

## FOSSILSETE HAMMASTE MINERAALSE KOMPONENDI RÖNTGENDIFRAKTSIOONILISTEST OMADUSTEST

Jüri Nemliher, Elga Mark-Kurik ja Toivo Kallaste

Tallinna Tehnikaülikooli Geoloogia Instituut, Estonia pst 7, 10143 Tallinn  
(nemliher@gi.ee, kurik@gi.ee, kallaste@egk.ee)

**Sissejuhatus.** *In vivo* mineraliseerunud organismide osad: kojad, poolmed, spiikulad, soomused, sise- ja välisskeletiskeleti elemendid ning hambad kujutavad enesest kivististe tekke põhilist lähtematerjali. Fossiliseerumine on protsess, kus biomineralisatsiooniprotsesside tõttu tekkinud skeletielemendid kaotavad oma organo-mineraalse ko-polümeeri omadused ning kujunevad *post mortem* muutuste käigus mineraalseteks agregaatideks – kivististeks.<sup>1</sup> Kivistisena säilumise tõenäosus on seotud skeletielemendi primaarse orgaanikasisaldusega, mis varieerub suurtes piirides – sõltuvalt taksonist, mineralisatsioonitüübist ning ka toeselemendi koettüübist. Madalaima orgaanikasisaldusega on teadaolevatest kudedest selgroogsete hammaste email, kus orgaanilise aine sisaldus on ~12 – 15 %. Seevastu näiteks lingulaatide kodades on ligi 80 % orgaanilist ainet.

Enimlevinud biomineraalid on räni, kaltsiit, aragoniit ja apatiit. Fosfaatse (apatiitse) biomineralisatsiooni produktideks on näiteks lingulaatide kojad ning selgroogsete soomused, luud ja hambad. Neid moodustav apatiidi erim varieerub taksoniti, kuid on üldiselt kirjeldatav kui F – OH – CO<sub>3</sub>-apatiit (Nemliher et al. 1997), mis, temast koosneva skeletiosa säilimisel kivistisena, muutub diageneesi käigus F – CO<sub>3</sub>-apatiidiks (Puura & Nemliher 2001) ning lõppfaasis (metamorfism) F-apatiidiks (McArthur 1985).

Silmas pidades teatud bioapatiitide eripärasid on väga informatiivseks meetodiks seda tüüpi mineralisatsiooni uuringutel röntgendifraktsioonanalüüs. Lisaks keemilist koostist peegeldavale difraktsiooniliste refleksi asukohale kannab nende kuju eneses informatsiooni kõige pisemate monokristallide (kristalliitide) suuruse ja deformeerituse kohta vastavas võresuunas; samuti on võimalik hinnata osakeste jaotust suuruse järgi uuritavas proovis. Nii on selgunud, et kojad, soomused ja luud on üles ehitatud ühest prismalist apatiidi kristalliitide generatsioonist, mille mõõtmed, piklikkuse aste ja suhted orgaaniliste molekulidega on taksoniti erinevad (vt eelnevaid viiteid). On oluline rõhutada, et difraktogrammidele leitud kristalliitide mõõtmete hinnang on heas korrelatsioonis TEM/SEM mõõtmistel saadutega (Farina et al. 1999); eriti arvestades vigu, mis sellisel puhul võivad tekkida (Ziv & Weiner 1994).

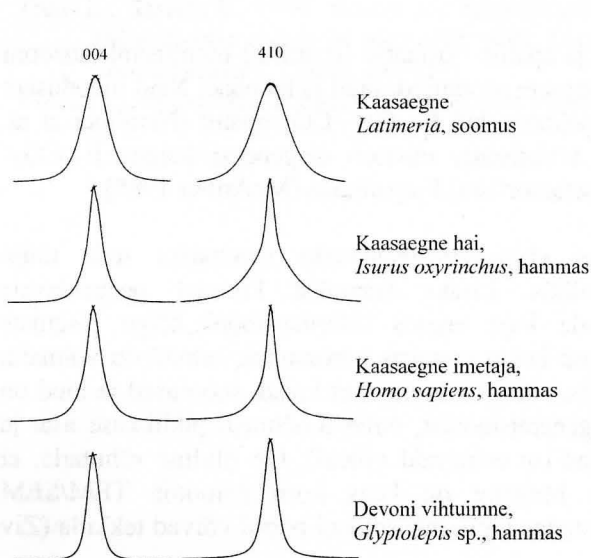
Tafonoomilisele kaole hästi vastupidavate hammaste materjali difraktsioonireflekside kuju on aga komplitseeritum; parima tulemuse saab lähendades mõõdetud punktiparvele kahte kellukakujulist profiilifunktsiooni (Nemliher et al. 1997) ning seetõttu on vastav koettüüp kirjeldatav koosnevana kahest diskreetsest kristalliitide seeriast (Michel et al. 1995).

Käesoleva töö raames uuriti röntgendifraktomeetriliselt selgroogsete hammaste erinevate koettüüpide apatiiti, eesmärgiga siduda röntgendifraktsioonilised omadused histoloogiliste koettüüpidega ja hinnata nende omaduste püsivust ajaloolises ja geoloogilises ajas. Laiemaks eesmärgiks on hinnata selgroogsete hambaemali (emailoidi) kristalliinsuspildi rakendusvõimalusi problemaatilise päritoluga kivististe taksonite identifitseerimisel.

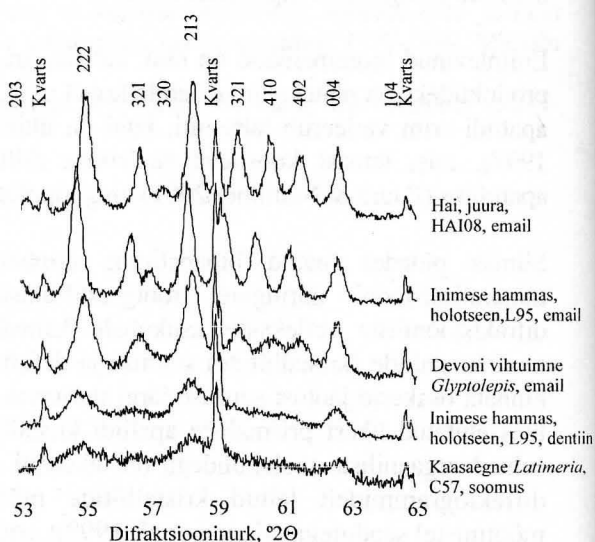
**Materjal ja meetodid.** Uuringumaterjali (tabel 1) moodustasid erivanuseliste imetajate (inimese), haide, vihtuimse ja sarkopterüügi hammaste apatiit; võrdlusmaterjalina kasutati kaasaegse kukkurlooma konti ja vihtuimse soomust. Dentiini ja emaili eraldamine toimus mehhaaniliselt. Peenestatud proovidest eemaldati orgaanika H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> abil oksüdeerides, korrektsioonistandardiks lisati ~10 % kvartsi. Proove uuriti röntgenkiirguse abil Co-kiirguse difraktsiooni tingimustes vahemikus 28 - 44 ja 53 - 65 °2 $\theta$ , mis sisaldab 15 apatiidi ning 5 kvartsi refleksi. Kasutati kõigi apatiidi refleksidele laienevat üheajalist (*whole-pattern-fitting*) genereeritud (kasutati *modified Lorenzian*-tüüpi kellukat) profiilifunktsiooni lähendust mõõdetud difraktogrammidele. Lähenduse ning kellukakaujulist funktsiooni parameetrite lahtiarvutamise meetodika

Tabel 1. Uuringumaterjal.

Proov	Liik	Objekt	Asukoht	Vanus
GI744/1	<i>Glyptolepis</i> sp.	Dentiin+email	Eesti	Devon
GI744/2	<i>Glyptolepis</i> sp.	Kogu hammas	Eesti	Devon
SAR1	<i>Sarcopterygii</i> gen et sp.	Kogu hammas	Eesti	Devon
HAI08	hai, gen et sp	4 hamba emailoid	Leedu	Juura
988	<i>H. sapiens</i>	Hambaemail	Tallinn <sup>1</sup>	14. saj
LI95	<i>H. sapiens</i>	Hambaemail	Tartu <sup>2</sup>	18. saj
LI95A	<i>H. sapiens</i>	Dentiin	Tartu <sup>2</sup>	18. saj
ELISH	<i>H. sapiens</i>	Piimahammas	Eesti	Retsentne
ELISH2	<i>H. sapiens</i>	Piimahammas	Eesti	Retsentne
HAI03	<i>Isurus oxyrinchus</i>	Terve hammas	Vaikne Ookean, NSW	Retsentne
C57	<i>Latimeria chalumnae</i>	Soomus	India O., Grande Comore	Retsentne
1790	<i>Macropus eugenii</i>	Luu	Austraalia	Retsentne

<sup>1</sup> St Barbara Kalmistu<sup>2</sup> Lillemäe Kalmistu

Joonis 1. Uuritud proovide röntgendifraktogramm



Joonis 2. Sobituskõverate summaarne kuju kristalliitide pikitelje suunas (004) ja risti (410).

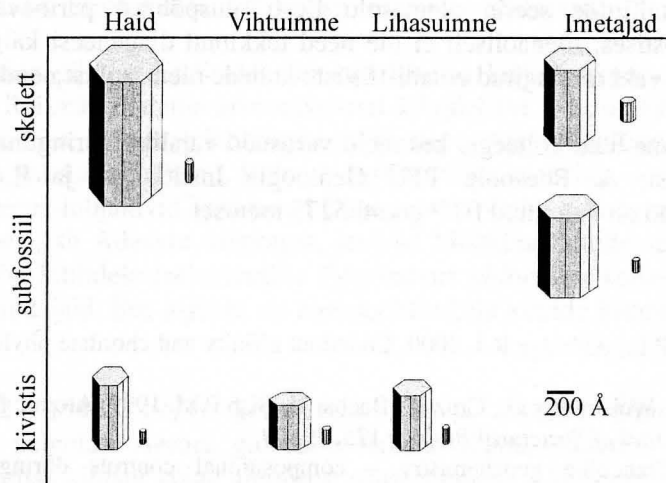
on lähemalt kirjeldatud varemilmunud töös (Nemliher & Kallaste 2002). Difraktsioonipildi kujunemisse oma osa panustavate kristalliitide seeria osa määrati proportsionaalselt selle protsendiga integraalsest intensiivsusest üle kogu difraktogrammi.

**Tulemused.** Selgus, et uuritud proovide difraktomeetriline kristalliinsuspilt varieerub laias vahemikus (joonis 1). Selle lahtiarvutamise tulemused on toodud tabelis 2.

Silmas pidades **bioloogilisi** objekte ilmneb, et email(oid)i mineraalne komponent on difraktomeetriliselt kirjeldatav koosnevana kahest (tabelis 2 “kristall\_1” ja “kristall\_2”), teineteisest suurusjärgu võrra erineva kujuseeriaga kristalliitidest. Hambaemail(oid) koosneb enamuses prismalistest apatiidi kristalliitidest ( $xx \times xxx \text{ \AA}$ ), mis tementeerib suuremaid ja mõnevõrra lapikumaid kristalliite ( $xxx \times xxx \text{ \AA}$ ). Viimast tüüpi kristalliitide esinemine on selgelt seotud vaid email(oidi)ga ning võib oletada, et nende kuju ja suurus on teatud taksonoomilise kontrolli all (vrld hai ja imetaja). Samuti ilmneb tabel 2 andmetest, et hammaste dentiin on üles ehitatud kristalliitidest, mille suurus ja kuju on sarnane emaili põhimassi ning ka luude ja soomuste vastavate näitajatega. Märkimisväärseid erinevusi nende erinevate histoloogiliste koetüüpide mineraalse komponendi kristalliitide vahel ei ilmne.

**Tabel 2.** Arvutuslikud elementaarkristalliidi suurused uuritud proovides.

Proov	% kristall_1	kristall_1(Å) [hk0]×[001]	kristall_2(Å) [hk0]×[001]
GI744/1	26	273 × 282	20 × 174
GI744/2	81	168 × 332	35 × 128
SAR1	88	240 × 455	34 × 80
HAI08	62	445 × 664	58 × 78
988	35	443 × 625	56 × 88
LI95	33	387 × 727	87 × 73
LI95A			69 × 150
ELISH	33	377 × 539	50 × 130
ELISH2	26	353 × 597	43 × 126
HAI03	15	516 × 960	50 × 158
C57			73 × 125
1790			91 × 296

**Joonis 3.** Elementaarkristalliitide suuruste rekonstruktsioon erivanuseliste haihammaste, vihtuimse hamba ning inimhammaste emailide jaoks

Vaatamata suuremate kristalliitide suhteliselt väiksemale osakaalule email(oid)is on kristalliinsuse hüppelist kasvu (vt joonis 1) reas soomus – dentiin – luukude – email[oid] interpreteeritud just sellest komponendist põhjustatuna. Kuna otseselt mõõdetud difraktogrammide summaarset kristalliinsust mõjutab ka võreparameetrite väärtus, siis veelgi drastilisemalt ilmneb see sobituskõverate võrdluses (joonis 2).

Erinevalt kaasaegsete lingulaatide kodade mineraalses komponendis toimuvatest suurtest muutustest (Nemliher & Kallaste 2002) hambaapatiitide **subfossiilse** arengu etapil mingeid märkimisväärseid muutusi röntgendifraktomeetrilistes omadustes tuvastada ei õnnestunud – kristalliitide generatsiooni “kristall\_1” osakaalu kasv (tabel 2) jääb fluktuatsiooni piiresse. Taolist erinevust nt. subfossiilsetest lingulaatidest (Puura & Nemliher 2001) on siinkohal selgitatud vastavates koetüüpides esineva orgaanilise aine vähesusega juba *in vivo*.

Võrreldes retsentsete analoogidega on paleosoilise vanusega **fossiilsete** hammaste mineraalses komponendis toimunud olulised muudatused (joonised 1 - 3). Tabelis 2 esitatud tulemustest nähtub, et kivistise diagenetilise arengu käigus on toimunud oluline ainese ümberjagunemine generatsiooni “kristall\_1” kasuks. Samas ei ole generatsiooni “kristall\_2” mõõtmed retsentsete analoogidega võrreldes oluliselt muutunud. Samuti on diageneesi käigus nivelleerunud esimese komponendi kristalliitide mõõtmed, mida on siinkohal interpreteeritud kui apatiitse faasi kristalliitide mõõtmete

olekut, mis on tasakaalus ümbriskivimites valitsevate parameetritega. Eriti oluline on aga siin asjaolu, et säilunud on ka kivistunud hammaste kahekomponendiline ehitus, mis on "päranduseks saadud" fossiili lähtematerjalist.

Ülaltoodust teeme me järgmised järeldused:

1. Selgroogsete hambaemal(oid)i röntgendifraktsioonilised omadused on spetsiifilised ning võimaldavad seda kristalliinsuspildi alusel eristada teist tüüpi fosfaatse biomineralisatsiooni käigus tekkinud kudedest.
2. Kaks diskreetset erisuuruste kristalliitide generatsiooni hambaemali koostises on eristatavad nii uuritud retsentisel, subfossiilsel kui fossiilsel materjalil. See lubab oletada, et need kristalliitide generatsioonid võivad soodsatel tingimustel säilide isegi geoloogilises ajas ning võivad anda informatsiooni ka problemaatilise kuuluvusega fossiilsete taksonite skeleti kristalliitide omaduste kohta.

Läbi viidud töö käigus saadud andmekogum võib olla mudeliks, saamaks lisaargumente mõningate probleemse taksonoomilise kuuluvusega kivististe, nt konodondiloomade (Donoughe et al. 2000) fülogeneetilise kuuluvuse täpsustamiseks. Samuti saab esitatud mõttekäigu valguses ümber interpreteerida 2 kristalliitide seeria olemasolu Eesti aluspõhjast pärinevate Devoni rüükalade skeletifragmentide koostises: tõenäoliselt ei ole need tekkinud diageneesi käigus, nagu algul oletati (Nemliher et al. 1996), vaid on tingitud emaili-taoliste kudede olemasolust nendes.

**Tänuavaldused.** Täname häid kolleege, kes meid varustaid vajaliku uuringumaterjaliga: R. Altmäele Eesti Ajalooinstituudist, A. Soesoole TTÜ Geoloogia Instituudist ja P. Janvier'ile Prantsuse Loodusmuuseumist. Töö on valminud ETF granti 5275 toetusel.

## Kasutatud kirjandus

- Donoughe P.C.J., Forey P.L., Aldridge R.J. 2000. Conodont affinity and chordate phylogeny. *Biological Review* 75, 191–251.
- Farina M., Schemmel A., Weismüller G., Cruz R., Bachar B. Bish P.M. 1999. Atomic force microscope study of tooth surfaces. *Journal of Structural Biology* 125, 39–49.
- McArthur J.M. 1985. Francolite geochemistry – compositional controls during formation, diagenesis, metamorphism and weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 23–35.
- Michel V., Ildefonse P., Morin G. 1995. Chemical and structural changes in *Cervus elaphus* tooth enamels during fossilization (Lazaret cave): a combined IR and XRD Rietveld analysis. *Applied Geochemistry* 10, 145–159.
- Nemliher J., Kallaste T. 2002. *Post mortem* alteration of shell apatite of *Disciniscia tenuis* from Lüderitz, Namibia. *Lithology and Mineral Resources* 37, 21–27.
- Nemliher J., Kallaste T., Puura I. 1997. Hydroxyapatite varieties in Recent fish scales. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Geology* 46, 187–196.
- Nemliher J., Laas T., Kallaste T., Puura I. 1996. Mineral composition of the dermal skeleton of Devonian fishes from Estonia. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Geology* 45, 203–215.
- Puura I., Nemliher J. 2001. Apatite varieties in Recent and fossil linguloid brachiopod shells. *The Systematics Association Special Volume Series* 63, 7–16.
- Ziv V., Weiner S. 1994. Bone crystal sizes: a comparison of transmission electron microscopic and X-ray diffraction line width broadening techniques. *Connective Tissue Research* 30, 195–175.