

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

99-131

P14-99-131

Г.Батдэмбэрэл, Д.Сангаа\*, Д.Чултэм

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ  
ИСКОПАЕМОГО КОСТНОГО МИНЕРАЛА  
С ПОМОЩЬЮ РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

Направлено в журнал «Nukleonika»

\*Монгольский национальный университет,  
г.Улаанбаатар

1999

## 1. Введение

Кости динозавров, живших на Земле в период Мезозойской эры, т.е. 50-250 миллионов лет тому назад, являются уникальным документом в летописи истории естествознания.

В результате палеонтологических исследований восстановлены опорно-двигательные системы и размеры этих гигантских рептилий. Тем не менее, информативность макроструктуры скелетов крайне низка для оправдания эволюционных гипотез, построенных на основе гомологии (аналогии) органов. Это связано с тем, что среди ископаемых находок отсутствуют следы переходных форм [1].

В отличие от кости современных позвоночных, ископаемая кость динозавра не содержит органического компонента в результате его разложения за длительное время. Следовательно, вероятность получения какой-либо информации о гомологии белков с помощью биохимических исследований чрезвычайно мала.

Что касается минерального компонента ископаемой кости, наилучшим методом его исследования является сравнение с костным минералом современных позвоночных, включая человека, состоящим из фосфорнокислого и углекислого кальция [2].

За последние годы нами был выполнен ряд экспериментов по исследованию элементного состава и структуры ископаемых костей. С помощью методов ядерной спектроскопии, нейтронной активации и протонной флуоресценции [3-6] было показано, что в костях динозавров за длительное геологическое время накапливаются различные химические элементы в результате изоморфного замещения кальция и фосфора ионами:  $UO_2^{++}$ ,  $Ra^{++}$ ,  $Sr^{++}$ ,  $Ba^{++}$ ,  $Sc$ ,  $Y$ , лантанидов и др. Большая концентрация этих элементов, например, урана вплоть до  $10^{-3}$  г/г (т.е. один килограмм урана на тонну ископаемых костей!) связана с тем, что процесс изоморфного замещения был односторонним из-за устойчивости апатита в воде.

С помощью метода рентгеновской дифракции [7] было показано, что кость динозавра представляет собой многофазную систему, состоящую, в основном, из гидроксипатита и различных модификаций карбоната кальция: кальцит, арагонит и фатерит.

Настоящая работа посвящена исследованию микроструктуры кости динозавра с помощью метода нейтронной дифракции.

## 2. Методика эксперимента

**Характеристики дифрактометра.** Эксперимент проведен на нейтронном дифрактометре ДН-2, установленном на пучке реактора ИБР-2 ОИЯИ (Дубна). Схема TOF – дифрактометра ДН-2 представлена на рис.1. Нейтронный пучок на образец формируется изогнутым зеркальным нейтроноводом. Расстояние между замедлителем и образцом  $L = 24$  м. Средний поток на образце составлял  $10^{17}$  н/см<sup>2</sup> с. Рассеянные нейтроны регистрировались под углом  $\theta_0 = 87.5$  градусов однокоординатным гелиевым ( $^3\text{He}$ ) детектором, соединенным с времяпролетной электроникой. Угловая градуировка произведена с помощью образца NaCl, имеющего известную структуру. Разрешение дифрактометра  $\Delta d/d \sim 1\%$  при  $d_{hkl} = 2$  Å.

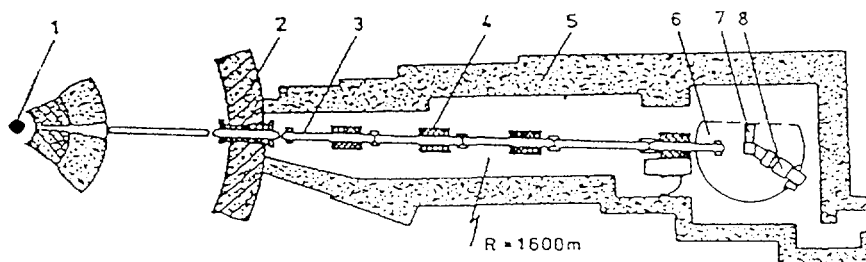


Рис.1. Схема дифрактометра ДН-2 на реакторе ИБР-2. 1- замедлитель, 2,4,5- стена и блоки биологической защиты, 3- зеркальный нейтроновод с радиусом кривизны 1600 м, 6- платформа, 7- гониметр с образцом, 8- детекторная система

**Исследуемый образец.** Порошковый образец (кость динозавра) помещался в цилиндрическом контейнере диаметром 7 мм из алюминиевой фольги толщиной 5 мкм. Из-за полного разложения органического компонента за большие геологические времена образец содержал только минеральный компонент и не было необходимости химической обработки.

**Обработка информации.** Дифракционные спектры нейтронов в зависимости от длины волны накапливаются в электронной памяти. Все дифракционные пики в спектре были идентифицированы в рамках тригональной структуры (пр. гр.  $R\bar{6}_3/m$ ). Ни одного сколько-нибудь заметного дифракционного пика от других фаз найдено не было. Обработка данных производилась по методу Ритвелда [8] с использованием программы MRIA [9]. Когерентные длины рассеяния брались из [10]: 0.48, 0.513, 0.580,  $-0.374$ , 0.566 и 0.957 фм, соответственно для Ca, P, O, H, F и Cl. Уточнение структурных параметров проводилось для 195 дифракционных пиков по структурной модели  $(\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl}))$ , на базе данных "American Mineralogist Crystal Structure Database" [11]. Дифракционный спектр, полученный в результате обработки, приведен на рисунке 2.

### 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты эксперимента представлены на рисунке 2 и в таблице 1а.

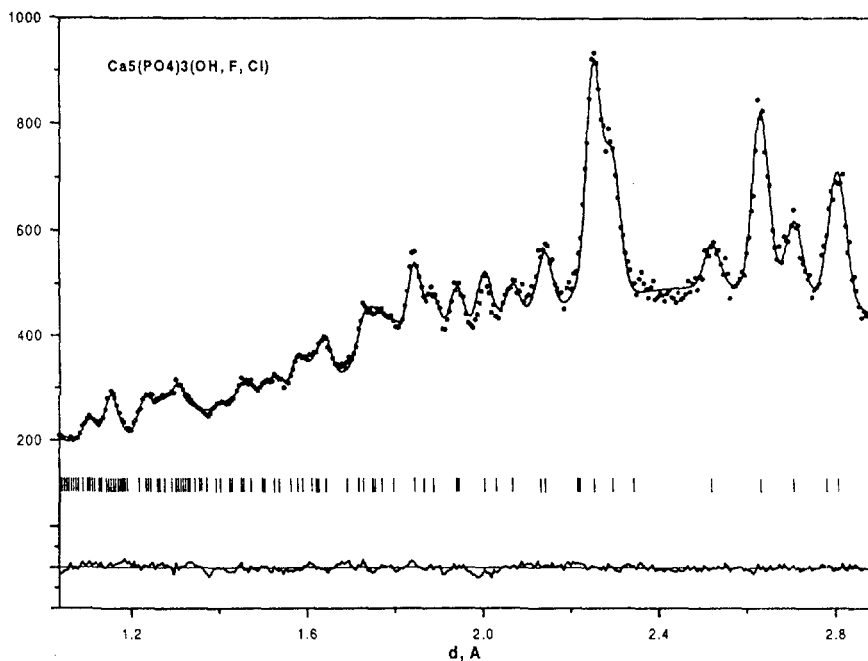


Рис.2. Дифракционный спектр кости динозавра  
(фаза:  $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ ).  
точки - исходный спектр, линия - расчет,  
внизу - их разность и расчетные положения пиков

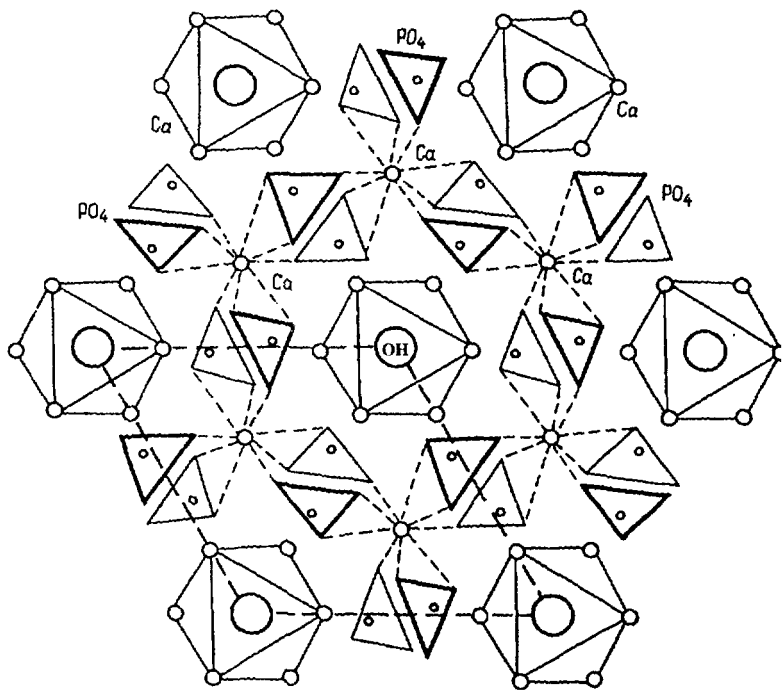


Рис.3. Структура кристаллов гидроксилатапта  $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{OH})$

Таблица 1. Сравнение структурных данных минерала костей динозавра (таблица 1а. - настоящая работа ) и синтетического образца гидроксиапатита (таблица 1б ) [12]. В таблице 1а приведены критерии достоверности обработки.

x/a, y/b, z/c - координаты атомов, В - тепловой фактор, п - заселенность, V - объем решетки, а, с - параметры решетки

а. Гидроксиапатит, пр. гр.  $P6_3/m$  (176).

Атом	Позиции	x/a	y/b	z/c	В	п	V	а, Å	с, Å
Ca1	4(f)	0.667	0.333	0.001	0.404	0.155	526.9	9.37	6.91
Ca2	6(h)	0.974	0.198	0.250	0.508	0.150			
P1	6(h)	0.376	0.415	0.250	0.001	0.199			
O1	6(h)	0.479	0.323	0.250	0.251	0.289			
O2	6(h)	0.466	0.589	0.250	0.689	0.384			
O3	12(i)	0.259	0.348	0.064	0.236	0.590			
O4	2(b)	0.000	0.000	0.250	0.163	0.431			
H	2(b)	0.000	0.000	0.250	0.858	0.569			
F	2(b)	0.000	0.000	0.250	0.825	0.137			
Cl	2(b)	0.000	0.000	0.428	0.734	0.139			

Критерии достоверности:

$$R_p = 2.20 \quad \text{для} \quad \sum abs(I_e - I_c) / \sum abs(I_e)$$

$$R_w = 2.02 \quad \text{SQRT}(\sum w(I_e - I_c)^2 / \sum wI_e^2)$$

$$R_e = 2.18 \quad \sum sigma / \sum abs(I_e)$$

$$\chi^2 = 1.81$$

б. Гидроксиапатит, пр. гр.  $P6_3/m$ .

Атом	x/a	y/b	z/c	В	а, Å	с, Å
Ca1	0.333	0.667	0.001	0.666	9.43	6.88
Ca2	0.246	0.993	0.250	0.328		
P1	0.400	0.369	0.250	0.192		
O1	0.329	0.484	0.250	0.295		
O2	0.589	0.466	0.250	0.496		
O3	0.348	0.259	0.073	0.632		
OH	0.000	0.000	0.250	0.875		

● Полученные в нейтронографическом эксперименте данные показывают, что в ископаемой кости динозавра доминирует фаза  $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ , имеющая низкую кристаллическую сингонию ( пр. гр.  $\text{R}\bar{6}_3/m$ ). Это совпадает с результатами рентгенографических исследований костей динозавра [7]. Нам не известны детали структуры фаз костей других позвоночных, кроме ранних работ [2], в которых в результате рентгенографических исследований установлен лишь тип кристаллической решетки костного минерала в виде гидроксилapatита. Уточнение структуры гидроксилapatита производился в работе [12] с помощью рентгеновской дифракции на синтетическом кристалле гидроксилapatита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

Результаты обработки спектров гидроксилapatита показали наличие сильного отклонения заселенности большинства атомов от стехиометрического состава, которое связано с различного рода дефектами.

Значения параметров ( $a=9.4 \text{ \AA}$  и  $c=6.9 \text{ \AA}$ ) решетки, полученные в нейтронографическом эксперименте (таблица 1а), с хорошей точностью совпадают с значениями соответствующих параметров, полученными на синтетическом гидроксилapatите (таблица 1б). Атомы Ca1 находятся на эквивалентных позициях  $(1/3, 2/3, z)$  или  $(2/3, 1/3, z)$ .

При уточнении спектра без атомов F и Cl значения R - факторов заметно увеличивались, что свидетельствует о содержании этих атомов в составе костного минерала.

На рисунке 3 представлена пространственная структура гидроксилapatита, в которой атомы кальция натянута вдоль тройных осей, окружены девятью атомами кислорода и связаны по бокам тетрагональными группами комплексных анионов  $[\text{PO}_4]^{-3}$  с образованием сложных цепочек, параллельных оси c. В каждом канале между цепочками находится один из атомов фтора, хлора или гидроксила, который окружен тремя дополнительными атомами кальция. Расположение атомов кальция образует гексагон, а расположение групп гидроксильных ионов (OH) образует параллелепипед.

● Благодаря высокой чувствительности нейтронографического метода к легким атомам получен новый результат по концентрации добавочных анионов. Уточнения структурных параметров (табл. 1а) показывают, что заселенность атомов водорода (0.569) в апатитной фазе кости динозавра приблизительно в два раза превышает суммарную заселенность атомов фтора (0.137) и хлора (0.139). Этот факт подтверждает название фазы: *гидроксилapatит*.

● Результат настоящего эксперимента показывает низкую чувствительность нейтронографического метода к фазам, состоящим из тяжелых атомов, например карбонат кальция:  $\text{CaCO}_3$ , который имеет большую концентрацию в кости. Это связано с малым значением длины рассеяния нейтронов на таких атомах. Исследование различных модификаций карбонатной фазы кости животных (в том числе ископаемой кости) лучше провести с помощью рентгенографического метода. Результаты такого эксперимента будут опубликованы в другой нашей работе.

## 4. Благодарности

Авторы выражают благодарность А.И. Бескровному, С. А. Кутузову и А.Х. Исламову за помощь в проведении нейтронных экспериментов и полезное обсуждение результатов измерения, а также профессору Е.А. Красавину и сотрудникам ОРРИ ОИЯИ за ценные советы по биологическим проблемам.

## Литература

1. David M. Raup and Steven Stanley, Principles of Paleontology. p11 (San Francisco: W.H. Freeman "Co., 1971)
2. Neuman W.F., Neuman M.W., The nature of the mineral phase of bone. Chem. Revs., vol 53, p1. (1953).
3. Т. Гунаажав, Ш. Гэрбиш, О. Отгонсурэн, Ж. Сэрээтэр, Д. Чултэм., Исследование радиоактивности костей динозавра с помощью гамма-спектрометра высокого разрешения. Атомная энергия, т.35, с130, 1973.
4. О. Отгонсурэн, В. П. Перельгин, Д. Чултэм., Отложение урана в костях животных. Атомная энергия, т.29, с301, 1970.
5. Ж. Ганзориг, Т. Гунаажав, Ш. Гэрбиш, О. Отгонсурэн, Ж. Сэрээтэр, И. Чадраабал, Д. Чултэм., Нейтронно-активационный анализ костей динозавра на уран, торий и редкоземельные элементы. Атомная энергия, т.35, вып.5, с.349. 1973.
6. Я. Бразевич, Лю Зай Ик, Г. М. Осетинский, А. Пурэв, Д. Чултэм. Замещение кальция в костях динозавра двухвалентными ионами уранила. ОИЯИ Р 14-84-299 Дубна, 1984.
7. Д. Чултэм, Д. Сангаа, А.А. Кацнельсон., Рентгенографические исследование костей динозавра. МУИС, ЭШБ, N3(99) 1988, Монголия.
8. Rietveld H.M. // Acta Cryst. 1967. v.22. p.151.
9. V.B. Zlokazov, V.V. Chernyshov, MRFA - a program for full profile analysis of powder neutron - diffraction time-of-flight (direct and fourier) spectra. jnir, p.10-90-315, Dubna, 1990.
10. V.F.Sears, Neutron News, vol.3, No.3, 1992.
11. <http://www.geo.arizona.edu/xtal/cgi/mgate>: Hughes J.M., Cameron M., Crowley K.D. American Mineralogist 74 (1989) 870-876.
12. Posner A.S., Perloff A., Diorio A.F., (1958). Refinement of the hydroxyapatite structure. Acta. Cryst., 11, 38.

Рукопись поступила в издательский отдел  
28 апреля 1999 года.