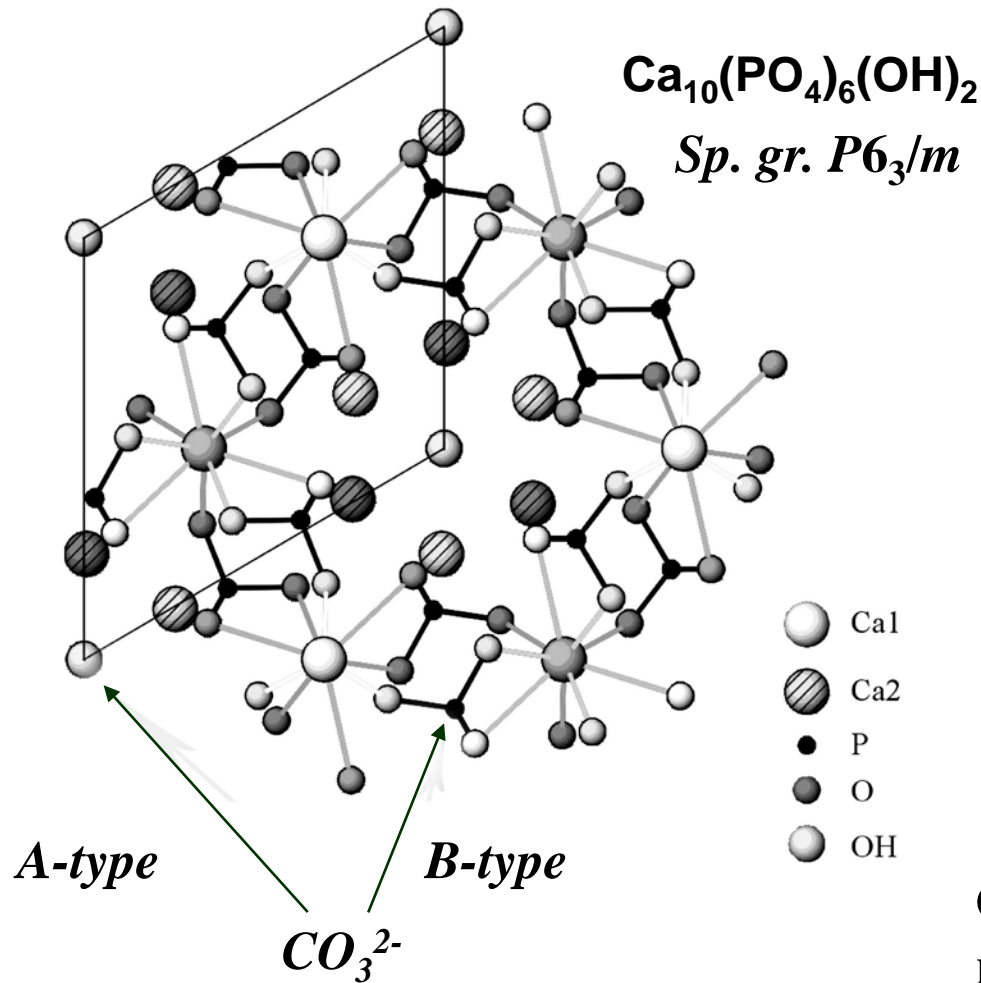


Физиогенные и патогенные МИНЕРАЛЫ (ОМА) В ЖИВЫХ организмах

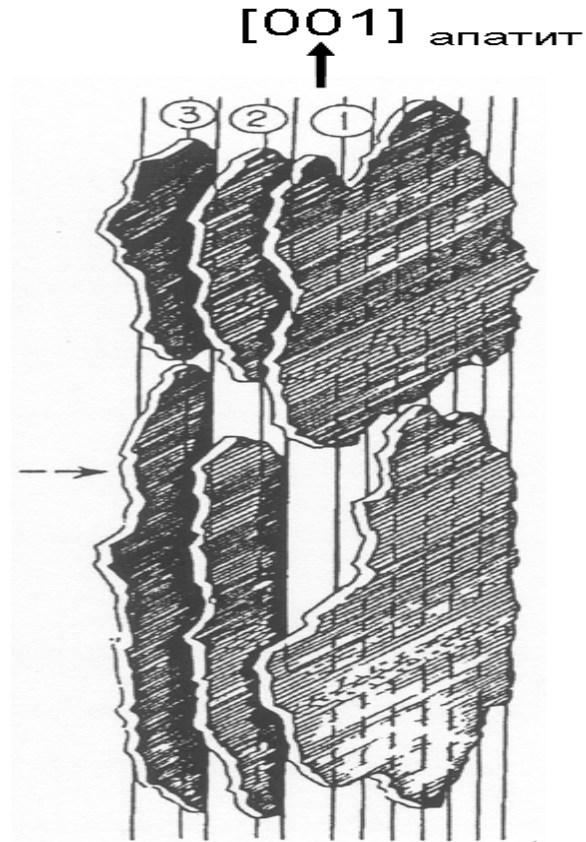
Апатит-органические композиты в живых организмах

Физиогенные (твёрдая ткань зубов и костей).

Патогенные (мочевые, слюнные и др. камни и кальцификаты).

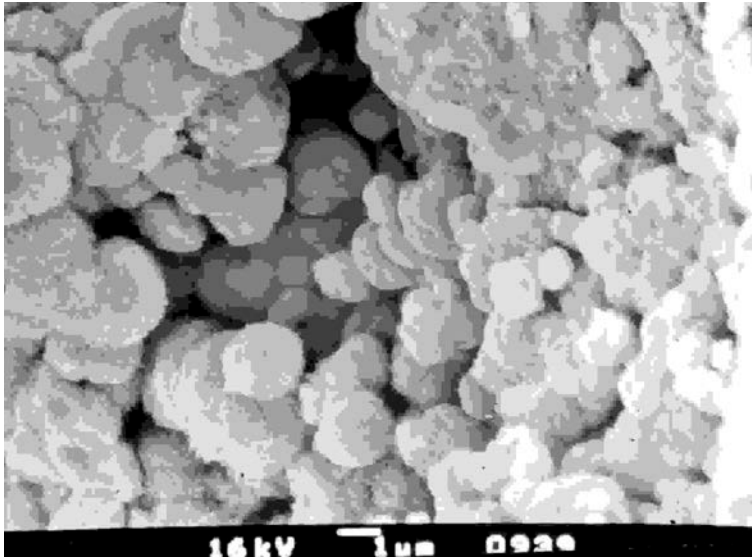


Вхождение CO_3^{2-} ионов в
структуру апатита (1-8 мас, %)

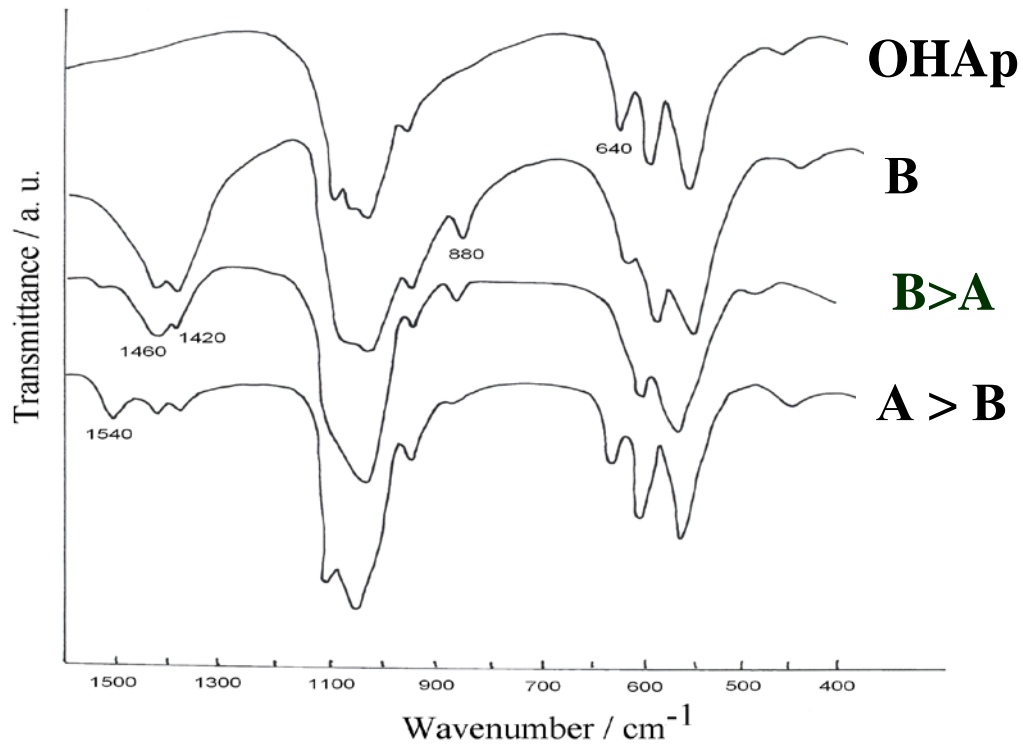


Ориентированный рост
нанокристаллов апатита на
макромолекулах белка (коллагена)
костной ткани (Landis et al., 1996).

Диагностика положения СОЗ-иона в структуре апатитов по ИК-спектрам

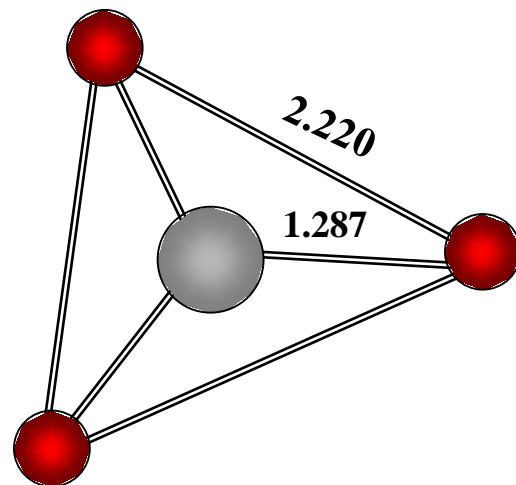
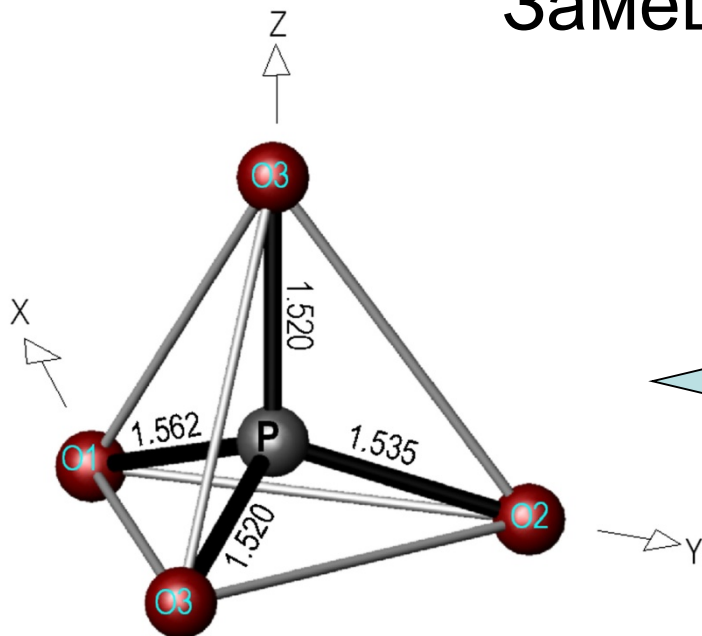


Гелеобразные шарикоподобные агрегаты апатита в почечном камне (увеличение 6 000 крат)

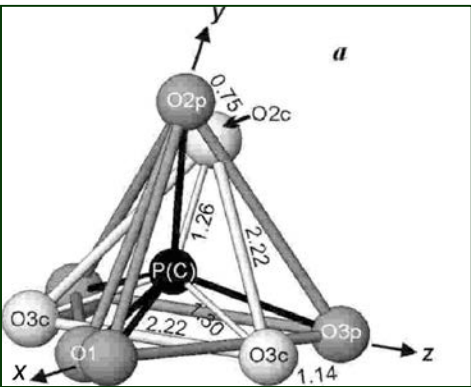


Биогенные апатиты относятся к **В** или **А+В (В>А)** типу

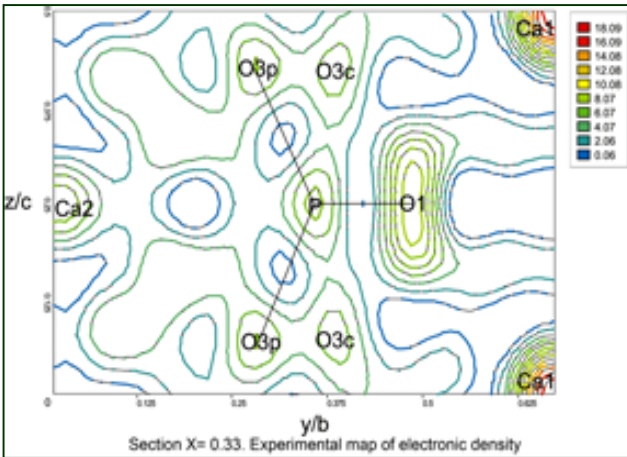
Замещение $\text{PO}_4 \leftarrow \text{CO}_3$



Локализация CO_3 -треугольника (по результатам уточнения структур синтезированных апатитов методом Ритвельда

$$[\text{Ca}_{8.40}\text{K}_{0.34}\square_{1.26}][(\text{PO}_4)_{3.15}(\text{HPO}_4)_{1.30}(\text{CO}_3)_{1.55}](\text{OH})_2 \text{ (сод. CO}_3\text{=10.5 мас.\%)}$$


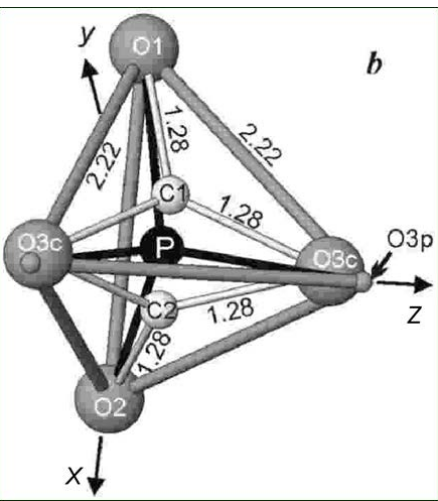
**O3c-O3c=O3c-O2c
=O2c-O3c=2.22 Å**



Карта разностного Фурье -синтеза

**СО₃ –треугольник
локализован в центре
вакантного РО4
тетраэдра параллельно
оси Z.**

Позиции 02и 03 расщеплены

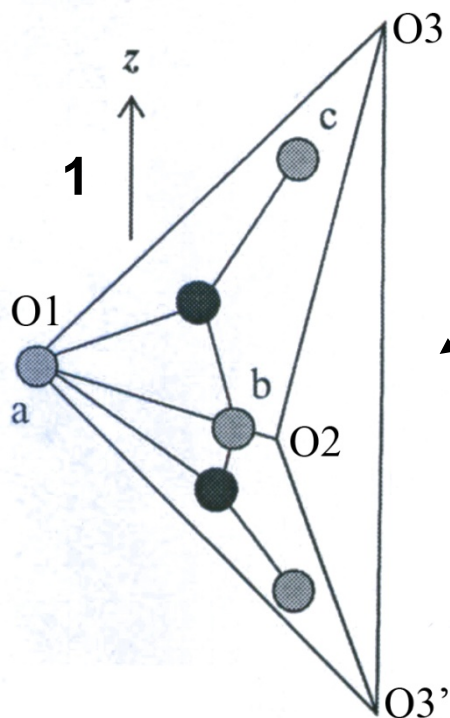
$$[\text{Ca}_{9.30}(\text{NH}_4)_{0.10} \square_{0.60}][\text{PO}_4]_{4.95}(\text{CO}_3)_{1.05} \cdot \text{H}_2\text{O}_{0.30}] [(\text{OH})_{1.65} \cdot \text{H}_2\text{O}_{0.35}] \text{ (сод. CO}_3 = 6.6 \text{ мас. \%)}$$


Позиции C1 and C2 смещены относительно Р – позиции.

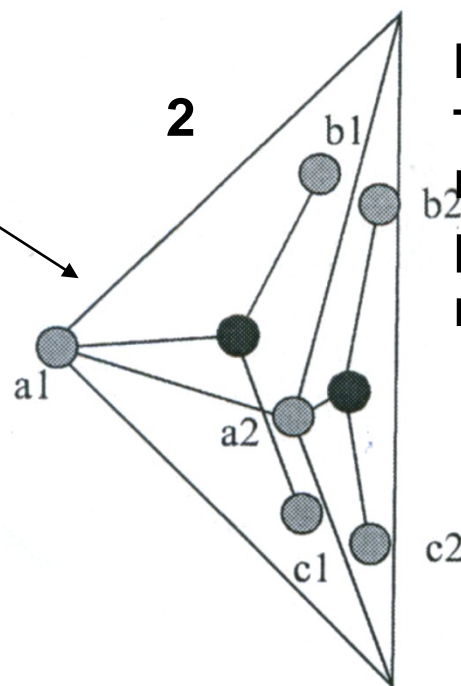
СО₃-ионы заселяют статистически соседние грани вакантных РО₄³⁻ - тетраэдров (параллельных оси z₁) .

Позиция ОЗрасщеплена

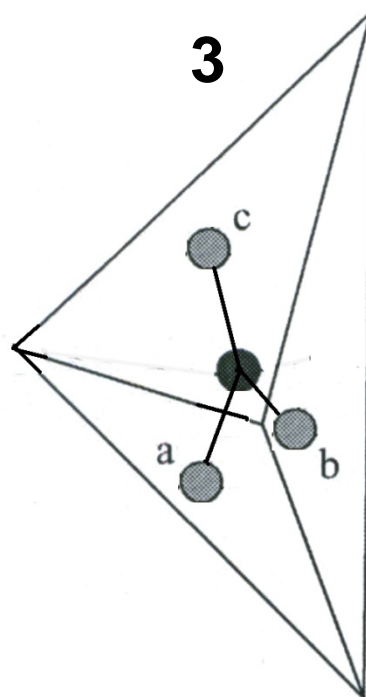
Модели положения CO_3 -треугольника



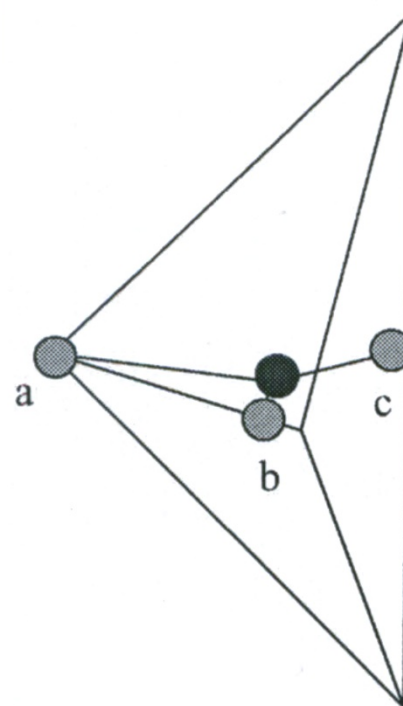
Углерод смещен
из позиции Р



Плоскость CO_3 –
треугольников
параллельна
различным
граням тетраэдра



Позиция С
совпадает с
позицией Р



Плоскость CO_3 –
треугольников
рассекает PO_4 –
тетраэдры.

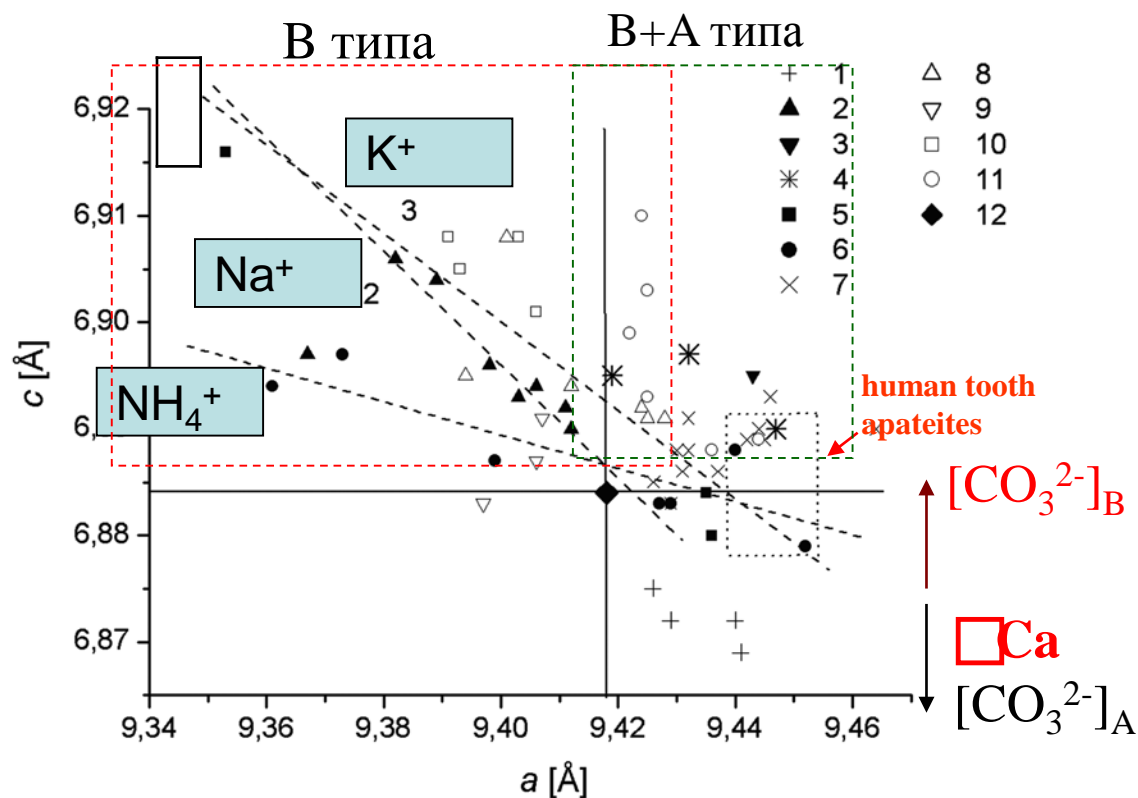
Угол (ψ) между нормалью к CO_3 - плоскости и осью Z

№	Апатит	CO_3^{2-} -сод. мас. %;	ψ°	Источник
С-атом смещен из Р- позиции				
1	Синт. Na-сод. ОНАР	12.5	30	Wilson et al, 2004
2	Синт.бесщелочной ОНАР	11.2	34	Wilson., Dowker and Elliott., 2006
3	Франколит, природный FAP	2.7-4.1	37	Elliott, 1994
4	Синт. А-В бесщелочной ОНАР	Неизв.	57	Fleet and Liu , 2004
5	Синт.. NH_4^+ -сод. ОНАР	6.6	90	Наши данные
С и Р атомы в одной позиции				
6	Франколит, природный FAP	6.54	0	Leventouri et al, 2000
7	Синт. К-сод. ОНАР	10.50	90	Наши данные

Возможные причины различной ориентации CO₃-треугольников в структуре апатита

- *Различия в составе*
- *P, T параметры синтеза или образования в природе.*

Вариации пэя синтетических карбонатапатитов-СаОН



- 1 – Ca-deficient carbonate-free (direct precipitation),
- 2 – Na-bearing carbonated (direct precipitation),
- 3 – Na-bearing carbonated (reverse precipitation),
- 4 – (Na + NH_4)-bearing carbonated (reverse precipitation),
- 5 – K-bearing carbonated,
- 6 – (NH_4)-bearing carbonated (reverse precipitation),
- 7 – alkaline-free carbonated (hydrothermal method),
- 8 – Na-bearing carbonated (hydrothermal method),
- 9 – Na-bearing carbonated (hydrothermal treatment of calcite),
- 10 – K-bearing carbonated (hydrothermal treatment of calcite),
- 11 – (NH_4)-bearing carbonated (hydrothermal treatment of calcite),
- 12 – stoichiometric.

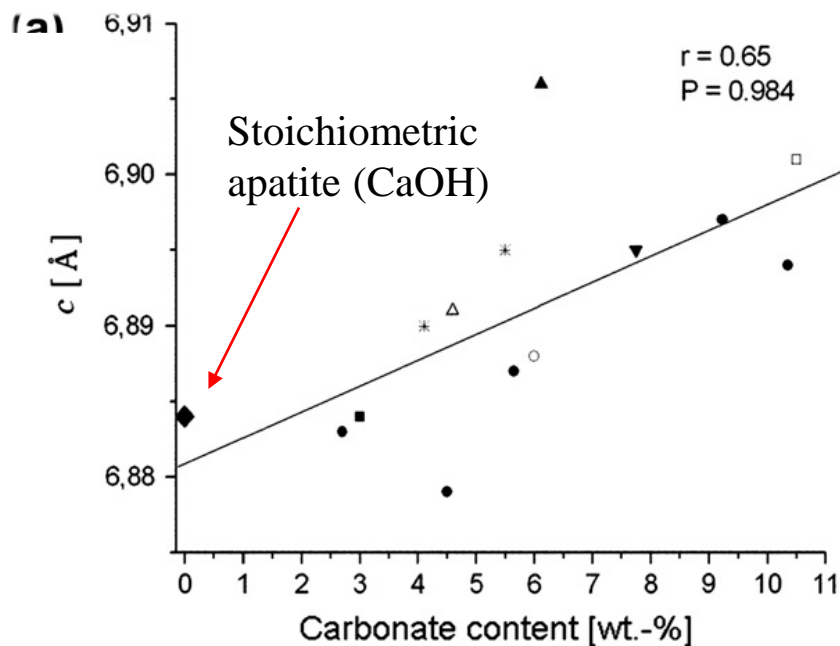
a

1. $< a_{\text{OHAp}}$
2. $\approx a_{\text{OHAp}}$
3. $> a_{\text{OHAp}}$

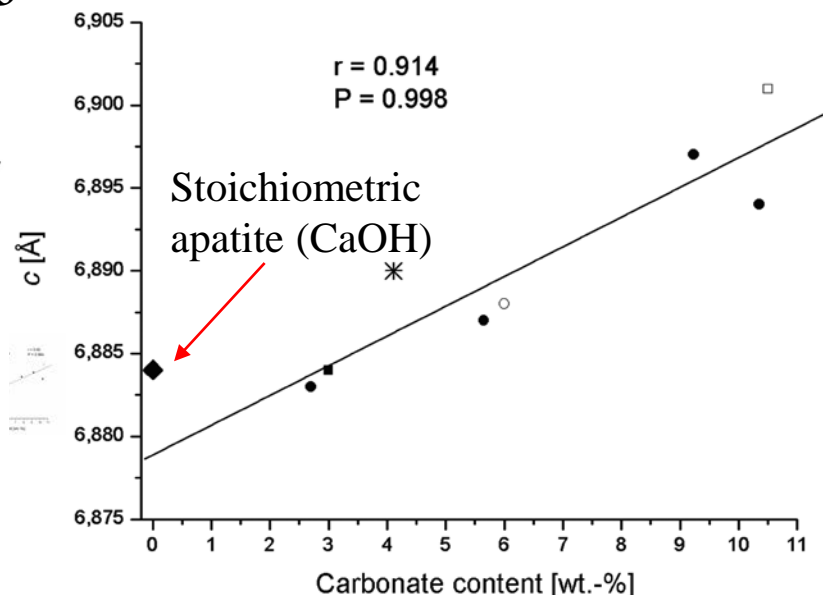
c

1. $> c_{\text{OHAp}}$
2. $\approx c_{\text{OHAp}}$
3. $< c_{\text{OHAp}}$

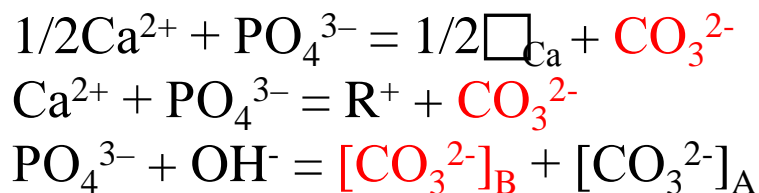
Зависимость параметра c Карбонатапатитов-СаОН от концентрации CO_3^{2-} ионов.



B and predominantly B type
monophase samples



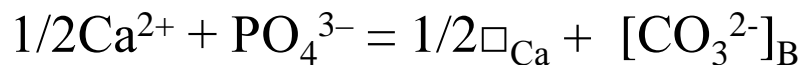
NH_4^- and K-bearing carbonated
apatites of B type



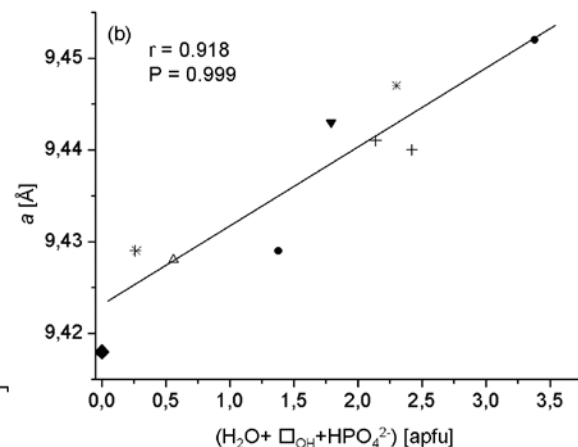
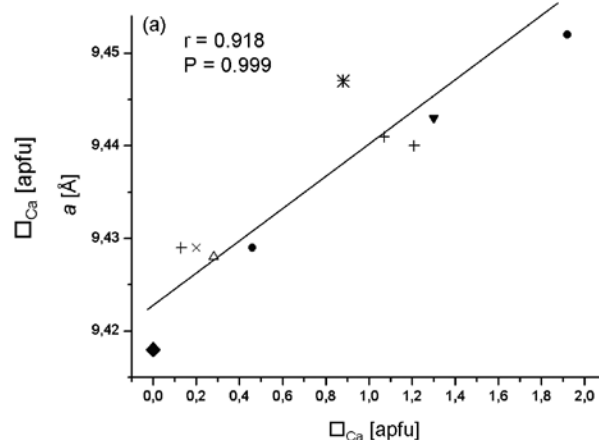
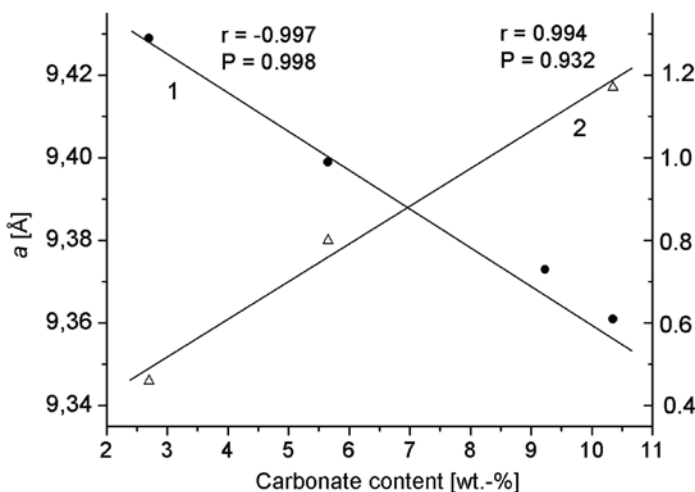
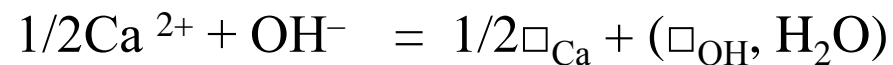
Классификация карбонатапатитов - CaOH по степени и природе нестехиометрии

1. Апатиты состава близкого к стехиометрическому (доля $\square_{Ca} \leq 0.2$ apfu., вода в каналах практически отсутствует). Содержание CO_3^{2-} ионов ≤ 3 мас.%.
 $Ca^{2+} + PO_4^{3-} = Na^+ + [CO_3^{2-}]_B$, $PO_4^{3-} + OH^- = [CO_3^{2-}]_B + [CO_3^{2-}]_A$.

2. Нестехиометрические апатиты I



3. Нестехиометрические апатиты II

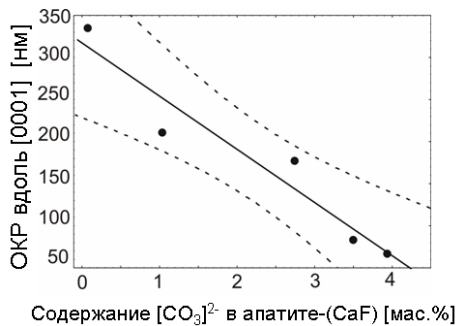
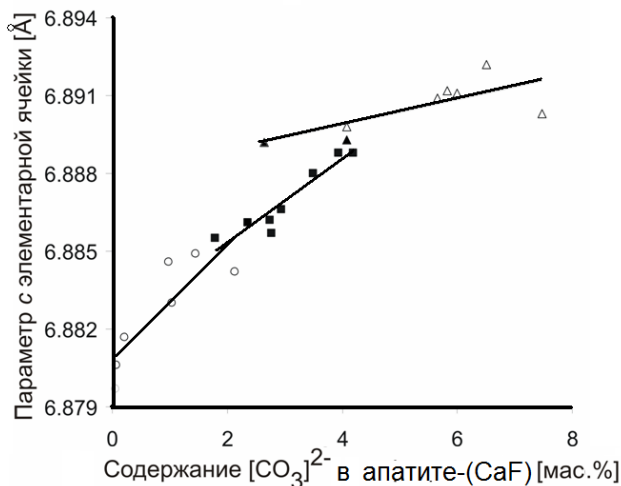
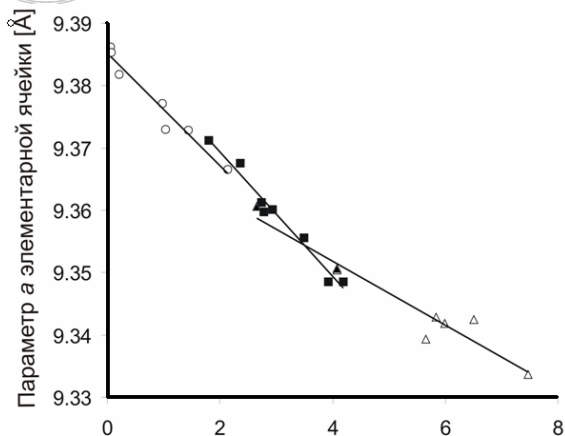


Дефицит кальция связан, преимущественно, с вхождением карбонат-ионов В типа,

Дефицит кальция связан, преимущественно с вхождением молекул воды в вакантные позиции OH-ионов в каналах.

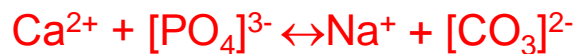
Изоморфные замещения в карбонатапатитах -(CaF)

Вариации пэя



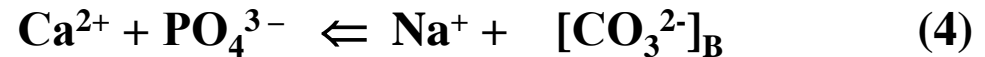
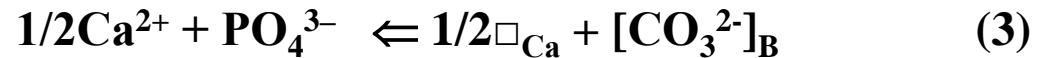
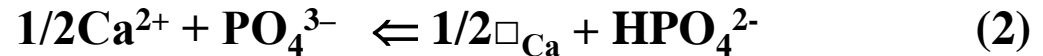
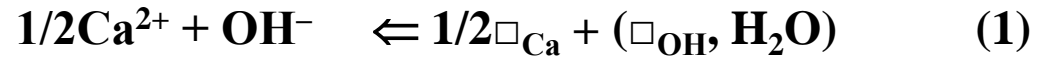
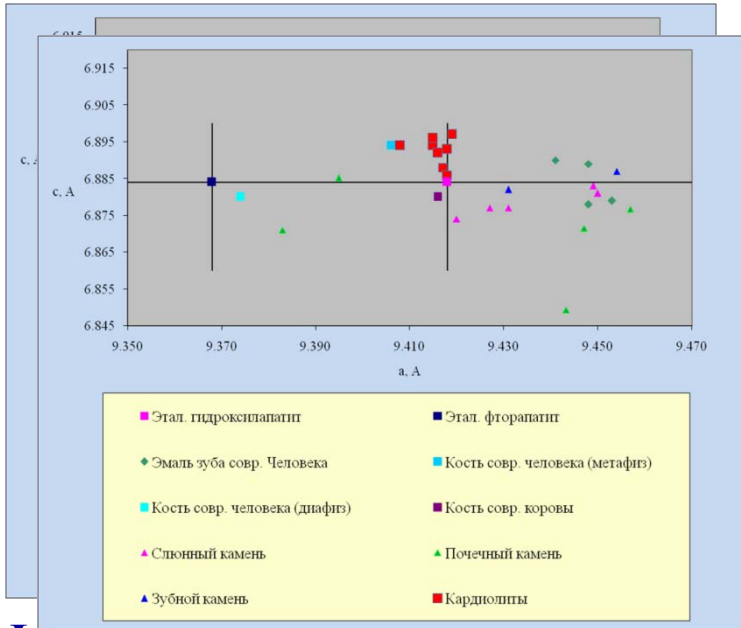
Типы твердых растворов

Параметр	1 тип	2 тип	3 тип
$[\text{CO}_3]^{2-}$, wt. %	0.05-2.1	1.8-4.2	2.7-7.5
$[\text{CO}_3]^{2-}/\text{Na}^+$	0.45 (0.05-1)	1.1 (0.76-1.4)	1.5 (1.11 -2.70)
$[\text{CO}_3]^{2-}/[\text{HPO}_4]^{2-}$	0.16(0.02-0.4)	1.0(0.49-1.82)	1.5(0.62-2.25)
$\square \text{F}^-$ (apfu)	0	< 0.2	0.07-0.27
$(\text{Ca}+\text{Na}+\text{Mg})/(\text{P}+\text{C})$	1.59-1.65	1.60-1.62	1.54-1.60
Основные схемы замещений	$\text{Ca}^{2+} + [\text{PO}_4]^{3-} \leftrightarrow \text{Na}^+ + [\text{HPO}_4]^{2-}$ $0.5\text{Ca}^{2+} + [\text{PO}_4]^{3-} \leftrightarrow 0.5\square\text{Ca} + [\text{HPO}_4]^{2-}$ $\text{Ca}^{2+} + [\text{PO}_4]^{3-} \leftrightarrow \text{Na}^+ + [\text{CO}_3]^{2-}$	$\text{Ca}^{2+} + [\text{PO}_4]^{3-} \leftrightarrow \text{Na}^+ + [\text{CO}_3]^{2-}$ $0.5\text{Ca}^{2+} + [\text{PO}_4]^{3-} \leftrightarrow 0.5\square\text{Ca} + [\text{CO}_3]^{2-}$ $0.5\text{Ca}^{2+} + [\text{PO}_4]^{3-} \leftrightarrow 0.5\square\text{Ca} + [\text{HPO}_4]^{2-}$ $\text{Ca}^{2+} + \text{F}^- \leftrightarrow \text{Na}^+ + (\square\text{F}^-, \text{H}_2\text{O});$ $0.5\text{Ca}^{2+} + \text{F}^- \leftrightarrow 0.5\square\text{Ca} + (\square\text{F}^-, \text{H}_2\text{O})$	$0.5\text{Ca}^{2+} + [\text{PO}_4]^{3-} \leftrightarrow 0.5\square\text{Ca} + [\text{CO}_3]^{2-}$ $\text{Ca}^{2+} + [\text{PO}_4]^{3-} \leftrightarrow \text{Na}^+ + [\text{CO}_3]^{2-};$ $0.5\text{Ca}^{2+} + [\text{PO}_4]^{3-} \leftrightarrow 0.5\square\text{Ca} + [\text{HPO}_4]^{2-}$ $0.5\text{Ca}^{2+} + \text{F}^- \leftrightarrow 0.5\square\text{Ca} + (\square\text{F}^-, \text{H}_2\text{O});$ $\text{Ca}^{2+} + \text{F}^- \leftrightarrow \text{Na}^+ + (\square\text{F}^-, \text{H}_2\text{O});$



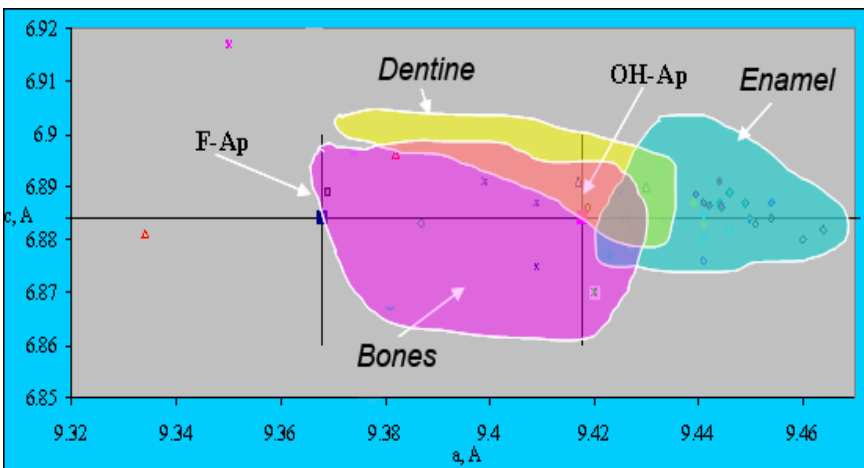
Увеличение сод. карбонат-иона

Вариации пэя и изоморфные замещения в биологических апатитах живых организмов



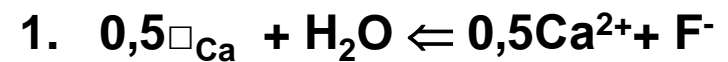
Компонент	Содержание, мас. %
$[\text{CO}_3]^{2-}$	1.0-8.9
F	0,1 – 0,3

Фоссилии млекопитающих
(геологический возраст < 30 млн лет)

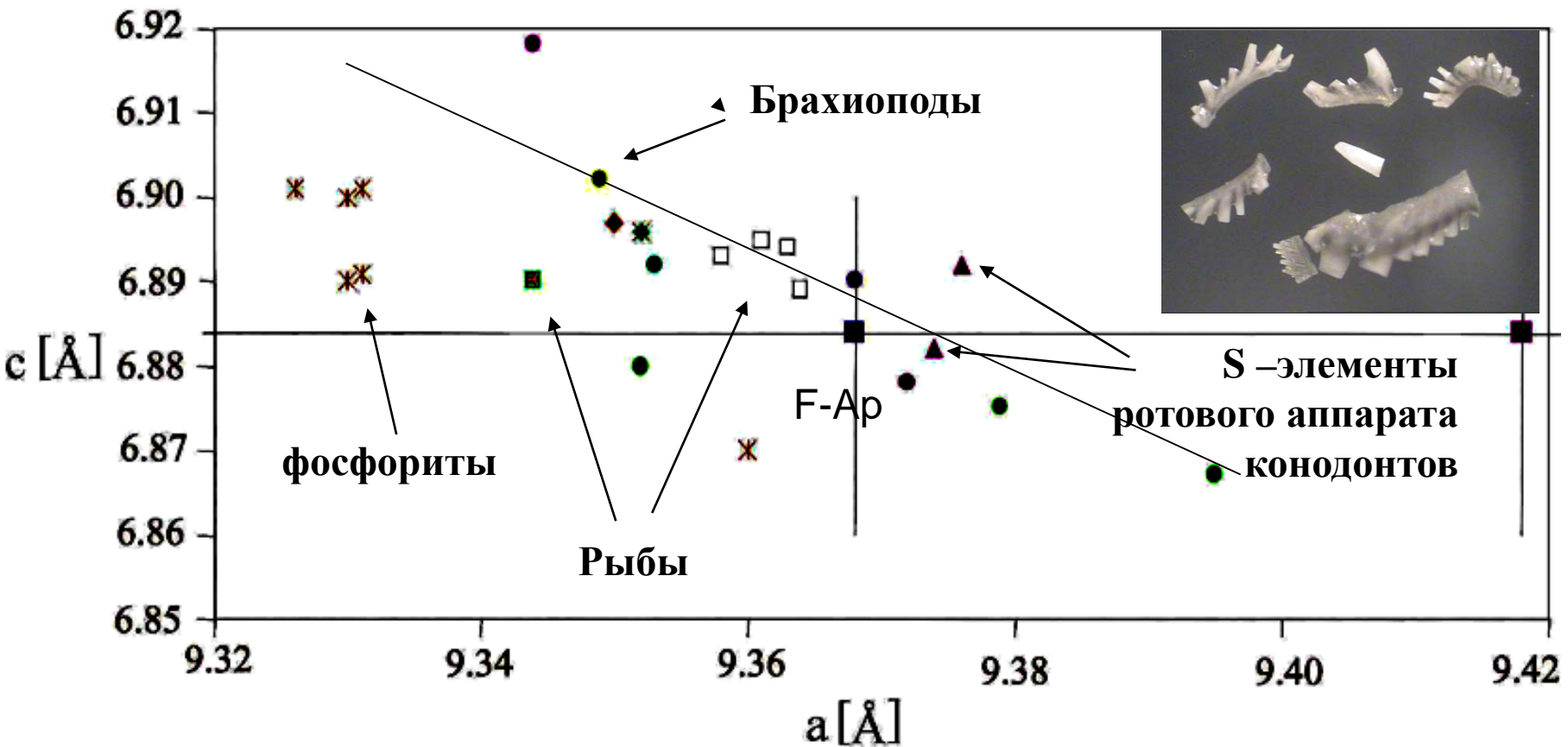


Апатит зубов , костей, мочевых
слюнных и зубных камней –
водосодержащий нестехиометрический
(\Box_{Ca} , \Box_{OH}) карбонатапатит-(CaOH) В или
преимущественно Втипа
(основные схемы 1, 2 > 3).

Апатит кардиолитов – стех.
карбонатапатит-(CaOH) В типа
(основная схема 4).



Вариации параметров элементарной ячейки карбонатапатитов(CaF) фосфоритов и более древних фоссилий (ордовик, девон, юра, мел; геологический возраст более 60 млн. лет) .



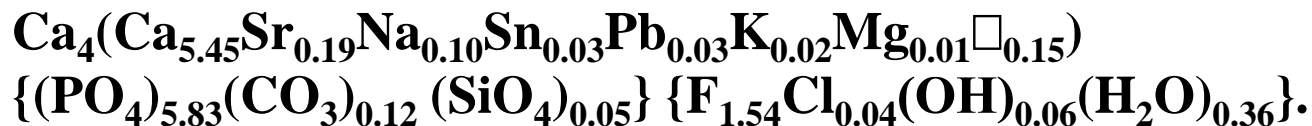
Основное влияние на пэя. оказывает CO_3^{2-} ион (а уменьшается, с увеличивается)



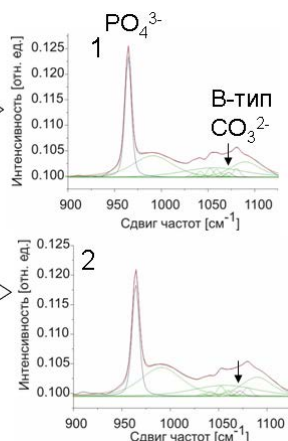
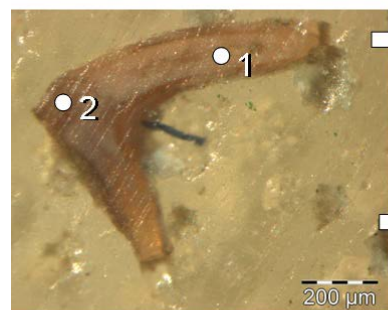
Уточнение кристаллическая структура апатита альбидной ткани конодонта (пр.гр. $R\bar{6}_3/m$)

(Четырехкружный рентгеновский дифрактометр, $MoK\alpha$, 3573 refl., $R = 0.017$)

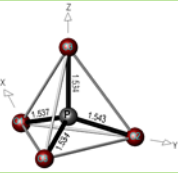
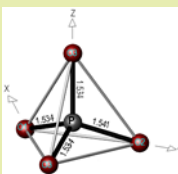
“монокристалльный” образец



КР-спектры от различных областей конодонтового элемента



Содержание CO_3 -иона
< 2 мас. %

Биологический апатит	F-апатит (Sudarsanan et. al., 1972)
$a = 9.374(2)$ $c = 6.882(2)$ Å	$a = 9.367(1)$ $c = 6.884(1)$
 <p>P-O ср. = 1.539(3) Å Ca1-O ср. = 2.551(3) Å Ca2-O ср. = 2.435(3) Å</p>	 <p>P-O ср. = 1.536 Å Ca1-O ср. = 2.550 Å Ca2-O ср. = 2.445 Å</p>
<p>$F^- : z = 0.25,$ $P = 0.84(1), a.u.$ $H_2O : z = 0.293,$ $P = 0.09(1) \Delta z = 0.3$ Å</p>	<p>$z = 0.25, P = 0.94(1), a.u.$ —</p>

Биологический апатит очень близок к стехиомерическому апатиту-(CaF).

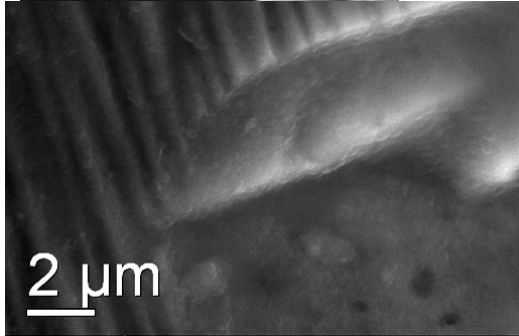
Нанокompозитная структура твердых тканей ротового аппарата конодонта (род *Polygnathus*, отряд *Ozarkodinida*)

Альбидная (белое вещество)

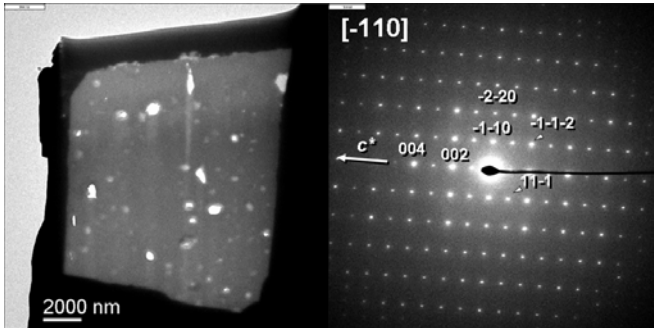
Внешняя кайма

Конодонтовый элемент
Альбидная ткань

СЭМ изображение
поверхности скола зубца



ВР-ПЭМ
изображения
среза
(до и после
фильтрации) и
FFT-картина

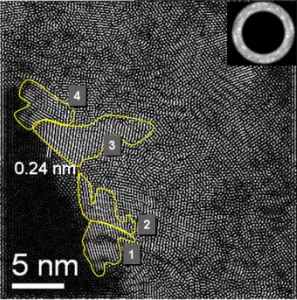
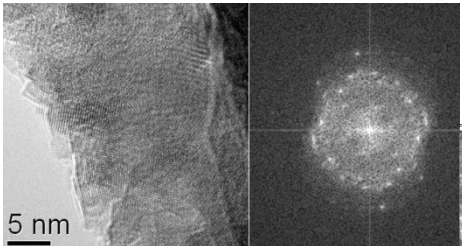
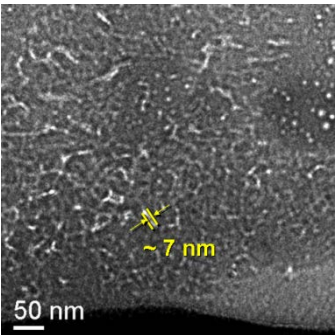


Разориентация
кристаллитов
до 50°

ПЭМ изображение среза зубца и
соответствующая ему ЭД картина

Размер пор нескольких нм до десятков мкм

ПЭМ-изображение
минерализованных фибрилл

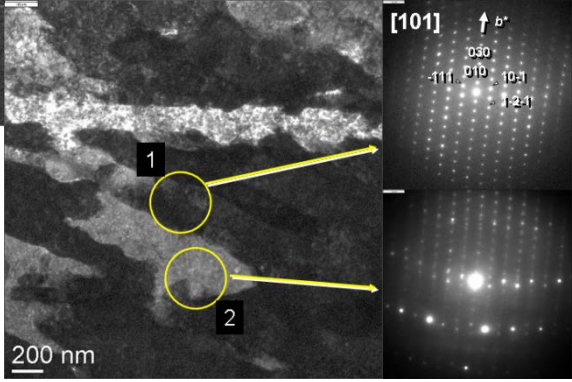
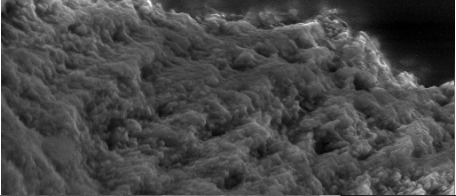


Гиалиновая ткань



Гиалиновая ткань

СЭМ и ПЭМ изображения срезов



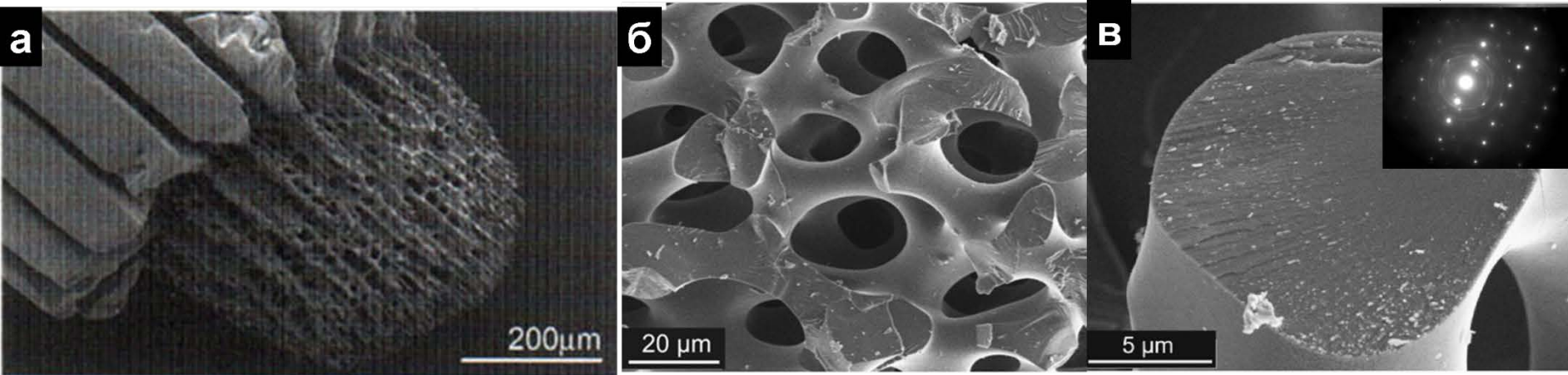
ЭД картины из областей 1 и 2

Вещество твердых тканей (костей, зубов, иголок, скорлупы яиц, экзоскелетов моллюсков и др.) представляет собой наноструктурированный органо-минеральный композит и может проявлять свойства «Мезокристалла»

«Мезокристаллы» представляют собой упорядоченные системы (коллоидные кристаллы), которые состоят из наноблоков (кристаллитов), имеющих определенную кристаллографическую ориентацию. Это метастабильные структуры, включающие в себя непрерывный набор переходных структур между монокристаллами и поликристаллическими агрегатами.

Пористая структура иголки (спикулы) морского ежа (Politi et. al., 2004; Sethmann et al., 2005, 2008)

Монокристалльная картина
электронной дифракции



СЭМ изображения