее время важнейшую роль. Биоминералы формируются организмами в рамках двух основных процессов - «биостимулированного» и «биоконтролируемого» минералообразования: первый включает в себя нуклеацию и рост кристаллов во внеклеточном объеме в результате метаболизма клетки, в рамках второго возможен как вне-, так и меж- и внутриклеточный рост кристаллов под контролем клетки. Термин «биоминерал» означает не только схему его образования при участии живой клетки, но и его специфический состав – наличие минеральной и органической компоненты (многие биоминералы представляют собой агрегаты кристаллов, разделенных органической матрицей). Отличительная черта биоминералов - необычная морфология, микро- и наноразмеры кристаллов, низкая кристалличность, специфический элементный и изотопный состав. Живая клетка в процессе образования биоминерала способна накапливать и сохранять в его составе и свойствах информацию о геоэкологических и палеоклиматических условиях своего пребывания. Фундаментальная задача, лежащая на стыке наук о жизни и о Земле, - анализ влияния геоэкологических условий существования клетки (организма) как в современности, так и в древности на происходящие в нем процессы биоминералообразования, выяснение влияния внешних факторов, климата, пищевых цепочек, техногенного воздействия и др. на микроэлементный и изотопный состав, микроструктуру и свойства биоминеральных образований. Задача получения этой информации, так называемого «палеосредового сигнала», отражающего как тип организма, так и его отклик на окружающую среду, условия его функционирования, влияние техно- и антропогенных факторов, а также условия и длительность захоронения биогенных остатков, решается с использованием комплексного подхода к изучению физико-химических свойств, состава и структуры биоминерального вещества. Несмотря на большое число публикаций в этом направлении и сегодня остается актуальной задача разработки практических приемов и методик проведения пробоподготовки и анализа состава (структуры) разнообразных биоминералогических объектов.

### Цель и основные задачи работы.

Цель – выявление закономерностей изменения состава, структуры и свойств ряда фосфатных и карбонатных биоминеральных образований при вариациях условий их роста, длительности и условий захоронения (фоссилизации), приложение результатов к анализу эко-, геобиологических систем.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка схем пробоподготовки и аналитических физико-химических методик исследования фосфатных и карбонатных биоминеральных образований.
2. Анализ элементного и изотопного состава минералов, слагающих ископаемые строматолитовые постройки, их типизация на основе данных по релик-

товым сообществам современных цианобактериальных матов из термо-, гало- и алкалофильных сообществ гидротерм, соленых лагун и содовых озер.

3. Анализ состава и структуры минеральной компоненты пермских конодонтов и костных тканей ряда мелких млекопитающих (водяная полевка, лемминг и др.) зоогенных отложений Четвертичного периода; изучение влияния процесса фоссилизации в карстовых полостях.

4. Исследование состава и структуры зубных тканей современного человека при «дефектном» (патогенном) минералообразовании, обусловленном развитием ряда заболеваний или последствиями медикаментозного лечения.

### Основные положения, выносимые на защиту.

1. Для анализа интегральных (локальных) особенностей состава и структуры фосфатных и карбонатных биоминеральных образований разработаны схемы их пробоподготовки и методики проведения физико-химических исследований, основанные на использовании масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, рентгенофлюоресцентного анализа и микроанализа, атомно-эмиссионной спектрометрии, ИК-спектроскопии и атомно-силовой микроскопии, термического и структурного анализа; отработаны приемы обработки и интерпретации результатов комплексного материаловедческого исследования биоминералов.

2. На основе данных микроэлементного состава проведена типизация современных цианобактериальных матов - аналогов экосистем прошлого, существующих в экстремальных условиях; полученные результаты для термо-, гало- и алкалофильных сообществ гидротерм, соленых лагун и содовых озер использованы для сравнительного анализа ископаемых разновозрастных строматолитовых построек.

3. При фоссилизации состав и структура минеральной компоненты костных тканей ряда мелких млекопитающих зоогенных отложений карстовых полостей Четвертичного периода изменяется: происходит перераспределение макро- и микроэлементов, изменение содержания органической компоненты; полученные данные составляют основу для относительного сопоставления возрастов костных тканей, выявления пространственной и временной «смешанности» материала, сопоставления объектов по возрасту и условиям захоронения; микроэлементный состав пермских конодонтов характеризует состав окружающей воды (ее соленость).

4. Минеральная компонента зубных тканей современного человека при «дефектном» (патогенном) минералообразовании, обусловленном развитием заболеваний или последствиями медикаментозного лечения, отличается от таковой при «нормальном» (физиогенном) процессе: происходит изменение топологии и рельефа поверхности, степени кристалличности матрицы, перераспределение микро- и макроэлементов.

### Научная новизна.

1. Впервые для современных цианобактериальных матов, характеризующихся уникальными условиями существования, выделены три различных литолого-

геохимических типа («термо-, гало- и алкалофильный»); предпринята попытка классифицировать разновозрастные строматолитовые образцы в рамках схемы, основанной на сопоставлении с данными по современным цианобактериальным матам и ряду численных показателей – литолого-геохимических индикаторов.

2. Впервые для конодонтов ассельского и кунгурского ярусов, различающихся морфологическими особенностями строения, зафиксированы различия микроэлементного состава, отражающего состав окружающей среды; подтвержден предположение об условиях обитания животных - конодонтоносителей в хорошо аэрируемых приповерхностных слоях древнего моря.

3. Впервые проведены комплексные исследования состава и структуры ископаемых и современных костных тканей ряда млекопитающих (водяная полевка, лемминг) из ряда уральских известняковых карстовых полостей-пещер (от современных до ископаемых с возрастом сотни - первые тысячи лет); исследованы закономерности распределения микроэлементов и карбонатных структурных групп в процессе фоссилизации отложений зоогенной природы; предпринята попытка обосновать схему влияния фоссилизации на состав и свойства костных тканей.

4. Впервые проведены комплексные исследования состава и структуры зубных тканей пациентов уральского региона при «дефектном» (патогенном) минералобразовании, обусловленном развитием заболеваний (повышенной стираемости) или последствиями медикаментозного лечения (депульпирования); выявлены схемы вхождения структурных единиц; закономерности распределения микроэлементов по эмали и дентину; количественно оценена степень кристалличности (упорядоченности) структуры зубных тканей; экспериментально доказано, что состав и структура эмали здоровых зубов существенно отличается от таковых для депульпированных зубов и зубов с повышенной стираемостью.

#### **Практическая значимость.**

1. Разработанные автором методики пробоподготовки и проведения анализа биоминеральных объектов внедрены в работу лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН (Вотьяков, Киселева и др., 2006).

2. Результаты использованы в разработке подходов для диагностики и лечения ранних стадий заболевания - повышенной стираемости зубов, а также для обоснования выбора пломбирочных материалов при лечении депульпированных зубов и зубов с повышенной стираемостью: нанопополненных адгезивных систем и композиционных материалов ADPER Single bond 2 - Filtek Supreme XT//3M ESPE, Prime&Bond NT – EstetX Improved//Dentsply и др. (Мандра, ..., Киселева и др., 2006).

3. Работы по разработке комплексного материаловедческого подхода к исследованию состава и структуры биоминеральных образований выполнялись в рамках гранта Минобразования РНП.2.1.1.1840; результаты внедрены в процесс обучения студентов специальности «Физика и химия минералов» физического факультета Уральского государственного университета им. А.М. Горького (г.Екатеринбург), геологического факультета Южно-Уральского университета

(г.Миасс) и Новосибирского государственного университета; разработана лабораторная работа, написаны методические указания.

#### **Апробация работы.**

Материалы диссертационной работы докладывались на XVII Уральской конференции по спектроскопии (г. Новоуральск, 12 – 15 сентября 2005 г.), международной научной конференции «Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов» (г. Казань, республика Татарстан, 27-29 сентября 2005 г.), международном конгрессе по аналитическим наукам (International Congress on Analytical Sciences, ICAS-2006, г. Москва, 25-30 июня 2006 г.), седьмом Европейском совещании по химии окружающей среды (7 European Meeting on Environmental Chemistry – EMEC7, 6-9 декабря 2006 г., г. Брно, Чехия), международной научной конференции «Спектроскопия и кристаллохимия минералов» (г. Екатеринбург, 29 января - 3 февраля 2007 г.), XVI Международном совещании по кристаллохимии и рентгенографии минералов, (г. Миасс, 02-06 июля 2007 г.)

#### **Публикации.**

По теме диссертации опубликовано 27 работ: 8 статей, в том числе одна в реферируемом журнале, 19 тезисов докладов, список которых приведен в конце автореферата.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю член-корр. РАН С.Л. Вотьякову за предложенную тему исследований и помощь в работе над диссертацией. Автор признателен д.х.н., профессору Пупышеву А.А. (УГТУ-УПИ) за полезные консультации по проблемам аналитической химии. За предоставленные образцы автор признателен чл.-корр. РАН Смирнову Н.Г. (Институт экологии растений и животных УрО РАН, Екатеринбург), член-корр. РАН А.Ю. Розанову и д.г.-м.н. Г.Т. Ушатинской (Палеонологический институт РАН, Москва), д.г.-м.н. В.В. Черных и к.г.-м.н. Леоновой Л.В. (Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург), к.м.н. Г.М. Акмаловой и к.м.н. Ю.В. Мандра (Уральская государственная медицинская академия, Екатеринбург). Неоценимую помощь в проведении физико-химических исследований оказали сотрудники ИГГ УрО РАН к.г.-м.н. Шагалов Е.С., Чередниченко Н.В., Березикова О.А., Дерюгина Л.К. Хиллер В.В, Кобзева Е.С., Петрищева В.Г., к.г.-м.н. Гуляева Т.Я., Главатских С.П.; сотрудники ЦКП «Сканирующая зондовая микроскопия» (Уральский государственный университет, Екатеринбург) д.ф.-м.н., профессор Шур В.Я. и к.ф.-м.н. Шишкин Е.И; сотрудники Института минералогии УрО РАН (Миасс) к.г.-м.н. Еремышев В.Е., Садыков С.А.

*Работа выполнена в рамках программы № 18 фундаментальных исследований Президиума РАН «Происхождение и эволюция биосферы», программы Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине», программы Отделения наук о Земле «Экспериментальные исследования эндогенных процессов», гранта РФФИ 07-05-00097, гранта Президента РФ «Поддержка ведущих научных школ» НШ-4210.2006.5 и гранта Минобразования РНП.2.1.1.1840.*

### Структура и объем работы.

Диссертационная работа содержит введение, 5 глав, выводы и список цитируемой литературы, состоящий из 112 наименований. Работа изложена на 197 страницах печатного текста, включая 70 рисунков, 53 таблицы.

### Содержание работы.

Диссертационная работа состоит из следующих разделов:

- **введения**, где сформулированы цель и задачи, научная новизна, практическое значение работы и представлены основные положения, выносимые автором на защиту;

- **первой главы**, где проанализированы литературные данные по составу и структуре фосфатных и карбонатных биоминералов; обоснована актуальность постановки проблемы и выбор объектов исследования - ископаемых строматолитов, пермских конодонтов, костных и зубных тканей ряда млекопитающих Четвертичного периода, современных цианобактериальных матов, костных и зубных тканей ряда млекопитающих и человека; рассмотрены возможности приложения данных к исследованию эко-, геобиологических систем.

- **второй главы**, где описан комплексный материаловедческий подход к исследованию биоминеральных образований, выделены этапы проведения ИСП-МС анализа для исследования микроэлементного состава. Особое внимание уделено условиям проведения анализа растворов и твердого вещества, вопросам пробоподготовки и контролю качества выполняемых измерений; отдельный раздел посвящен разработке методики химического послойного растворения зубной эмали;

- **третьей главы**, посвященной исследованию особенностей микроэлементного состава, структуры и свойств современных цианобактериальных матов и строматолитовых построек, в которой предпринята попытка на основании предложенной типизации цианобактериальных матов классифицировать разновозрастные строматолитовые образцы в рамках формальной модельной схемы, основанной на ряде численных показателей – литолого-геохимических индикаторов;

- **четвертой главы**, посвященной исследованию особенностей микроэлементного состава, структуры и свойств биоминеральной компоненты современных и ископаемых костных и зубных тканей млекопитающих. Отдельные разделы посвящены исследованию влияния процесса фоссилизации на костные ткани; исследованию особенностей микроэлементного состава конодонтов из ультрамалых навесок.

- **пятой главы**, посвященной исследованию особенностей микроэлементного состава, структуры и свойств биоминеральной компоненты зубных тканей современного человека при дефектном минералообразовании, обусловленном различными нарушениями функционирования зуба (депульпированием и повышенной стираемостью).

Работа выполнена в Институте геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН, г.Екатеринбург.

Дальнейшее изложение материала диссертации дается согласно защищаемых положений.

**Первое защищаемое положение.** Для анализа интегральных (локальных) особенностей состава и структуры фосфатных и карбонатных биоминеральных образований разработаны схемы их пробоподготовки и методики проведения физико-химических исследований, основанные на масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, рентгенофлуоресцентном анализе и микроанализе, атомно-эмиссионной спектрометрии, ИК-спектроскопии и атомно-силовой микроскопии, термическом и структурном анализе; отработаны приемы обработки и интерпретации результатов комплексного материаловедческого исследования биоминералов.

**1. Схема реализованного комплексного материаловедческого подхода** представлена на рис. 1.



Рис 1. Схема исследования состава и структуры биоминеральных образований с помощью комплекса методов: масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС), электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), рентгеноструктурного анализа (РСА), термического анализа (ТА), инфракрасной спектроскопии (ИКС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ).

**2. Масс-спектрометрический микроэлементный анализ** состава биоминералов проведен на приборе ELAN 9000 в комплексе чистых помещений (КЧП) (Вотьяков, Киселева и др., 2006 а), который выполнен по принципу «комната в комнате» и имеет систему вентиляции и кондиционирования воздуха, систему электроснабжения и автоматики, систему газоснабжения и пожарной сигнализации. Реализованные в КЧП технические решения обеспечивают чистоту в помещении класса 7 и 8 ИСО. Используемые для пробоподготовки и проведения анализа реактивы квалификации ОСЧ дополнительно очищались методом «недокипящей» дистилляции в системе перегонки кислот BSB-939-IR (Berghof). Для проведения анализа использовалась ультрачистая вода с удельным сопротивлением 18,2 МОм·см, очищенная в системе Millipore. Для сверхчистых работ в лаборатории использовалась химическая посуда из полипропилена и политетрафторэтилена; кварцевая посуда применялась только для хранения, а стеклянная - для вспомогательных работ. Очистка посуды из полипропилена и политетрафторэтилена осуществлялась следующим образом: протиралась спиртом, затем помещалась в толстостенный кварцевый стакан и кипятилась в реактивах: в смеси HNO<sub>3</sub>:HCl (1:1), два раза в HNO<sub>3</sub> (1:1), три раза в HCl, три раза в дистиллированной воде, длительность кипячения составляла 15 мин.

**2.1 Разработаны методики пробоподготовки костных и зубных тканей для ИСП-МС анализа** (Вотьяков, Киселева и др., 2007), в том числе с использованием СВЧ - разложения. Впервые предложена и реализована схема пробоподготовки и анализа микронавесок (до 0.2 мг) кондонтов в смеси азотной кислоты и перекиси водорода; для исследования особенностей распределения микроэлементов разработана схема послойного растворения эмали, заключающаяся в последовательном стравливании эмали за определенный промежуток времени (3-5 минут) порциями кислоты (2 мл). Для зубных тканей предложена механико-химическая схема очистки; проведена оценка возможности использования различных реактивов (HNO<sub>3</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub> и смеси HNO<sub>3</sub>+HCl (5:1)) для растворения твердых тканей зуба; в качестве оптимального растворителя выбран HClO<sub>4</sub>.

**2.2 Проведение измерений на масс-спектрометре ELAN 9000.** Подготовленные для анализа растворы проб разбавлялись 1% - ным раствором азотной кислоты и переводились в полипропиленовые контейнеры. Для коррекции дрейфа чувствительности прибора в раствор вносился внутренний стандарт (индий). Для измерений использовался аргон чистоты 99.998%. Перед началом работы прибор проходил процедуру оптимизации для достижения максимальной чувствительности ионов M<sup>+</sup> и минимизации сигналов от M<sup>2+</sup>, MO<sup>+</sup> и фона в области m/z = 220. Типичные операционные условия масс-спектрометра ELAN 9000 при мультиэлементном анализе проб следующие: мощность радиочастотного генератора – 1300 Вт, материал конусов интерфейса – платина или никель. Для построения градуировочных зависимостей использованы мультиэлементные стандартные растворы.

**3. Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС)** использована для элементного анализа (Киселева и др., 2004). Изучены возможности фотоэлектронной регистрации при анализе состава минералов с дуговым возбуждением спектров на спектрометре ДФС-13; показано, что метрологические показатели методик анализа с фотоэлектронной регистрацией спектров не уступают показателям вариантов методик с фотографической регистрацией, а в ряде случаев и превосходят их; использование фотоэлектронной кассеты позволяет увеличить производительность анализа в 10 раз.

**4. Электронно-зондовый микроанализ** состава зубов и костных тканей проведен на электронно-зондовом микроанализаторе SX 100 (Самеса); готовились шашки с зафиксированными в эпоксидной смоле пришлифованными продольными сечениями зубов и костей с углеродным напылением; анализ выполнен при ускоряющем напряжении 15 кВ и силе тока 40 нА; в качестве стандартных образцов использовались природные минералы – фтор- и хлорapatит, доломит, альбит и ангидрит.

**5. Структурные исследования** выполнены с использованием рентгеноструктурного и термического анализа (ДРОН-3, Derivatograph Q-1500 D, Diamond-TG-DTA), ИК-спектроскопии и ИК-микроскопии (ИК-Фурье спектрометр Spectrum One и ИК - микроскоп Continuum).

**6. Исследования топологии поверхности** (Вотьяков, Мандра, Киселева и др., 2007) проведены методами сканирующей электронной микроскопии (элек-

тронный микроскоп SX 100) и атомно-силовой микроскопии (АС микроскоп Explorer™); изучались поверхности продольных сечений костных остатков и зубов толщиной 1-1,5 мм, подготовленные с использованием низкоскоростной бормашины и алмазного сепарационного диска; для шлифовки применялись гибкие абразивные диски.

**7. Исследования стабильных изотопов углерода и азота** проведены на масс-спектрометре Delta<sup>plus</sup> Advantage; реализована методика выделения коллагена из ископаемых и современных костных тканей.

**8. Оценка качества аналитических исследований** проведена в рамках международной программы тестирования геоаналитических лабораторий (Киселева и др., в печати). Результаты анализа оценивались с помощью Z'-критерия в виде:  $Z' = (X - X_a) / N_a$ , где X – результат анализа, X<sub>a</sub> – аттестованное содержание в исследуемом образце, N<sub>a</sub> – допустимая характеристика погрешности результата. Если Z' ≥ ±3, то в методике анализа существует неприемлемый источник погрешностей, и требуются дополнительные исследования; если ±2 < Z' < ±3 и лишь несколько результатов за пределами этой границы, то считают, что методика работает «правильно». Как видно из рис. 2, при определении большинства элементов и микроэлементов результаты рентгенофлуоресцентного и масс-спектрометрических методов являются удовлетворительными.

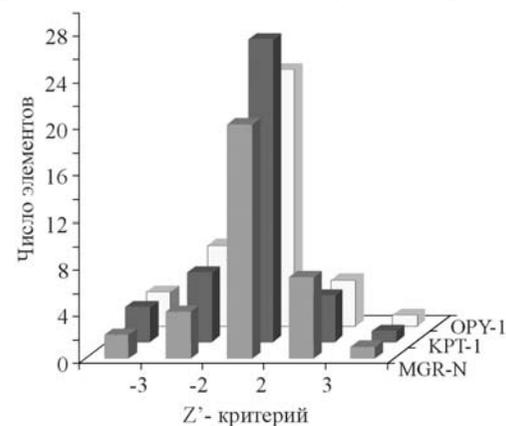


Рис.2. Общая оценка качества РФА и ИСП-МС анализа 53 элементов (петрогенных - Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe и примесных - Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, P3Э, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th и U) в лаборатории ИГГ УрО РАН по результатам исследования трех образцов программы GeoPT (MGR-N - габбро; KPT-1 - кварцевый диорит; OPY-1 - порода ультраосновного состава).

## 9. Выводы.

1. Для исследования фосфатных и карбонатных биоминеральных образований реализован комплексный материаловедческий подход, основанный на использовании ряда физико-химических методов анализа элементного и изотопного состава проб, их структуры и топологии поверхности.
2. Разработаны схемы пробоподготовки и методики проведения анализов биоминералов, направленные на снижение навески пробы, необходимой для выполнения анализа, на снижение уровня холостого опыта, на оптимизацию схем выполнения работ.

3. Выполнена оценка качества аналитических исследований в рамках программы круговых лабораторных испытаний GeoPT и аттестация методик анализа.
4. Отработаны приемы обработки и интерпретации аналитических данных.
5. В общей сложности выполнено более 350 различных анализов различных биоминеральных образований.

**Второе защищаемое положение.** На основе данных микроэлементного состава проведена типизация современных цианобактериальных матов - аналогов экосистем прошлого, существующих в экстремальных условиях; полученные результаты для термо-, гало- и алкалофильных сообществ гидротерм, соленых лагун и содовых озер использованы для сравнительного анализа ископаемых разновозрастных строматолитовых построек.

**1. Строматолиты** – окаменевшие продукты жизнедеятельности древних цианобактериальных сообществ, типичные представители класса биоминеральных образований. Хорошая сохранность цианобактериальных сообществ во время fossilization позволяет использовать их при палеореконструкциях геодинамических, климатических, окислительно-восстановительных обстановок. Изучение микрогеохимии и минералогии строматолитоподобных образований (Вотяков, Киселева и др., 2007), в особенности архейских биогермов, актуально в связи необходимостью реставрации ранних этапов развития Земли.

**2. Объекты исследования:** серия разновозрастных строматолитов: Карелия, возраст 2 млрд. лет (далее проба КАР); Монголия I и II, верхний венд и нижний кембрий (M I и M II); Австралия, нижний кембрий (А); Краснодарский край, неоген (КРАС); и серия современных цианобактериальных матов - реликтовых сообществ из кальдеры Узон (далее проба У), Камчатка; соленых озер - Сиваш (С) и Кояшское (К), Крым; содового озера Дабас-Аур (Д), Бурятия. Для детализации степени неоднородности свойств строматолитовых построек для каждой из них был исследован ряд визуально различных участков-зон (точки 1-3 на рис. 3а); к этим зонам привязаны все полученные данные (к сожалению, выделить материал из различных смежных слоев построек, соответствующих разным механизмам минералообразования, нам не удалось). Для современных цианобактериальных матов изучены интегрированные (усредненные) характеристики состава проб (в них выраженной внутренней структуры визуально не наблюдалось, рис. 3б).

**3. Физический состав** изученных образцов сложный: пробы – многофазны, в ископаемых строматолитовых постройках доминируют кальцит (доломит), в современных цианобактериальных матах кальцит составляет до 40%, фиксируется галит (до 20%) и гипс (до 15-20%); существенную роль играет органическое вещество.

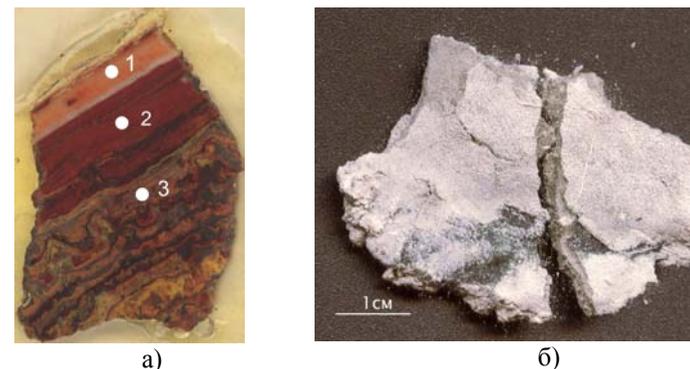


Рис. 3. Образец А строматолитовой постройки, Австралия, нижний кембрий (а), и образец Д цианобактериального мата, оз. Дабас-Аур, Бурятия (б).

**4. Химический состав (данные РФА и ИСП-МС анализа)** как ископаемых строматолитовых построек, так и современных цианобактериальных матов сложный, что отражает их многофазный минеральный состав и наличие рассеянного органического вещества. Пробы характеризуются значительной неоднородностью по содержанию основных породообразующих элементов. На рис. 4 приведены распределения РЗЭ в цианобактериальных матах и ископаемых биогермах. С использованием полученных данных по элементному составу проведены оценки значений различных литолого-геохимических индикаторов, фиксирующих особенности источников сноса и палеогеодинамической обстановки (LREE/HREE, (La/Yb)<sub>норм.</sub>, Eu/Eu\*), присутствие эксгалационных компонентов ((Fe+Mn)/Ti), палеосоленость (Sr/Ba) и окислительно-восстановительную обстановку придонных слоев воды (Mo/Mn, V/(V+Ni), V/Mn, Mo/Co, V/Co, U/Th, V/Cr, Ni/Co, U<sub>аутиген.</sub>, Ce/Ce\*) (табл.).

**4.1 Современные цианобактериальные маты** могут быть подразделены на три контрастных типа, характеризующихся различными содержаниями и формами распределений РЗЭ, редких и рассеянных элементов. Для образцов термофильного сообщества гидротерм характерно пологое распределение лантаноидов со значимым относительным обогащением легкими РЗЭ; максимальная величина индикатора присутствия в осадках эксгалационных компонентов; преимущественно пресноводный характер и окислительная обстановка осадконакопления. Для двух образцов галофильных сообществ соленых лагун наблюдается значительное сходство спектров РЗЭ (пологое распределение с положительной европиевой аномалией и относительно небольшим обогащением легкими РЗЭ); высокая степень солености бассейна; умеренно-бескислородные восстановительные условия накопления осадков. Для образцов алкалофильного сообщества содовых озер характерно повышенное содержание РЗЭ (0.2–0.3 PAAS), их пологое распределение с ярко выраженной европиевой аномалией и обогащением легкими лантаноидами; пресноводная обстановка и резко восстановительные бескислородные условия осадконакопления.

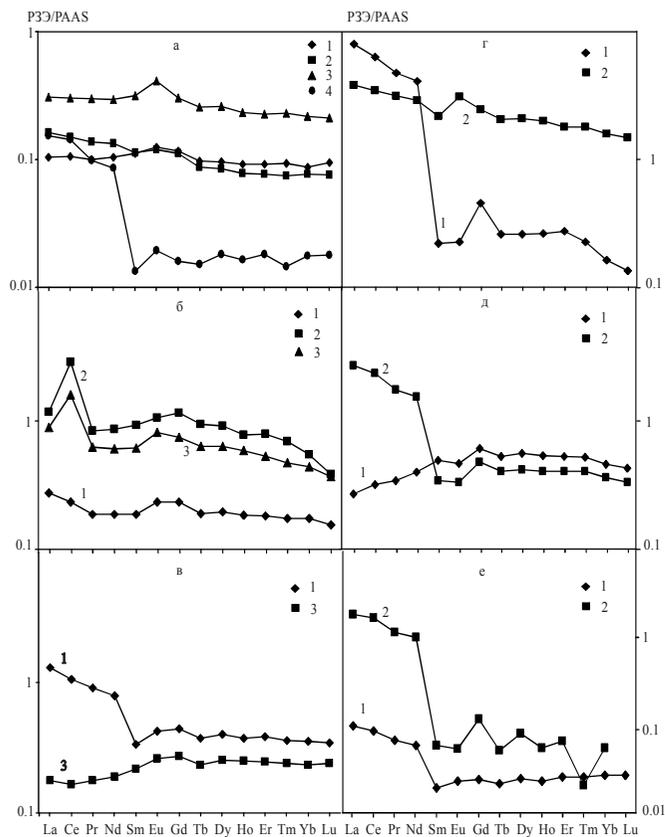


Рис. 4. Распределение РЗЭ в современных матах (а) и строматолитах (б-е): а – проба из оз. Кояшское (1), Сиваш (2), Дабас-Аур (3), кальдеры Узон (4); б – проба А; в – проба КРАС; г – проба М I; д – проба М II; е – проба КАР.

Точки 1-3 для строматолитов - визуально различные зоны опробования неоднородных проб. Здесь и далее на рисунках нормировка содержаний РЗЭ проведена на постаршейские австралийские сланцы (РААС).

#### 4.2 Ископаемые биогермы.

**Проба Австралия.** Материал из зоны 1 характеризуется спектром РЗЭ с относительно небольшим обогащением легкими лантаноидами и значением индикатора палеосолености, близким к наблюдаемому в цианобактериальных матах галофильного сообщества соленых лагун; в зонах 2-3 наблюдается более высокое содержание РЗЭ, характерное для алкалофильного типа, но с резко выраженной цериевой аномалией, обстановка накопления осадков близка к пресноводной. Для материала всех трех зон характерны бескислородные восстановительные условия и сероводородное заражение; в пробах из зон 2 и 3 содержатся продукты вулканических извержений.

**Проба Краснодар.** Распределение РЗЭ в материале из зоны 1 имеет вид, близкий к таковому у современных матов из термофильного сообщества, напротив у материала из зоны 2 – галофильный (!) тип распределения РЗЭ. По остальным индексам обе зоны проявляют сходство с галофильным типом: характерна высокая палеосоленость, умеренно бескислородные восстановительные условия и низкие индексы присутствия эксгалационных компонентов в осадках.

Таблица  
Значения геохимических индикаторов, рассчитанные для образцов строматолитов и цианобактериальных матов

Литолого-геохимический индикатор	Образец и точки опробования														
	К	У	Д	С	А			М I		М II		КАР		КРАС	
					1	2	3	1	2	1	2	1	2	1	2
LREE/HREE	10.12	69.49	11.28	15.85	10.95	20.32	18.02	192.2	15.78	5.82	47.69	30.71	184	24.51	6.61
(La/Yb) <sub>norm</sub>	1.21	8.70	1.42	2.12	1.56	2.11	2.02	49.18	2.43	0.59	7.24	3.73	34.1	3.66	0.75
Eu/Eu*	1.10	1.33	1.33	1.08	1.11	1.02	1.20	0.72	1.35	0.86	0.82	1.08	0.65	1.09	1.08
(Fe+Mn)/Ti	20	118	8	3	21	478	161	239	9	5	20	43	10	10	12
Sr/Ba	5.01	0.87	0.92	10.43	6.02	0.51	0.46	27.12	3.17	3.35	6.64	16.67	5.23	4.01	4.04
Mo/Mn	0.007	0.01	0.003	0.006	-	0.001	0.002	4·10 <sup>-5</sup>	0.001	4·10 <sup>-4</sup>	0.001	0.001	0.02	1·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-4</sup>
V/(V+Ni)	0.54	0.24	0.76	0.54	0.001	0.006	0.048	0.32	0.48	0.004	0.002	0.12	2·10 <sup>-4</sup>	0.42	0.30
V/Mn	0.05	0.0004	0.13	0.09	0.002	0.005	0.008	0.002	0.008	0.026	0.009	0.03	0.01	0.02	0.02
Mo/Co	0.71	0.40	0.13	0.36	-	1.026	2.119	-	0.014	0.049	0.029	0.01	0.26	0.01	0.03
V/Co	5.26	0.02	6.02	6.11	0.47	4.03	6.863	1.05	2.52	0.888	0.639	0.33	0.19	1.43	2.57
U/Th	0.39	2.07	1.34	0.83	1.25	9.72	4.163	0.9	0.53	0.062	0.065	1.94	1.03	0.25	0.33
V/Cr	1.58	0.59	1.81	1.55	-	-	-	0.98	0.95	0.183	0.697	0.19	0.14	0.92	0.31
Ni/Co	4.53	0.05	1.92	5.19	862.3	649.4	135.9	2.27	2.73	246.5	312	2.40	1298	1.99	6.13
U <sub>аутог.</sub> /ppm	0.06	0.16	3.26	0.52	0.54	4.57	6.61	0.07	0.31	-0.95	-0.60	0.22	0.18	-0.17	-0.01
Ce/Ce*	1.03	1.13	1.00	0.99	1.01	2.85	2.12	1.0	0.99	1.04	1.06	1.04	1.11	0.95	0.94
δ <sup>13</sup> C/ <sup>12</sup> C, ‰ PDB	-19.6	-15.6	-18.2	-16.0	-5.1	-7.0	-9.9	-4.5	-4.9	-5.9	-5.8	-3.6	-3.9	-5.2	-5.1

**Проба Монголия I.** Материал из зоны 1 имеет явно выраженный термофильный тип спектра РЗЭ – сильное обогащение легкими элементами, высокий индекс присутствия эксгалационных компонентов; для пробы из зоны 1 характерна окислительная обстановка с хорошей аэрацией бассейна; по индексу палеосолености материал из зоны близок к галофильному типу. Материал из зоны 2 характеризуется галофильным (!) типом распределения РЗЭ с пресноводными условиями и окислительной обстановкой с хорошей аэрацией.

**Проба Монголия II.** Материал из зоны 1 близок к галофильному типу распределения РЗЭ, с небольшим обогащением легкими РЗЭ, напротив распределение для пробы из зоны 2 – к термофильному (!) типу. Материал обеих зон соответствует высокой солености бассейна и имеет сниженные значения европиевых аномалий, сероводородное заражение и бескислородные восстановительные условия.

**Проба Карелия.** Материал из обеих изученных зон имеет спектры распределения РЗЭ, сходные с термофильным типом; зона 2 характеризуется пониженным значением европиевой аномалии. Для зоны 1 характерно наличие следов вулканической деятельности; по индексам палеосолености образцы приближаются к галофильному (!) типу. Зоне 1 соответствует окислительная, хорошо аэрируемая обстановка, в зоне 2 выявлено резкое сероводородное заражение.

**5. Изотопный состав углерода  $\delta^{13}C/^{12}C$**  (табл.) в современных цианобактериальных матах типичен для органического вещества, резко обедненного  $^{13}C$  ( $\delta^{13}C/^{12}C = -25 \pm 10\%$ ), причем явной связи с условиями их существования не прослеживается: в пробе из термофильного сообщества гидротерм  $\delta^{13}C/^{12}C = -15.5\%$ ; пробе из алкалофильного сообщества содовых озер  $\delta^{13}C/^{12}C = -18.2\%$ , а в пробах из галофильных сообществ соленых лагун  $\delta^{13}C/^{12}C = -19.6-16.0\%$ . Образец строматолитов КАР самый изотопно тяжелый («аномально» тяжелый):  $\delta^{13}C/^{12}C = 0.86-3.93\%$ ; отношения  $\delta^{13}C/^{12}C$  для образцов МI, МII, А и КРАС близки к исходному изотопному составу углерода глобального фона или «мантийного углерода» ( $\delta^{13}C/^{12}C = -6 \pm 1\%$ ). Для биогермов А и КАР наблюдается резкая неоднородность изотопного состава углерода по зонам опробования.

**6. Выводы.** На основе анализа полученных данных по микроэлементному составу предпринята попытка классифицировать образцы разновозрастных строматолитов в рамках схемы, основанной на сопоставлении с данными по современным цианобактериальным матам и ряду численных показателей – литолого-геохимических индикаторов. Показано, что в пределах одной пробы строматолита показатели, фиксирующие палеосоленость и окислительно-восстановительную обстановку, источники сноса, палеогеодинамическую обстановку, присутствие эксгалационных компонентов и особенности изотопного состава углерода могут весьма значимо варьировать.

**Третье защищаемое положение.** При фоссилизации состав и структура минеральной компоненты костных тканей ряда мелких млекопитающих зоогенных отложений карстовых полостей Четвертичного периода изменяется: происходит перераспределение макро- и микроэлементов, изменение содержания ор-

ганической компоненты; полученные данные составляют основу для относительного сопоставления возрастов костных тканей, выявления пространственной и временной «смешанности» материала, сопоставления объектов по возрасту и условиям захоронения; микроэлементный состав пермских конодонтов характеризует состав окружающей воды (ее соленость).

**1. Конодонты** – палеозойская группа морских организмов, относящаяся, по-видимому, к примитивным хордовым, полностью вымершая в начале ранней юры. Ископаемые остатки конодонтов представляют собой дискретные фосфатные зубоподобные образования (размером от 1 мм и менее), являющиеся, вероятно, частями ротового аппарата конодонтов и состоящие из разновидности фторкарбонатапатита (франколита или даллита). Эти фосфатные минералы – концентраторы редких и рассеянных элементов; их состав отражает экологические и климатические условия существования индивида. При исследовании микроэлементного состава конодонтов и его взаимосвязи с условиями среды в древних морях – соленостью, окислительно-восстановительными обстановками непревзойденным является метод ИСП-МС (в том числе и при лазерной абляции проб), тем не менее, при использовании абляции ввиду ограниченности выборки проб для исследования (минимальной представительности проб) открытыми остаются вопросы «палеоэкологической» представительности полученных данных.

**1.1 Объекты исследования:** конодонты *Streptognathodus cristellaris* Chern. et Reshetkova ассельского яруса (нижняя пермь), р. Усолка, Красноусольский р-н, Башкортостан и *Neostreptognathodus requiensis* Behnken кунгурского яруса, с. Мечетлино, р. Юрюзань, Башкортостан. В качестве контрольной группы выбраны ассельские конодонты, поскольку кунгурские образцы имеют некоторые морфологические особенности, заключающиеся в полной редукции передних зубцов карины: на их месте развивается площадка, полностью лишенная бугорков, но сохраняющая свое папиллярное строение.

**1.2 Микроэлементный состав (данные ИСП-МС растворов конодонтов)** (Вотяков, Киселева и др., 2007). При использовании для анализа выборок из 10, 25 и 35 образцов конодонтов установлено, что для получения достоверных результатов минимально достаточная навеска пробы составляет около 0.2 мг, что соответствует примерно десяти образцам конодонтов (рис.5а); в спектрах РЗЭ фиксируется характерное для конодонтов «колоколообразное» распределение, положительные европиевые (0.73 и 0.71) и отрицательные цериевые аномалии (0.91 и 0.83) для конодонтов кунгурского и ассельского яруса, соответственно (рис.5б). При сопоставлении по контрольной и «измененной» группам конодонтов ассельского и кунгурского ярусов отмечены значимые различия по элементам (Na, Mg, B, Li, Sr и Ba), «отвечающих» за соленость вод. Для выявления различий в солености палеобассейна рассчитаны значения геохимических индикаторов Sr/Ba, B/Ga, B/Ga/Rb, B/Li; для кунгурских конодонтов характерны повышенные значения геохимических индикаторов палеосолености, что можно связать с засолением вод в этот период.

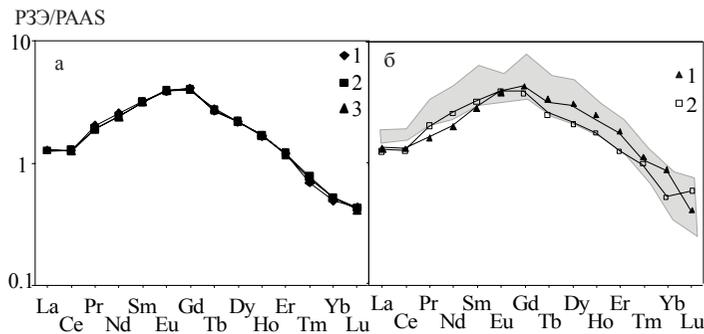


Рис. 5. Распределение РЗЭ в конодонтах ассельского яруса (а, 1 - навеска 0.2 мг, 10 штук, 2 - 1.1 мг, 25 штук, 3 - 2.2 мг, 35 штук) и в конодонтах кунгурского (б, 1) и ассельского (б, 2) ярусов. Серая область – данные по конодонтам силурийского и пермского периодов (Trotter, Eggins, 2006).

**1.3 Выводы.** Для конодонтов ассельского и кунгурского яруса пермского периода, различающихся морфологическими особенностями строения, фиксируются значимые различия их микроэлементного состава, в первую очередь элементов, характеризующих состав окружающей воды (ее соленость); на основании полученных отрицательных величин цериевых аномалий сделан вывод об условиях обитания животных-конодонтоносителей в хорошо аэрируемых приповерхностных слоях древнего моря, что не противоречит существующим, но подтвержденным лишь косвенно, представлениям о нектонно-планктонном образе жизни этих животных.

**2. Костные ткани** претерпевают сложный ряд диагенетических процессов *post mortem*, и хотя эти изменения снижают «ценность» костей как показателя экологических условий, физиологии и диеты ископаемых животных, микроэлементный состав древних костей может служить источником ценной информации о палеосреде. На сегодня представляется очевидным, что использование микроэлементного состава ископаемых костных тканей в биоархеологических приложениях (при анализе палеодиет, урановой биохронологии, палеооксисбарометрических реконструкциях и др.) должно проводиться с учетом влияния процесса фоссиллизации; актуальными остаются задачи изучения и разработки практических приемов исследования костных тканей и их изменения в процессе фоссиллизации. В последние годы значительно возросла роль антропогенного влияния, существенно изменяющего процесс фоссиллизации в «естественных» условиях; однако в настоящее время влияние техногенных факторов на диагенетические процессы *post mortem* в костных тканях практически не исследованы.

**2.1 Объекты исследования** - материал из пещер уральского региона: серия костных остатков (челюстей) водяных полевок (*Arvicola terrestris*) с разных глубин залегания (0–11 см) и возраста захоронений (от современных до ископаемых с возрастом сотен - первой тысячи лет) из пещеры Кыбла и Навеса Старик, Печеро-Илычский заповедник, Северный Урал; серия костных остатков с разных глубин залегания (30–75 см) из пещеры «Жилище сокола» (возраст более 30 тысяч лет), р. Каква, п. Воронцовка, г. Карпинск, а также из Махневской ле-

дяной пещеры (36–41 тысяча лет) и пещеры Скородум (сотни тысяч лет). В качестве модельного примера для изучения техногенного влияния на процессы фоссиллизации исследована кость свиньи (*Sus scrofa domestica*) из русла временного водного потока, район медеплавильного завода, г. Карабаш, Челябинская область, современное захоронение.

**2.2 Фазовый состав и термические свойства.** По минеральному составу все образцы ископаемых костей - плохо окристаллизованные апатиты; в некоторых встречается примесь гетита и кальцита. Термический анализ костных тканей с различными уровнями фоссиллизации свидетельствует о наличии трех температурных диапазонов, соответствующих потере адсорбционной воды (50–220°C); деструкции компонентов органической составляющей (220–600°C); структурно-химическим превращениям минеральной компоненты (600–1000°C). Установлено, что потери массы образцов в диапазоне 220–600°C существенно различны в зависимости от возраста кости: величина потерь возрастает с ростом возраста для костей из рыхлых почвенных отложений и уменьшается для аллювиальных (рис. 6).

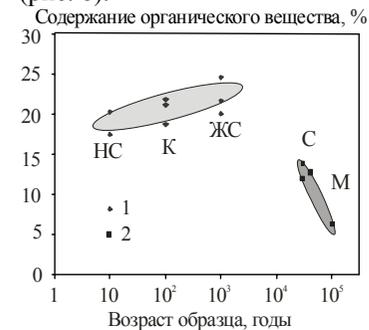


Рис. 6. Вариации содержания органического вещества в костях *Arvicola terrestris* из рыхлых почвенных (1) и аллювиальных (2) отложений из пещеры Кыбла (К), Навеса Старик (НС), Жилище Сокола (ЖС), Скородум (С) и Махневской ледяной (М) в зависимости от их возраста.

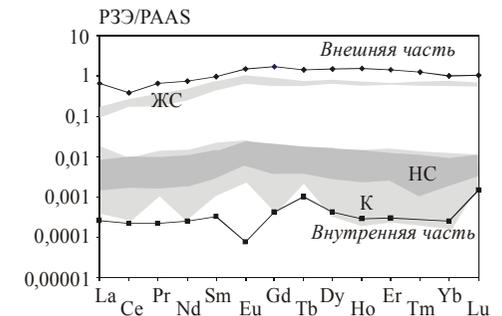


Рис. 7. Распределение РЗЭ в костях *Arvicola terrestris* из пещеры Кыбла (К), Навеса Старик (НС), Жилище Сокола (ЖС) в сопоставлении с костью *Sus scrofa domestica* из г. Карабаш (внешний и внутренний слой).

**2.3. 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. 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.

Изученные образцы характеризуются разнообразными спектрами распределения РЗЭ: для образцов из пещеры Кыбла характерно пологое распределение; для образцов из Навеса Старик характерно «колоколообразное» распределение с относительным обогащением тяжелыми РЗЭ и ярко выраженной положительной европиевой аномалией (рис. 7). Для образцов из пещеры «Жилище сокола» за-

фиксированы пологие спектры РЗЭ с значительным обеднением легкими РЗЭ и самые высокие их содержания (более 0,1РААС). 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. Кость свиньи (современное захоронение), подвергшаяся агрессивному техногенному воздействию, характеризуется ярко выраженным зональным строением: наружный, наиболее измененный слой толщиной порядка 1,5 мм имеет характерную бирюзово-зеленую окраску, внутренний слой сохраняет свою белую окраску. Для наружного слоя характерны высокие содержания элементов Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Y и РЗЭ, Cd, Pb, Bi, Th и U; микроэлементный состав внутренней неизменной части не отличается от типичного для костных тканей, в нем достаточно низкие содержания РЗЭ (рис. 7). Несмотря на сравнительно непродолжительное время фоссилизации кости (годы - первые десятилетия), содержание РЗЭ во внешнем слое максимально (рис. 7) и сопоставимо с образцами из пещеры Жилище Сокола, имеющими возраст более 30 тысяч лет (!).

**2.4 Выводы.** Содержание органической компоненты и спектры редкоземельных элементов, накопленных в ископаемых костных тканях (адсорбированных или замещающих катионы кальция в структуре гидроксиапатита), - чувствительный индикатор условий фоссилизации костей, на основании которого можно проводить сопоставления объектов по возрасту и условиям захоронения, выявлять пространственную и временную смешанность материала. Показано, что роль антропогенного фактора на спектры РЗЭ при фоссилизации достаточно значима: модельное экстремальное техногенное воздействие выбросов медеплавильного производства существенно изменяет («ускоряет») процесс фоссилизации по сравнению с естественными условиями.

**Четвертое защищаемое положение.** Минеральная компонента зубных тканей современного человека при «дефектном» (патогенном) минералообразовании, обусловленном развитием заболеваний или последствиями медикаментозного лечения, отличается от таковой при «нормальном» (физиогенном) процессе: происходит изменение топологии и рельефа поверхности, степени кристалличности матрицы, перераспределение микро- и макроэлементов.

**1. Морфологические особенности строения и микроэлементный состав твердых тканей зубов** при «нормальном» (физиогенном) процессе минералообразования, его отличия от такового при «дефектном» (патогенном) процессе, обусловленном развитием заболеваний (в частности, при повышенной стираемости) или последствиями медикаментозного лечения зуба (в частности, депульпирования – удаления пульпы), составляют основу для отработки методик использования современных схем стоматологического лечения и использования новых пломбирочных материалов. Микростроение минеральной компоненты твердых тканей зуба и их состав влияет как на силу сцепления пломбирочного материала и зуба, так и на биохимические процессы в зубных тканях - в эмали и дентине. При этом де- и реминерализация тканей зуба, наблюдающиеся после

наложения стеклоиономерного цемента (композиционного материала), существенно сказываются на долговечности пломбы, хорошей маргинальной адаптации, соответствии реставрационной работы клиническим и эстетическим критериям. Актуальной представляется интегральная оценка морфологических особенностей строения и микроэлементного состава твердых тканей зубов при повышенной стираемости и при депульпировании.

**2. Объекты исследования:** в качестве модельной системы «дефектного» (патогенного) минералообразования, обусловленного развитием заболевания (повышенной стираемости) и последствиями медикаментозного лечения (депульпирования), исследованы две серии зубов (17 резцов и 10 первых моляров, соответственно) пациентов обоего пола различных возрастных групп, проживающих в уральском регионе и имеющих различный уровень гигиены и резистентности к кариесу. Контрольную группу составили образцы «интактных» (здоровых) зубов, удаленных по ортопедическим и ортодонтическим показаниям.

**3. Микроструктура поверхности эмали и дентина (данные АСМ)** (Вотьяков, Киселева и др., 2006б), интактного зуба и зуба, затронутого патологическими процессами – повышенной стираемостью эмали и склерозированием дентина, приведена на рис. 8,9. В интактном зубе диаметр дентиновых трубочек составляет от 0,5-1 до 2-2,5 мкм, ширина межканальцевой зоны – от 4 до 8 мкм; поверхность дентина имеет неровные очертания вследствие выпуклостей и кратерообразных впадин. Максимальный диаметр и количество трубочек – в околопульпарном дентине, минимальные значения – в поверхностных слоях дентина. В промежуточном слое плащевого дентина диаметр трубочек шире, чем в поверхностной зоне, но их количество меньше, чем в глубоком дентине. В зубе с повышенной стираемостью диаметр трубочек и их количество меньше как в поверхностном (в 3,8 раза), так и в среднем слое (в 2,2 раза) дентина; нечетко выражена ориентация трубочек, поверхность имеет уплощенный сглаженный рельеф. В более глубоких слоях патологические изменения менее выражены. Строение дентина напоминает интактный, однако, просвет дентинных трубочек все же несколько меньше (до 0,5 мкм). Таким образом, топология и рельеф поверхности интактных и больных зубов, имеющих проявления повышенной стираемости, существенно различны.

**4. Фазовый состав и термические свойства.** По данным рентгеноструктурного анализа эмаль и дентин депульпированных зубов и зубов с повышенной стираемостью сложены низкокristаллическим гидроксиапатитом; отличий от твердых тканей интактных зубов не обнаружено. По данным термического анализа показано, что эмаль интактных зубов характеризуется более высокими содержаниями адсорбционной воды (потери масс в диапазоне 30-250°C) и органической составляющей (диапазон 250-430°C) по сравнению с депульпированными аналогами; склерозированные зубы содержат большее количество органической компоненты; дентин склерозированного зуба имеет более высокое содержание органических веществ, чем эмаль, но практически такое же содержание адсорбционной воды.

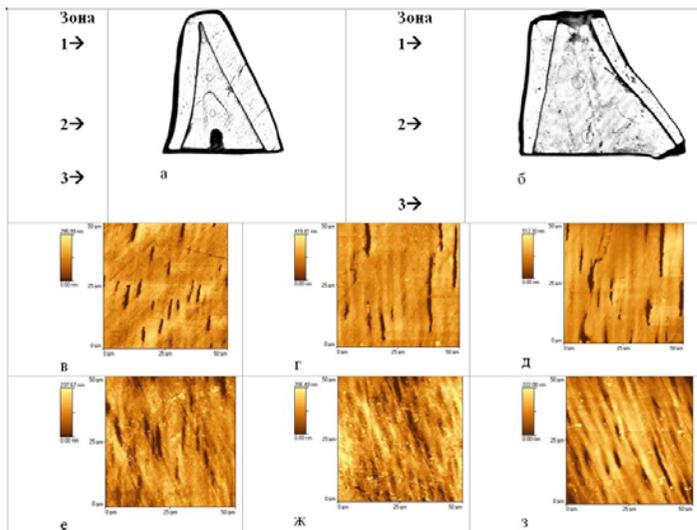


Рис. 8. Топография поверхности, полученная на оптическом (а, б) и атомном силовом микроскопе (в-з) для дентина интактного реза (а, в-д, зоны 1-3, соответственно) и реза с проявлениями стираемости (б, е-з, зоны 1-3, соответственно).

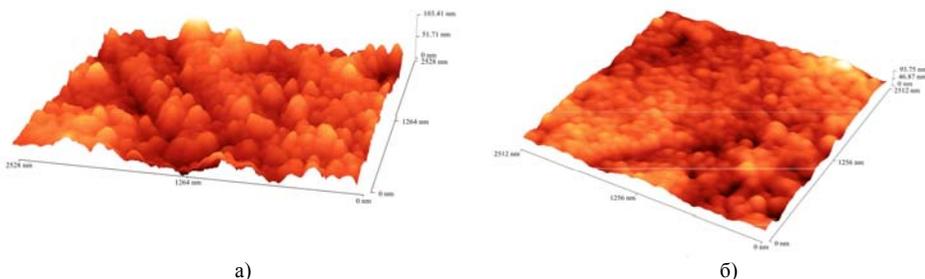


Рис. 9. Объемное изображение поверхности, полученное на АС микроскопе для двух зубов - интактного реза (а, зона 3) и реза с проявлениями стираемости (в, зона 3).

### 5. Структура эмали (данные ИК-спектроскопии и ИК-микроскопии).

Для оценки кристалличности гидроксиапатита зубной эмали и дентина рассчитан численный параметр инфракрасного расщепления (далее К) пика антисимметричного деформационного колебания  $\nu_4$  связи О-Р-О, определенный как отношение суммы интенсивностей пиков к интенсивности «впадины» между ними  $K = (I(564 \text{ см}^{-1}) + I(604 \text{ см}^{-1})) / I(584 \text{ см}^{-1})$ . Для исследования влияния высокотемпературной обработки на кристалличность гидроксиапатита зубных тканей изучено поведение параметра К при отжиге до 1000°C. Для эмали депульпированных зубов характерно увеличение кристалличности (параметра К) после термической обработки; для эмали интактных и склерозированных зубов наблюдается даже ее некоторое уменьшение.

Для количественного сопоставления спектров в области 1350-1800  $\text{см}^{-1}$ , характеризующей поглощение связи О-С-О в карбонат-ионах, замещающих в структуре гидроксиапатита эмали и дентина ионы  $\text{OH}^-$  (замещение А-типа) и  $\text{PO}_4^{3-}$  (замещение В-типа), и динамики их изменения при отжиге было проведено

разложение профиля суммарного поглощения в этой области на 6 элементарных компонент лоренцевой формы (рис. 10). Для оценки изменения содержания карбонат-ионов в эмали до и после термической обработки использовались отношения интегральных интенсивностей карбонат-ионов А и В-типов ( $A/B = I(\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^-) / I(\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-})$ ). Интегральные интенсивности каждого типа карбонат-ионов рассчитывались путем суммирования площадей соответствующих пиков.

Для эмали интактных и склерозированных зубов при термической обработке отношение А/В уменьшается (рис. 11); для депульпированных зубов отношение А/В достаточно значительно увеличивается. Рост отношения А/В при высокотемпературном отжиге свидетельствует о существенном выносе  $\text{CO}_3^{2-}$  группировок, замещающих фосфат-ионы, вследствие пониженной кристалличности минеральной составляющей эмали в депульпированных зубах и (или) привносе  $\text{CO}_3^{2-}$  группировок, замещающих гидроксил-ионы.

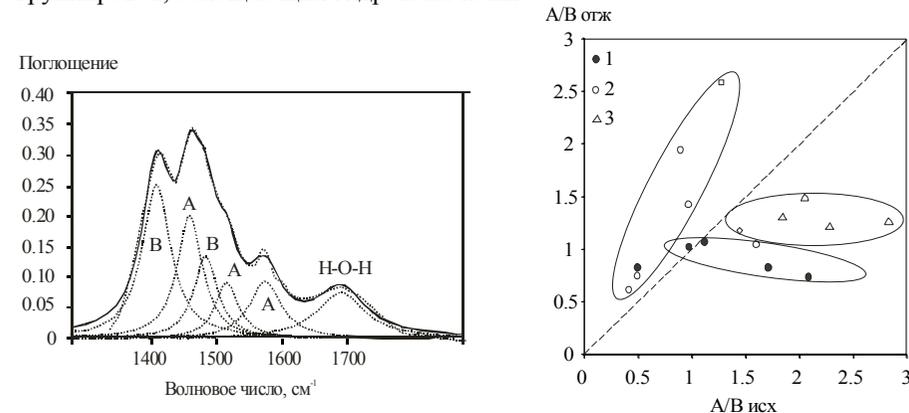


Рис. 10. Разложение ИК-спектра интактного зуба в области колебаний О-С-О связи на элементарные компоненты лоренцевой формы. А, В – карбонат-ионы А- и В-типов, соответственно.

Рис. 11. Отношения интегральных интенсивностей полос ИК-поглощения карбонат-ионов А- и В-типов в зубной эмали до и после отжига при 1000 °С. 1, 2 - интактные и депульпированные зубы, 3 - зубы с повышенной стираемостью.

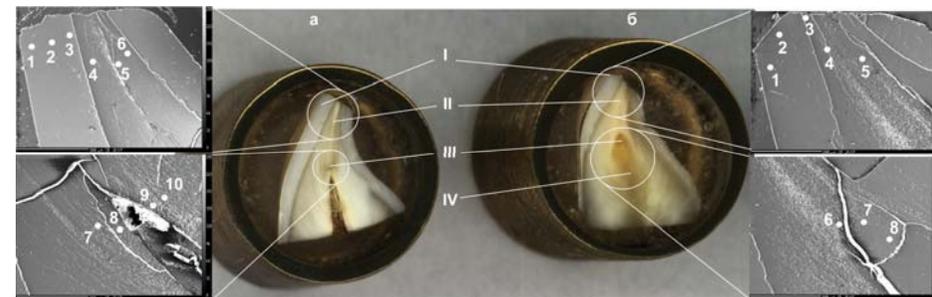


Рис. 12. Точки опробования твердых тканей интактного зуба (а) и зуба с проявлениями стираемости (б) и микрофотографии отдельных зон зубов, полученные в режиме микроскопии вторичных электронов на микроанализаторе SX 100. I – эмаль, II – поверхностный (пلاщевой) дентин, III – глубокий (околопульпарный) дентин, IV – склерозированный дентин.

ИК-микроскопия выполнена по профилям от поверхностных слоев эмали к центру через дентин-эмалевую границу (рис. 12). С использованием разложения сложной огибающей спектра на элементарные составляющие в области колебаний  $PO_4^{3-}$ -иона оценена степень искажения симметрии  $PO_4^{3-}$ -тетраэдра вследствие влияния изоморфных замещений в анионной и катионной части гидроксипатита нормальной и дефектной эмали и дентина.

**6. Состав эмали и дентина (данные ЭЗМА и ИСП-МС).** ЭЗМА выполнен по профилям от поверхностных слоев эмали к центру через дентин-эмалевую границу (см. рис. 12). Установлено, что кальций, фосфор и натрий распределены по эмали и дентину интактных и склерозированных зубов достаточно равномерно, с уменьшением их концентрации при переходе через дентин-эмалевую границу (Ca - с 39 до 34-35%, P - с 18,7 до 16-17%); различия между содержаниями натрия, кальция, фосфора и молярными отношениями Ca/P в интактном зубе и зубе с повышенной стираемостью незначимы. Концентрация магния в эмали равномерно возрастает в направлении дентин-эмалевой границы и в дентине увеличивается почти в 3 раза; различия в содержании магния в интактном зубе и зубе с повышенной стираемостью также практически незначимы. Содержание хлора уменьшается в направлении от внешнего края эмали через дентин-эмалевую границу к плащевому дентину; в околопульпарном дентине его среднее содержание увеличивается до 0,14%, а для точек, прилежащих к пульпарному каналу, характерно самое низкое содержание хлора – 0,05%; для эмали зуба с повышенной стираемостью характерно несколько более высокое содержание хлора. Внешние слои эмали заметно обеднены серой по сравнению с дентином, где величина ее концентрации возрастает примерно в 6 раз. Содержание фтора резко увеличивается в околопульпарном дентине; эмаль зуба с повышенной стираемостью сильно обеднена фтором, так же как и дентин. Для склерозированного дентина характерно пониженное содержание кальция и фосфора (32,85 и 15,71% соответственно), магния (1,15%) и пониженное содержание хлора (0,04%). Таким образом, можно констатировать, что в зубе с повышенной стираемостью изменения происходят преимущественно в анионном составе эмали и дентина – в содержании фторид- и хлорид-ионов, причем эмаль в пораженном зубе сильно обеднена фтором и обогащена хлором

ИСП-МС анализ микроэлементов выполнен для проб эмали интактных и депульпированных зубов в исходном состоянии и после отжига при 1000°C. Установлено, что различия между содержаниями Rb, Co, Cu, Ti, Ni, Ba и Sr в эмали интактных и депульпированных зубах после термической обработки незначимы, т.е. при отжиге эти микроэлементы частично «теряются» (выжигаются). По-видимому, они находятся в эмали на границе минерал-органическая составляющая в форме металл-органических соединений или собственных микро- и наночастиц. Содержания элементов Mn, Fe, Cu, Zn, Pb при термической обработке увеличиваются, что и должно происходить при их вхождении в структуру фосфатных минералов. По-видимому, эти элементы достаточно прочно встраиваются в структуру карбонат-гидроксипатита и не выходят из нее даже при температурной обработке при 1000°C. Для Pb, Mn, Zn, Fe выявлены следующие закономер-

ности поведения: для интактных зубов выделяется две генеральные совокупности, находящиеся в оппозиции друг к другу; в пределах каждой из них можно выделить следующие ассоциации: 1) ассоциация цинка с железом, марганцем и свинцом, 2) ассоциация марганца с железом и свинцом, 3) ассоциация железа со свинцом. Для депульпированных зубов можно выделить следующие ассоциации: 1) ассоциация марганец-железо, 2) ассоциация свинец-цинк, 3) ассоциация марганец-цинк, свинец, 4) ассоциация железо-цинк, свинец.

При изучении динамики кислотного растворения зубной эмали с повышенной стираемостью в серии зубов, расположенных в порядке убывания их сохранности наблюдалось монотонное увеличение скорости растворения глубинных слоёв эмали от 73 до 80 и 186 мкм/мин, что свидетельствует о понижении резистентности к химическому воздействию эмали зубов с повышенной стираемостью.

Методом ИСП-МС исследовалось распределение ряда микроэлементов (Mn, Pb, Sr, Cd, Ba, Se и др.) в слоях эмали и дентина интактных и склерозированных зубов; в последних содержание большинства элементов понижено по сравнению с таковым в эмали здоровых зубов. Достаточно специфично и распределение микроэлементов по слоям эмали, в частности, Sr и Ba распределены в эмали интактных и склерозированных зубов достаточно равномерно, а для других (Cu, Se, Zn, Mn, Pb, Cd) проявляется относительное обогащение одних зон (слоев) эмали по сравнению с другими. Внешние слои как интактных, так и склерозированных зубов характеризуются повышенным содержанием Zn (88–187 ppm) и Sr (37–80 ppm), содержание Cu, Se, Zn, Mn, Pb, Ba варьирует в пределах 0.1–1 ppm как для интактной, так и для склерозированной эмали.

**7. Выводы.** При «дефектном» (патогенном) минералообразовании, обусловленном развитием заболеваний (повышенной стираемостью) или последствиями медикаментозного лечения (депульпированием) состав и структура эмали существенно отличается от таковых для интактных (здоровых) зубов. Результаты использованы в разработке подходов для диагностики и лечения ранних стадий заболевания - повышенной стираемости зубов, а также для обоснования выбора пломбировочных материалов при лечении депульпированных зубов и зубов с повышенной стираемостью: наноуполненных адгезивных систем и композиционных материалов ADPER Single bond 2 - Filtek Supreme XT//3M ESPE, Prime&Bond NT – EstetX Improved//Dentsply и др..

## Заключение

1. Для исследования фосфатных и карбонатных биоминеральных образований реализован комплексный материаловедческий подход, основанный на использовании ряда физико-химических методов анализа элементного и изотопного состава проб, их структуры и топологии поверхности; разработаны методики пробоподготовки и приемы обработки полученных результатов.

2. Для современных цианобактериальных матов выделены три различных литолого-геохимических типа - «термо-, гало- и алкалофильный», соответственно; проведен анализ и предпринята попытка классифицировать разновозра-

стные строматолитовые образцы в рамках модельной схемы, основанной на сопоставлении с данными по современным цианобактериальным матам и ряду численных показателей – литолого-геохимических индикаторов.

3. Для конодонтов ассельского и кунгурского ярусов (Южный Урал), различающихся морфологическими особенностями строения, зафиксированы значимые различия их микроэлементного состава, характеризующего состав окружающей среды, а также подтвержден вывод об условиях обитания животных - конодонтоносителей в хорошо аэрируемых приповерхностных слоях древнего моря.

4. Впервые проведены комплексные исследования состава и структуры ископаемых и современных костных тканей ряда мелких млекопитающих при фоссилизации в зоогенных отложениях карстовых полостей Урала; исследованы закономерности распределения микроэлементов и структурных групп в процессе фоссилизации.

5. Впервые проведены комплексные исследования состава и структуры зубных тканей пациентов Уральского региона при «дефектном» (патогенном) минералообразовании, обусловленном развитием заболеваний (повышенной стираемости) или последствиями лечения (депульпирования); выявлены схемы вхождения структурных единиц, закономерности распределения микроэлементов по эмали и дентину, количественно оценена степень кристалличности (упорядоченности) структуры зубных тканей; показано, что состав и структура эмали здоровых зубов существенно отличается от таковых для депульпированных и склерозированных аналогов.

#### Основные публикации по теме диссертации

1. Вотяков С.Л., Киселева Д.В., Розанов А.Ю., Чередниченко Н.В., Ушатинская Г.Т. Мультиэлементный масс-спектрометрический микроанализ в исследованиях биоминеральных образований // Литосфера. 2007. №1. С.123-137.
2. Киселева Д. В., Любимцева Ю. П., Горбунова Н. П., Неустроева И. И., Пупышев А. А. Применение фотоэлектронной кассеты для регистрации атомно-эмиссионных спектров горных пород // Аналитика и контроль. 2004. №3. Т. 8, С.288-291.
3. Киселева Д.В., Дерюгина Л.К., Горбунова Н.П., Хиллер В.В. Межлабораторный контроль качества анализа в рамках программы тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT // Ежегодник-2006 - Институт геологии и геохимии им. Акад. А. Н. Заварицкого: Информационный сборник научных трудов. *в печати*
4. Вотяков С.Л., Киселева Д.В., Щапова Ю.В., Поротников А.В., Чередниченко Н.В., Мандра Ю.В. Особенности микроэлементного состава и структуры биоминеральной компоненты зубной ткани человека // Ежегодник-2004 - Институт геологии и геохимии им. Акад. А. Н. Заварицкого: Информационный сборник научных трудов. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2005. С. 381-394.
5. Мандра Ю.В., Ронь Г.И., Вотяков С.Л., Биленко Ю.В., Набиев И.Р., Киселева Д.В., Щапова Ю.В., Поротников А.В., Чередниченко Н.В. Определение

микроэлементного состава твердых тканей зуба // Сборник НОМУС Уральской государственной медицинской академии. Екатеринбург, 2005. С.285-286.

6. Вотяков С.Л., Д.В. Киселева, Г.И. Ронь, Г.М. Акмалова, Е.С. Шагалов, В.Г. Петрищева. Особенности микроструктуры и состава эмали депульпированных зубов человека // Ежегодник-2005 - Институт геологии и геохимии им. Акад. А. Н. Заварицкого: Информационный сборник научных трудов. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2006. С. 246-256.
7. Вотяков С.Л., Ронь Г.И., Мандра Ю.В., Шишкин Е.И., Шур В.Я., Киселева Д.В. Морфологические особенности строения твердых тканей зуба человека при повышенной стираемости по данным атомной силовой микроскопии // Ежегодник-2005 - Институт геологии и геохимии им. Акад. А. Н. Заварицкого: Информационный сборник научных трудов. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2006 б. С. 256-259.
8. Вотяков С.Л., Киселева Д.В., Шагалов Е.С., Чередниченко Н.В., Дерюгина Л.К., Денисов С.А., Чемпалов А.П., Узких С.Э., Орехов А.А. Мультиэлементный анализ геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на ELAN 9000 // Ежегодник-2005 - Институт геологии и геохимии им. Акад. А. Н. Заварицкого: Информационный сборник научных трудов. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2006. С. 425-430.
9. Votyakov S.L., Kiseleva D.V., Cherednichenko N.V., Derugina L.K., Mandra Yu.V., Pupyshev A. A. ICP-MS determination of microelement composition of human tooth tissue biomineral phase // International Congress on Analytical Sciences (ICAS-2006). Book of Abstracts. Москва, 2006. V.2. P.472.
10. Votyakov S.L., Kiseleva D.V., Shagalov E.S., Ron G.I., Akmalova G.M. Characteristic features of microelement composition of devital human tooth enamel // International Congress on Analytical Sciences (ICAS-2006). Book of Abstracts. Москва, 2006. V.2. P.488.
11. Votyakov S.L., Kiseleva D.V., Shagalov E.S., Ron G.I., Akmalova G.M. Characteristic features of microstructure and composition of devital human tooth enamel (ThermoAnalysis and IR-spectroscopy study) // International Congress on Analytical Sciences (ICAS-2006). Book of Abstracts. Москва, 2006. V.2. P.527.
12. Kiseleva D.V., Votyakov S.L., Cherednichenko N.V., Mandra Yu.V., Pupyshev A. A. Characteristic features of human tooth tissue microelement composition // 17<sup>th</sup> International Mass Spectrometry Conference. Прага, Чехия, 2006. <http://abstracts.imsc2006.org/abstract.php?ID=137>
13. Kiseleva D.V., Votyakov S.L., Cherednichenko N.V., Derugina L.K., Mandra Yu.V. ICP-MS determination of microelement composition of human tooth tissue biomineral phase // 7 European Meeting on Environmental Chemistry – EMEC7. The book of abstracts. Брно, Чехия, 2006. С.53.
14. Киселева Д. В., Вотяков С. Л., Чередниченко Н. В., Мандра Ю. В., Пупышев А. А. Особенности микроэлементного состава биоминеральной компоненты зубной ткани человека по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // XVII Уральская конференция по спектроскопии. Тезисы докладов. Новоуральск, 2005. С. 106-108.

15. Киселева Д. В., Вотяков С. Л., Чередниченко Н. В., Мандра Ю. В., Пупышев А. А. Особенности микроэлементного состава биоминеральной компоненты зубной ткани человека по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // «Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов». Материалы международной научной конференции. Казань, республика Татарстан, 2005. С.101-103.
16. Мандра Ю.В., Ронь Г.И., Вотяков С.Л., Шур В.Я., Киселева Д.В., Чередниченко Н.В., Шишкин Е.И. Морфоструктурные изменения состава и свойств поверхности твердых тканей зубов при повышенной стираемости // «Образование и наука на стоматологических факультетах ВУЗов России. Новые технологии в стоматологии». Материалы Всероссийского конгресса. Екатеринбург 2006, С.149-155.
17. Вотяков С.Л., Киселева Д.В., Акмалова Г.М., Шагалов Е.С., Петрищева В.Г. Особенности микроструктуры и состава эмали депульпированных зубов человека // «Спектроскопия и кристаллохимия минералов». Материалы международной научной конференции. Екатеринбург, ИГГ УрО РАН, 2007. С. 19-21.
18. Вотяков С.Л., Мандра Ю.В., Киселева Д.В., Шишкин Е.И., Шур В.Я. Особенности строения твердых тканей зуба человека по данным атомной силовой микроскопии // «Спектроскопия и кристаллохимия минералов». Материалы международной научной конференции. Екатеринбург, ИГГ УрО РАН, 2007. С.21-22.
19. Вотяков С.Л., Галахова О.Л., Киселева Д.В., Хиллер В.,Петрищева В.Г., Гуляева Т.Я., Розанов А.Ю., Ушатинская Г.Т. Особенности структуры, микроэлементного состава и дефектов докембрийских биогермов и современных цианобактериальных матов // «Спектроскопия и кристаллохимия минералов». Материалы международной научной конференции. Екатеринбург, ИГГ УрО РАН, 2007. С.17-19.
20. Вотяков С.Л., Киселева Д.В., Розанов А.Ю., Чередниченко Н.В., Ушатинская Г. Т. Мультиэлементный анализ в биоминералогических исследованиях методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // «Минералогия и жизнь: происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров, биоминералогия». Материалы IV международного семинара. Сыктывкар, Республика Коми, 2007. С. 87-89.
21. Расулов А.Т., Чередниченко Н.В., Киселева Д.В. Особенности микроэлементного состава карбонатов, слагающих строматолиты и пласты в разрезе рифея Бакальского рудного поля на Южном Урале // «Минералогия и жизнь: происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров, биоминералогия». Материалы IV международного семинара. Сыктывкар, Республика Коми, 2007. С.313-132.
22. Мандра Ю.В., Киселева Д.В., Косарева Е.И. Морфоструктурные изменения твердых тканей зубов при повышенной стираемости // Труды XXIX итоговой конференции общества молодых ученых и студентов МГМСУ. Москва, МГМСУ, 2007. С.232-233.
23. Вотяков С.Л., Киселева Д.В., Чередниченко Н.В. Мультиэлементный анализ в биоминералогических исследованиях методом масс-спектрометрии с индук-

тивно связанной плазмой // Сборник материалов XVI Международного совещания по кристаллохимии и рентгенографии минералов. 2007, Миасс: УрО РАН, 2007. С. 285-288.

24. Votyakov S., Shchapova Yu., Kiseleva D. ICP-MS determination of microelement composition, ESR and luminescent study, ab initio modeling of atomic and electronic structure of biocarbonates. 6<sup>th</sup> European conference on mineralogy and spectroscopy. Stockholm, September 8-11, 2007. Programme with abstracts. P. 85.
25. Киселева Д.В., Чередниченко Н.В., Дерюгина Л.К., Горбунова Н.П., Хиллер В.В., Вотяков С.Л. Межлабораторный контроль качества анализа в рамках программы тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT. Тезисы докладов XVIII Уральской конференции по спектроскопии, редакция журнала «Аналитика и контроль», Новоуральск, 2007. С. 168-170.
26. Вотяков С.Л., Киселева Д.В., Розанов А.Ю., Чередниченко Н.В., Садыков С. А. Масс-спектрометрический мультиэлементный и изотопный анализ углерода в исследованиях современных и ископаемых цианобактериальных матов. Тезисы докладов XVIII Уральской конференции по спектроскопии, редакция журнала «Аналитика и контроль», Новоуральск, 2007. С. 58-60.
27. Вотяков С.Л., Киселева Д.В., Смирнов Н.Г., Чередниченко Н.В., Березикова О.А., Садыкова Н. Мультиэлементный анализ ископаемых костных тканей млекопитающих: влияние фоссилизации. Тезисы докладов XVIII Уральской конференции по спектроскопии, редакция журнала «Аналитика и контроль», Новоуральск, 2007. С. 72-74.