

ИК-МИКРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ИСКОПАЕМЫХ И СОВРЕМЕННЫХ КОСТНЫХ ТКАНЕЙ

Д. В. Киселева¹, М. В. Штенберг², М. А. Крылова²

¹ – *Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Kiseleva@igg.uran.ru*

² – *Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, shtenberg@mineralogy.ru*

Спектроскопические методы перспективны в изучении особенностей структуры и дефектообразования в биокостных и зубных образованиях, в частности, ИК-спектроскопия позволяет получать информацию об особенностях их локальной атомной структуры (см. например, [Elliott, 2002], где выполнено детальное ИК-исследование зубной эмали). Дальнейшие успехи ИК-спектроскопии в изучении минерализованных костных и зубных тканей стали возможны благодаря развитию инструментального обеспечения микроскопических методов, позволяющих получать спектры от микронных участков ткани, а также улучшению аппарата анализа данных. В настоящей работе ИК-микроскопические исследования отдельных участков ископаемых и современных костных тканей были выполнены на ИК-спектрометре Continuum с приставкой для микроскопических исследований; спектры получены в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в режиме отражения при 1024 сканированиях, растре $75\times 75\text{ мкм}$ и разрешении 4 см^{-1} ; результаты обрабатывались в программе PeakFit.v4.11. Спектры отражения костных остатков получены как для наружной поверхности, соприкасавшейся при фоссиллизации с внешними грунтовыми водами, почвой, породой и др., так и для внутренней, «вскрытой» после эксгумации остатка в лабораторных условиях; в последующем спектры отражения пересчитывались на спектры поглощения с использованием стандартного программного пакета, входящего в комплект поставки ИК-микроскопа и спектрометра Continuum. Цель исследования – анализ динамики изменения ИК-спектров ископаемых костных тканей как индикатора процесса их фоссиллизации. Сопоставление ИК-спектров, полученных в стандартном (интегральном) режиме для поликристаллических проб, запрессованных в таблетки с KBr, и в локальном режиме ИК-микроскопии, свидетельствует об их значительном различии, в первую очередь по величине спектрального разрешения и реализуемого отношения сигнал/шум: для ИК-микроскопических спектров эти показатели значительно ниже, и как следствие их «качество» по сравнению со стандартными ИК-спектрами поглощения значительно хуже (рис.а). На ИК-микроскопических спектрах костных остатков выделяются три основные группы плохо-разрешенных полос поглощения $450\text{--}600$, $750\text{--}1200$ и $1350\text{--}1550\text{ см}^{-1}$, соответствующих колебаниями ортофосфорного PO_4^{3-} и карбонат-иона, а также других фрагментов минеральной компоненты; полос поглощения от молекулярной воды и ОН-группировок не фиксируется (рис.а). Отмечено, что качество спектров, полученных от внутренней части костных тканей, несколько хуже по сравнению с таковым для внешней, что, по-видимому, отражает различную отражательную способность поверхностей. По локальным ИК-микроскопическим спектрам, полученным от внешних поверхностей костных остатков, проведены оценки трех численных параметров – индекса их кристалличности (величины инфракрасного расщепления IRSF), степени ионности-ковалентности связей в ортофосфорной группировке и относительного содержания карбонат-ионов (соотношение CO_3/PO_4) в минеральной компоненте костных остатков. Оценка степени ионности-ковалентности связей в ортофосфорной группировке выполнена по отношению элементарных составляющих с максимумами 1100 и 1055 см^{-1} , для чего было проведено разложение профиля суммарного поглощения на элементарные компоненты лоренцевой формы (рис. б).

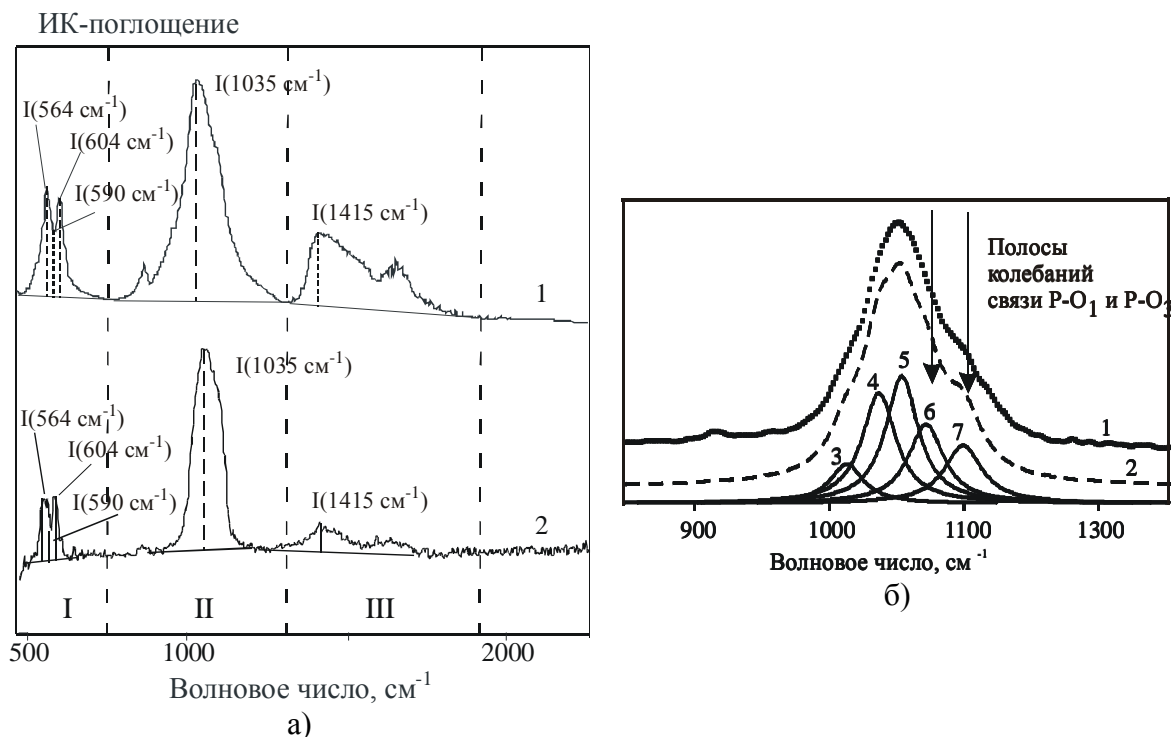


Рис. Типичные ИК-спектры поглощения ископаемого костного остатка (Идрисовская пещера, плейстоцен, 1а – в стандартном интегральном режиме записи, 2а – в режиме ИК-микроскопии), упрощенная схема оценки степени его кристалличности и относительного содержания карбонат-ионов (соотношение CO_3/PO_4) по амплитудам 564, 585, 604, 1035 и 1415 cm^{-1} (а) и фрагмент ИК-микроскопического спектра (1б) ископаемого костного остатка в области колебаний сложного фосфат-иона PO_4^{3-} и его разложение на элементарные лоренцевы компоненты (3б–7б) с максимумами 1040, 1055, 1070, 1090 и 1100 cm^{-1} ; кривая 2б – расчетная суперпозиция составляющих.

Численные данные по степени кристалличности, относительному содержанию карбонат-ионов и степени ионности-ковалентности связей $\text{P-O}_3/\text{P-O}_1$, полученные в стандартном (интегральном) режиме (для поликристаллических образцов, запрессованных в таблетки с KBr) весьма значительно отличаются от таковых, полученных в режиме ИК-микроскопии для фрагментов костных остатков. Представляется, что это вызвано как чисто техническими особенностями двух режимов работы ИК-спектрометров, так и физико-химическими различиями свойств поверхности костного остатка и его объема. Исследования в данном направлении требуют продолжения.

Таким образом на основе выполненного анализа данных ИК-микроскопии (локальных ИК-спектров) костных остатков выполнен анализ преобразования неорганической компоненты костных остатков (степени ее упорядочения, ионности химической связи, содержания и межпозиционного распределения карбонат-ионов) как индикатора процесса их фоссилизации; проанализированы вариации параметров по внешним и внутренним участкам костных фрагментов.

Литература

Elliott J. C. Calcium Phosphate, Biominerals // Reviews in mineralogy and geochemistry. 2002. V. 48. Phosphates. P. 427–453.