

Minerálne komponenty v slonovine a mamutovine

JÁN SPIŠIAK, LUDMILA ILLÁŠOVÁ, TOMÁŠ MIKUŠ a MÁRIA SPIŠIAKOVÁ

Mineral components in ivory and mammoth tusk

Úvod

Minerály v živočíchoch a v ľudskom tele (biominerály) majú niekoľko základných funkcií. Medzi najdôležitejšie patrí formovanie kostry (skeletu) a špeciálnych orgánov (zubov, klov a pod.). Jednou zo základných minerálnych zložiek týchto orgánov je bioapatit (súčasť kostí a zubov). Z fosforečnanov sa medzi biominerály zaraduje aj brushit ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), monetit (CaHPO_4) a ostatné variety apatitu. Študovali sme kryštalickú štruktúru slonoviny a mamutoviny.

Metodika

Vzorky sme skúmali rtg. difrakčnou analýzou na rtg. goniometri Philips PW 1710 za podmienok vhodných na analýzu jednoduchých práškových preparátov ($\text{CuK}\alpha$ žiarenie, rozsah snímanej oblasti 4–70 2θ , Geologický ústav SAV Bratislava, analytička RNDr. Ľubica Puškelová). Ako porovnávací materiál sme použili čistý kalcit a prírodný apatit. Zo vzoriek sme urobili niekoľko záznamov. Najprv sme analyzovali leštené platničky (zo slonoviny aj z mamutoviny) a potom sme urobili dva práškové záznamy z rôznych častí vzorky. Záznamy z jednej vzorky boli podobné (na leštených platničkách boli väčšinou slabšie reflexy, resp. niektoré chýbali).

Výsledky a diskusia

Slonie a mamutie kly sa skladajú hlavne z variet apatitu a zvyšok tvorí kolagén. Kolagén patrí medzi asymetrické proteíny, má viac typov, ale iba niektoré sú schopné mineralizácie (Termine a Robey, 1996). Pravdepodobne je hlavným nositeľom apatitu, ktorý sa ukladá na povrchu a v mimobunkovej sieti pomocou elektrostatických nábojov (Eanes, 1973; Skinner, 1987). Podľa rozličných autorov môže kryštalický apatit vznikáť dvoma základnými spôsobmi (Zuzuk, 1995). Je to 1. prechod brushit – amorfný apatit a postupne prechod na kryštalický apatit a 2. priama premena amorfného apatitu na kryštalický. Štúdium systému $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ (obr. 1) v rovnovážnych podmienkach ukázalo, že hydroxylapatit je pomerne stabilnou pevnou fázou v širokej časti diagramu. Zaujímavá je koexistencia s fluidami rozličného pH (pole 9 pH = 4, pole 5 pH = 7 a pole 6 pH = 12). Pravdepodobne veľmi dôležitou vlastnosťou vplývajúcou na zloženie bioapatitu je asociácia s karbonátmi (karbonát-hydroxylapatit).

Ako sme už spomenuli, medzi základné fosforečnany biominerálov patrí chlórapatit, hydroxylapatit a karbonát-hydroxylapatit. V prírode sa ako anorganické minerály vyskytujú len zriedka. Detailná štruktúrna analýza apatitu

potvrdila veľké možnosti substitúcie v mriežke apatitu (Eliot, 1994, a i.). Substitúcia je pomerne široká a zúčastňuje sa na nej F, Cl a OH, ktoré sa môžu vzájomne takmer neobmedzene nahrádzať. Chlórapatit (obsah Cl môže byť až do 7 hm %) v prírode tvorí prizmatické hexagonálne (zriedka aj monoklinické) kryštály bielej farby. Bol opísaný hlavne z vápenatosilikátových rohovcov a zo „znečistených“ mramorov. Hydroxylapatit ($\text{Ca}_5[\text{OH}(\text{HPO}_4)_3]$ spolu s karbonát-hydroxylapatitom ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)\text{OH}$) je zriedkavejší a vyskytuje sa ako drobné novo sa tvoriace zrníčka v produktoch vyžrážania z horúcich prameňov špecifického zloženia (Holy Springs, Georgia, USA), prípadne aj v špeciálnych typoch skarnu. Obidva tieto minerály sú však typické ako biominerály. Špecifickou formou apatitu je kolofán. Je to masívna kryptokryštalická forma apatitu, ktorá je súčasťou fosfátových hornín a fosilných kostí.

Na základe hodnotenia rtg. difrakčných záznamov možno konštatovať, že pri slonovine, ale aj mamutovine ide o kryštalickú látku. Na obidvoch záznamoch (obr. 2) sa prejavil jeden jednoduchý reflex pri 0,341 (nm) a niekoľko menších pri nižších hodnotách (0,227, 0,193, 0,1828, 0,1712 a 0,145 nm; pozri tab. 1). Hlavný reflex pri 0,278 je pomerne zložitý a mohol by zodpovedať koincidencii viacerých blízkych reflexov. Podľa polohy a intenzity reflexov sa zdá, že najpravdepodobnejším základným minerálom slonoviny a mamutoviny je hydroxylapatit. V prípade mamutoviny sú reflexy na zázname ostrejšie a výraznejšie, čo poukazuje na lepšiu „kryštalinitu“ (pravdepodobne vekom sa semiamorfná fáza mení na kryštalickú). Pri štatistickom overovaní tohto zistenia môže metóda slúžiť aj na rozlíšenie slonoviny a mamutoviny. Podobné mineralogické zloženie má aj korytnačí pancier (Spišiak et al., 2008), v ktorom sa identifikoval hydroxylapatit a chlórapatit.

Záver

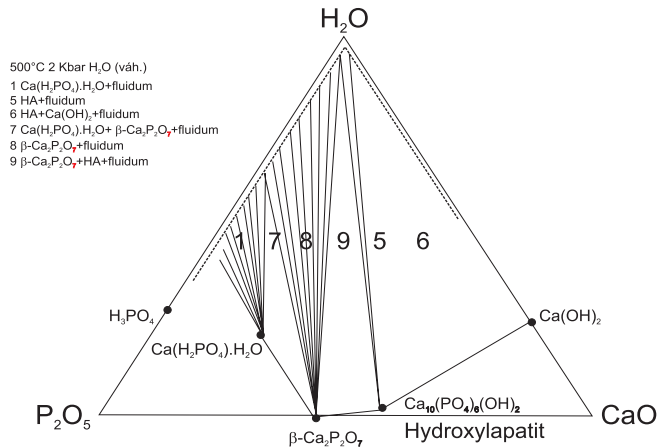
Rtg. difrakčnou analýzou sme skúmali vzorky mamutoviny a slonoviny. V obidvoch prípadoch sa ako hlavná minerálna, kryštalická fáza identifikoval hydroxylapatit. Na záznamoch sa identifikovali reflexy brushitu, čo poukazuje na možnosť vzniku hydroxylapatitu priamou kryštalizáciou z amorfnej fázy. Podľa literárnych údajov modálny obsah hydroxylapatitu v slonovine je cca 65 % a zvyšok tvorí kolagén. Pri mamutovine sú reflexy na rtg. difrakčnom zázname ostrejšie a výraznejšie, čo potvrdzuje lepšiu „kryštalinitu“, t. j. to, že sa semiamorfná fáza vekom mení na kryštalickú.

Práca vznikla s finančnou podporou grantovej úlohy APVT 51-012504, APVV-0279-07 a VEGA 2/0104/08.

Literatúra

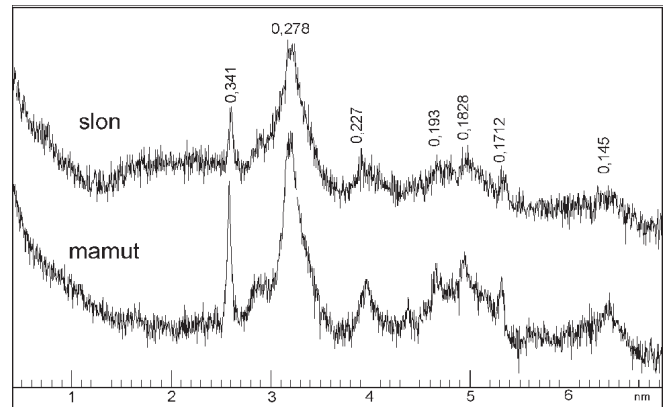
ANDRÁŠ, P., KRÍŽANI, I. & JELEŇ, S., 2004: Minerály ako súčasť ľudského organizmu. *Mineralia Slov.*, 36, 2, 129–136.
 EANES, E. D., 1973: X-ray diffraction of vertebrate hard tissue. In: I. Zipkin (ed.): *Biological mineralization*. New York, Wiley, 227–256.
 ELLIOTT, J. C., 1994: Structure and chemistry of the apatite and other calcium phosphates. *Elsevier (Amsterdam)*, 67.
 GAJDOŠ, A., 1999: Elementárna systemizácia povrchových tvarov v okolí Banskej Bystrice. In: V. Baran (ed.): *Stredné Slovensko – transformácia prírodnej a kultúrnej krajiny*. Geografické štúdie, 6, AFRN UMB Banská Bystrica, 62–66.

MICHAL, P., 2000: Ipelská kotlina – Príroda a človek. *Geografické štúdie*, 10. FPV UMB Banská Bystrica, 200.
 SKINNER, H. C. W., 1987: Bone: Mineral and mineralization. In: J. A. Albright & R. Brant (eds.): *The scientific basis of orthopaedics*. 2nd ed., Norwalk, Appleton & Lange, 199–211.
 SPIŠIAK, J., ILLÁŠOVÁ, L. & TURNOVEC, I., 2008: Zloženie korytnačieho panciera z pohľadu mineralógie. *Gemologický spravodaj*, 5, 26–27.
 TERMINE, J. D. & ROBEY, P. G., 1996: Bone matrix proteins and the mineralization process. In: M. J. Favus (ed.): *Primer ort the metabolic bone diseases and disorders of mineral metabolism*. 3rd ed. Philadelphia, Lippincott–Raven, 24–28.
 ZUZUK, F. V., 1995: A. A. Korago: Vvedeniye v biomineralogiju – recenziya. *Mineral. Žurnal, Moskva*, 17, 2, 100–103.



Obr. 1. Systém CaO – P₂O₅ – H₂O pri 500 °C a 200 MPa tlaku vodnej pary (podľa Skinnera, 2000).

Fig. 1. Phase diagram of the CaO – P₂O₅ – H₂O system (equilibrium phase at 500 °C and 200 MPa water pressure; according to Skinner, 2000).



Obr. 2. Rtg. difrakčný záznam slonoviny a mamutoviny.

Fig. 2. X-ray powder diffraction diagram of ivory and mammoth tusk.

Tab. 1
Rtg. difrakčné línie slonoviny a mamutoviny
X-ray diffraction lines of ivory and mammoth tusk

Namerané hodnoty (nm)				Tabuľkové hodnoty (nm)					
slon		mamut		hydroxylapatit		chlórapatit		karbonát-hydroxylapatit	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
						0.834	5		
						0.828	5	0.828	30
		0.527	20			0.528	5	0.5294	20
								0.4734	20
								0.4082	20
		0.387	20					0.3909	20
		0.344	70	0.344	29	0.354	5	0.345	70
0.34	50					0.339	40		
		0.314	10	0.315	19	0.315	15	0.3162	20
0.301				0.308	21	0.301	40		
0.278	100	0.279	100	0.279	100	0.2853	100	0.2822	100
				0.272	60	0.277	100	0.2722	90
				0.263	30	0.2628	5	0.2636	40
0.227	20	0.2276	40	0.227	19	0.2306	40	0.2271	70
		0.2141	10	0.214	6	0.2181	15	0.2149	20
0.193	30	0.194	20	0.194	18	0.196	50	0.1949	10
				0.188	12			0.1895	50
								0.1877	70
0.1828	20	0.1837	30	0.184	31	0.1838	50		
		0.1805		0.18	20	0.1814	25	0.1808	50
				0.177	18	0.1772	10	0.1782	50
0.1712	20	0.1719	30	0.172	18			0.1722	60
				0.164	4	0.1663	15	0.1643	30
				0.15	8	0.1494	10	0.1519	30
0.145	10	0.1457	20	0.145	17	0.146	15	0.1454	40