

МУЛЬТИЭЛЕМЕНТНЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МИКРОАНАЛИЗ В ИССЛЕДОВАНИЯХ БИОМИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

С.Л. Вотяков*, Д.В. Киселева*, А.Ю. Розанов**,
Н.В. Чередниченко*, Г.Т. Ушатинская**

**Институт геологии и геохимии УрО РАН*

620151, г. Екатеринбург, пер. Почтовый, 7

E-mail: votyakov@igg.uran.ru, kiseleva@igg.uran.ru

***Палеонтологический институт РАН,*

117312, г. Москва, ул. Профсоюзная, 123

E-mail: aroza@paleo.ru

Поступила в редакцию 15 декабря 2006 г.

В работе на примере типичных представителей продуктов биостимулированной и биоконтролируемой минерализации (конодонтов, ископаемых разновозрастных строматолитовых построек, современных цианобактериальных матов, минеральных компонент зубных тканей современного человека) решена задача отработка методик пробоподготовки и проведения мультиэлементного масс-спектрометрического микроанализа. Полученные данные проанализированы на основе литолого-геохимического и биокристаллохимического подходов. Разработанные методики пробоподготовки и проведения микроанализа могут быть использованы при исследованиях микропримесного состава ископаемых бикарбонатов и биофосфатов.

Ключевые слова: *ИСП-МС анализ, биоминералы, строматолиты, конодонты, зубные ткани.*

MULTIELEMENT ICP-MS MICROANALYSIS IN BIOMINERAL FORMATIONS STUDIES

S.L. Votyakov*, D.V. Kiseleva*, A.Yu. Rosanov**,
N.V. Cherednichenko*, G.T. Ushatinskaya**

**Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS*

***Paleontological Institute RAS*

In present work by the examples of typical representatives of biostimulated and biocontrolled mineralization products (conodonts, fossil stromatolitic formations, modern cyano-bacterial mats, modern human tooth tissues) a method of sample preparation and multielement microanalysis by ICP-MS is developed. Obtained data is analyzed on the basis of crystal chemistry and lithological – geochemical approaches. Introduced analytical methods can be used for microelement composition investigations of fossil phosphate and carbonate biominerals.

Key words: *ICP-MS analysis, biominerals, stromatolites, conodonts, tooth tissues.*

Введение

Биоминерализация – процесс, посредством которого организмы формируют минералы, причем их образование в органической матрице происходит двумя основными путями [Veis, 2003]. В первом случае («биологически-стимулированная» минерализация) минеральная фаза развивается в окружающей среде из насыщен-

ного раствора, содержащего необходимые ионы, при «вмешательстве» живого организма для образования и локализации минерального осадка. Во втором случае («биологически контролируемая» минерализация) минеральная фаза развивается под непосредственным и постоянным «контролем» организма таким образом, что минеральный осадок не только локализуется, но и получает уникальные кристалличес-

кие свойства, которые обычно не развиваются при осаждении из насыщенного раствора ионов; при этом форма, размер и ориентация кристаллов могут контролироваться участвующими в процессе клетками. Почти все биоминеральные структуры развиваются на заранее сформированной матрице, состоящей из продуктов выделения многоклеточных эпителиальных тканей. Кальций-содержащие минералы составляют примерно 50 % из всех известных биоминералов (кальций выполняет многие фундаментальные функции в клеточном метаболизме). Сегодня термин «биоминерал» означает не только схему его образования при участии клетки, но и его специфический композиционный состав – наличие минеральной и органической компоненты. Синтетические биоминеральные полимеры (композиты) – совершенно новый класс практически важных материалов для науки и техники [Баринов, Комлев, 2005].

Большое число публикаций посвящено исследованиям структуры, состава и свойств биоминеральных образований (см. например, [Carbonates..., 1983; Biomineralization, 2003; Вотяков и др., 1993, 2005; Courier et al., 2004]). Особенности элементного состава примесей и соотношение изотопов кислорода, углерода, азота, стронция активно «востребованы» в геоэкологических построениях. Тем не менее и сегодня актуальными остаются задачи разработки новых материаловедческих методик исследования биоминеральных образований и обоснования новых схем их типизации, в частности, на основе данных по вхождению ионов микропримесей в минеральную составляющую, по свойствам их органической компоненты. Известна способность биоминералов накапливать и сохранять примесные микроэлементы, воздействию которых подвергается организм, что позволяет предполагать перспективность использования микропримесного состава в качестве геоиндикатора. Актуальна задача, связанная с анализом состава, структуры и свойств биоминеральных объектов, как отражения специфики геоэкологических условий и процесса их образования: окислительно-восстановительной обстановки, температуры, солености палеобассейна, радиационного облучения (общепланетарного и локального) и др.

Большинство современных геохимических исследований базируются на масс-спектрометрических данных; масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) за-

нимает лидирующую позицию в элементном и изотопном анализе благодаря высокой чувствительности, многокомпонентности, универсальности и скорости анализа. Современная ИСП масс-спектрометрия позволяет проводить измерения низких и ультранизких содержаний сразу нескольких десятков элементов с динамическим диапазоном до девяти порядков величины вплоть до содержаний 10^{-9} - 10^{-13} %. Но этого можно достичь только строгим соблюдением аналитической процедуры с минимизацией загрязнений как из реагентов и посуды, используемых при анализе, так и из лабораторной среды (воздуха и др.). Большое число публикаций посвящено описанию процедуры минимизации внешних загрязнений (см. например, [Armstrong, Chai, 2003]). Тем не менее и сегодня актуальными остаются задачи разработки практических приемов и методик проведения пробоподготовки и измерения низких и ультранизких содержаний элементов в разнообразных биоминералогических пробах.

Цель работы – отработка методических основ пробоподготовки и проведения мультиэлементного микроанализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой биоминералогических проб – конодонтов, ископаемых разновозрастных строматолитовых построек, современных цианобактериальных матов, минеральных компонент зубных тканей современного человека – типичных представителей продуктов биостимулированной и биоконтролируемой минерализации; приложение результатов к геоэкологическим, палеогеодинамическим, палеоклиматическим построениям.

Экспериментальная часть

Минимизация загрязнений. Аналитические работы проведены на квадрупольном ИСП-масс-спектрометре ELAN 9000 (PerkinElmer) в комплексе чистых помещений (Институт геологии и геохимии УрО РАН), который выполнен по принципу «комната в комнате» и имеет систему вентиляции и кондиционирования воздуха, систему электроснабжения и автоматики, систему газоснабжения и пожарной сигнализации. Реализованные в КЧП технические решения обеспечивают чистоту в помещениях класса 7 и 8 ИСО.

Уровень контрольного опыта напрямую зависит от чистоты реагентов для пробоподготовки, чистоты посуды и окружающей среды в

лаборатории. Используемые для пробоподготовки и проведения анализа реактивы квалификации ОСЧ дополнительно очищались методом «недокипящей» дистилляции в системе перегонки кислот BSB-939-IR (Berghof), принцип действия которой основан на испарении при температуре на 10-15°C ниже точки кипения вещества и нормальном давлении. При этом все нелетучие вещества остаются в остатке, а также минимизируется перенос загрязнений каплями.

Для проведения анализа использовалась ультрачистая вода с удельным сопротивлением 18,2 МОм·см, очищенная в системе Millipore. Очистка от загрязнений происходила в два этапа: предварительно очищенная в системе обратного осмоса и электродеионизации вода поступает в систему конечной очистки (MilliQ), включающую стадию фотоокисления ультрафиолетовой лампой, которая разрушает органические соединения, в том числе соединения органики с металлами. Продукты окисления удалялись ионообменными смешанными смолами.

Для сверхчистых работ в лаборатории использовалась химическая посуда из полипропилена и политетрафторэтилена; кварцевая посуда применялась только для хранения, а стеклянная – для вспомогательных работ. Очистка посуды из полипропилена и политетрафторэтилена осуществлялась следующим образом: протиралась спиртом, затем помещалась в толстостенный кварцевый стакан и кипятилась в реактивах: в смеси $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (1 : 1), два раза в HNO_3 (1 : 1), три раза в HCl , три раза в дистиллированной воде, длительность кипячения составляла 15 мин.

Проведение измерений на масс-спектрометре ELAN 9000. Подготовленные для анализа растворы проб разбавлялись 1%-ным раствором азотной кислоты и переводились в полипропиленовые контейнеры. Для коррекции дрейфа чувствительности прибора в раствор вносился внутренний стандарт (индий). Для измерений использовался аргон чистоты 99,998 %. Перед началом работы прибор проходил процедуру оптимизации для достижения максимальной чувствительности ионов M^+ и минимизации сигналов от M^{2+} , MO^+ и фона в области $m/z = 220$. Типичные операционные условия масс-спектрометра ELAN 9000 при мультиэлементном анализе проб следующие: мощность радиочастотного генератора – 1300 Вт, материал конусов интерфейса – платина или никель. Для построения градуировочных зависимостей

использовались мультиэлементные стандартные растворы.

Контроль правильности результатов анализа. Ключевым моментом при анализе микрокомпонентного состава биоминеральных объектов является контроль правильности полученных результатов. Главная проблема – отсутствие стандартных образцов биоминералов (эко-геохимических проб) определенного вида. Например, в базе данных стандартных образцов GeoReM (Институт химии Макса Планка, Германия) из 1200 геологических стандартных образцов только 3 являются биоминеральными образованиями (кость, зола кости и костяная мука). Исследователям приходится прибегать к методам стандартных добавок и изотопного разбавления [Lee et al., 1999], которые являются более точными методами, чем применение градуировочных графиков с внешним элементом сравнения, а также использовать внутрилабораторные стандартные образцы (СО – моржовый клык, золу костей животных) [Lochner et al., 1999; Budd et al., 1998] и проводить контрольные измерения независимыми спектрометрическими методами ИСП-АЭС, ТИМС и др. В настоящей работе для контроля правильности полученных результатов использованы государственные СО апатита А-2463 и апатитового концентрата АК-2462, по составу наиболее близкие к биоминеральной компоненте конодонтов и зубной эмали; результаты, полученные при анализе СО, удовлетворительно согласуются с их паспортными данными.

Результаты и обсуждение

Особенности микроэлементного состава минеральной компоненты ископаемых биогермов и современных цианобактериальных матов. Строматолиты – окаменевшие продукты жизнедеятельности древних цианобактериальных сообществ, типичные представители класса биоминеральных образований [Заварзин, 2005]. Цианобактерии (сине-зеленые водоросли) «открыли» на Земле внешний источник энергии (солнечный свет); именно цианобактерии послужили первичными производителями органического вещества и свободного кислорода в атмосфере Земли. Было установлено, что за время фоссилизации они не успевают разрушиться и сохраняются даже лучше, чем другая фауна [Розанов, 2005]. Это свойство является незаменимым не только при палеорекострук-

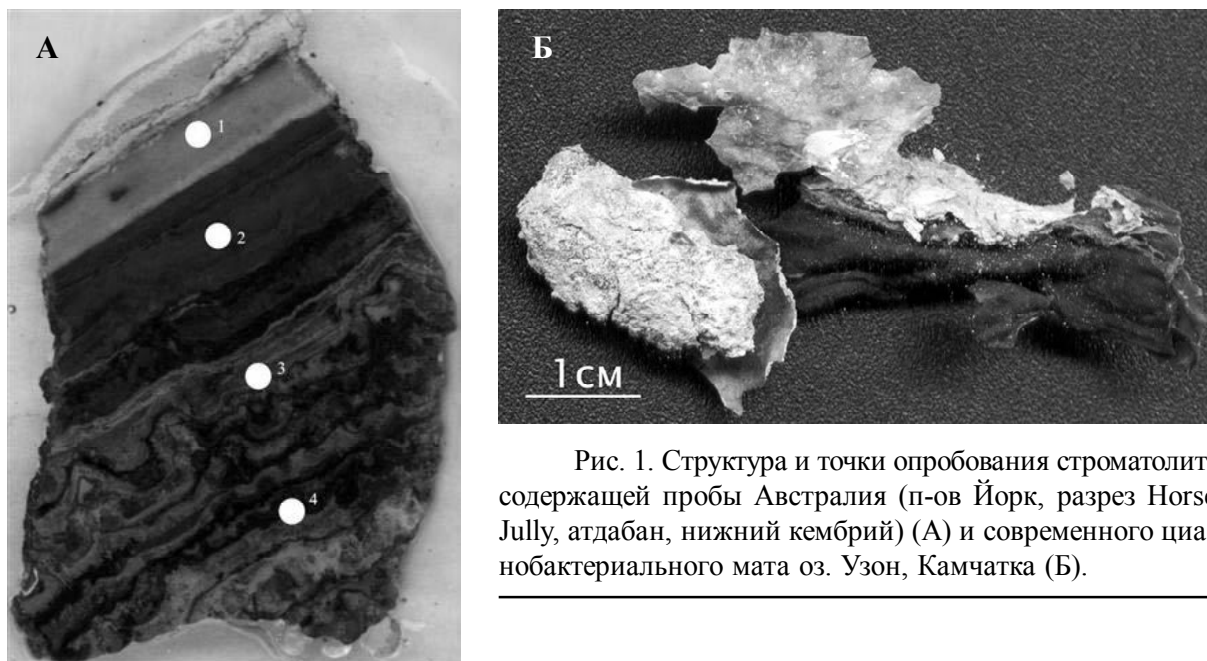


Рис. 1. Структура и точки опробования строматолит-содержащей пробы Австралия (п-ов Йорк, разрез Horse Jully, атдабан, нижний кембрий) (А) и современного цианобактериального мата оз. Узон, Камчатка (Б).

циях геодинамических, фациальных, климатических, окислительно-восстановительных обстановок, но и для решения обратной задачи об идентификации роли биологических объектов в формировании минерального облика планеты, поскольку «...присутствие органического вещества влияет на само образование кристаллов, создавая специфические «тени» морфологически оформленных биологических объектов, подчеркнутые дефектами кристаллической решетки» [Розанов, 2005]. Изучение микрогеохимии и минералогии строматолитоподобных образований актуально в связи с необходимостью реставрации самых ранних этапов развития Земли; особенно интересны архейские биогермы, поскольку они являются самыми древними ископаемыми с возрастом, превышающим 3.5 млрд. лет, интерпретируемыми как бактерии (цианобактерии). Строматолитоподобные образования характеризуются сложным композитным составом, низкой кристалличностью минеральных составляющих, микро- и наноразмерами кристаллов, высокой степенью неоднородности состава и свойств, для них характерен специфический микроэлементный и изотопный состав, наличие ОН-групп и воды. Исследование и интерпретация особенностей микроэлементного состава строматолитов достаточно сложная аналитическая и литолого-геохимическая задача; отметим работу [Вотяков и др., 1993], в которой детально исследованы физико-химические свойства строматолитсодер-

жащих известняков и доломитов всех основных стратонев рифея Южного Урала и частично рифейских карбонатов других регионов СССР и мира; авторами цитированной работы обоснован и последовательно реализован локальный минералого-геохимический подход к исследованию слоистой структуры строматолитовых построек.

Объекты исследования: серия разновозрастных строматолитов (Карелия, возраст 2 млрд. лет; Монголия I и II, верхний венд и нижний кембрий; Австралия, нижний кембрий; Краснодарский край, неоген) и серия современных цианобактериальных матов из коллекции А.Ю. Розанова и Г.Т. Ушатинской (ПИН РАН). В качестве модельной системы с различными условиями существования колоний сине-зеленых водорослей выбрано три реликтовых сообщества - аналога экосистем прошлого, наблюдаемых в экстремальных условиях [Заварзин, 2001]: термофильные сообщества гидротерм, ответственные за формирование газового состава атмосферы путем превращения восстановленных вулканических эксаляций в кислородную атмосферу (оз. Узон, Камчатка); галофильные сообщества соленых лагун, где развиваются циано-бактериальные маты – предшественники строматолитов (оз. Сиваш и оз. Кояшское, Крым); алкалофильные сообщества содовых озер, как вероятные аналоги континентальной биоты прошлого (оз. Дабас-Аур, Бурятия).

Пробоподготовка. Минералогический состав всех изученных нами строматолитов и цианобактериальных матов достаточно слож-

ный (пробы – многофазны), что вызывает ряд проблем при их подготовке к мультиэлементному микроанализу. В ископаемых строматолитовых постройках доминирующей минеральной компонентой является кальцит (доломит), в то время как в цианобактериальных матах кальцит составляет 0-40 %; в последних фиксируется также галит (до 20 %) и гипс (до 15-20 %). Для современных матов характерна наиболее низкая кристалличность минеральных компонент, высокая степень неоднородности фазового состава и свойств, микро(нано)размеры кристаллов. Во всех цианобактериальных матах и в части ископаемых строматолитовых биогермов по данным термогравиметрического анализа установлено присутствие органического вещества – битумоидов (8-20 %) и гуминовых кислот (12-20 %). Для детализации степени неоднородности свойств ископаемых строматолитовых построек для каждой из них был исследован ряд визуально различных участков (в частности, точки 1-3 на рис. 1); к этим зонам привязаны все последующие данные. Для современных цианобактериальных матов были получены лишь интегрированные характеристики микропримесного состава проб, поскольку в них выраженной внутренней структуры визуально не наблюдалось.

Навески препаратов от 1-2 до 50 мг (в зависимости от степени неоднородности) проб обрабатывались соляной кислотой в тefлоновых бюксах; после окончания газовой выделения они выпаривались до влажных солей. Содержимое бюксов обрабатывалось 0.5 мл концентрированной соляной кислотой для удаления карбонатной составляющей, а для растворения органических остатков – переводилось в нитраты последовательной обработкой концентрированной азотной кислотой и пропариванием смесью $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ при температуре 160°C в течение 2 час с последующей отгонкой реакционной смеси и упариванием содержимого бюксов до влажных солей. Для удаления силикатной составляющей в пробы добавляли смесь плавиковой и азотной кислот (1 : 1). Продукты выдерживались при температуре 130°C, затем выпаривались до сухих солей; для перевода в нитраты и удаления фторидов проводилась двойная обработка азотной кислотой с последующей отгонкой до сухих солей.

Результаты. На рис. 2 представлены данные по распределению РЗЭ в современных цианобактериальных матах и ископаемых биогер-

мах (нормировка содержаний РЗЭ проведена на постархейские австралийские сланцы PAAS [McLennan et al., 1989]). Как в серии изученных проб, так и в рамках одной пробы по ее различным зонам наблюдаются весьма контрастные и разнообразные по форме распределения спектры РЗЭ. Известно (см. например, [McLennan et al., 1990]), что разнообразие спектров РЗЭ в осадочных породах контролируется тектоническими условиями их формирования и составом источников сноса. Обобщая данные многих литолого-геохимических исследований (их подробный обзор см., например, в монографии [Маслов, 2005]), наиболее перспективными для палеорекопекций тектонических обстановок формирования осадочных последовательностей является группа редкоземельных элементов, а также Th, Sc и ряд высокозарядных элементов (V, Mo, Co и др.). Эти элементы слабо растворимы в воде и, следовательно, почти без потерь перемещаются из областей размыва в области осадконакопления; при этом спектры РЗЭ пород источников сноса в подавляющем большинстве случаев сохраняются и в осадочных породах. В соответствии с цитированной работой нами проведены оценки значений различных литолого-геохимических индикаторов, фиксирующих особенности источников сноса (LREE/HREE , $(\text{La/Yb})_{\text{норм}}$, Eu/Eu^*), палеогеодинамической обстановки ($(\text{Fe+Mn})/\text{Ti}$), присутствие эксгальационных компонентов (Sr/Ba), палеосоленость (Mo/Mn , $\text{V}/(\text{V+Ni})$, V/Mn , Mo/Co , V/Co , U/Th , V/Cr , Ni/Co , $\text{U}_{\text{аутиген}}$) и окислительно-восстановительную обстановку придонных слоев воды (Ce/Ce^*); полученные численные значения показателей для исследованных ископаемых строматолитов и современных цианобактериальных матов представлены в табл. 1.

Современные цианобактериальные маты. В исследованной группе матов условно можно выделить три контрастных типа, характеризующихся различными содержаниями и формами распределений РЗЭ, редких и рассеянных элементов. Для образцов первого типа (оз. Узон, Камчатка) характерно пологое распределение лантаноидов со значимым относительным обогащением легкими РЗЭ ($\text{LREE/HREE} = 69,5$ и $(\text{La/Yb})_{\text{норм}} = 8,7$). Величина индикатора присутствия в осадках эксгальационных компонентов максимальна и составляет 118, что, по-видимому, является свидетельством повышенной вулканической активности в районе оз. Узон. Величина индекса палеосолености свиде-

тельствуют о преимущественно пресноводном характере отложений ($Sr/Ba = 0,87$). Установлено, что группа индикаторов $V/(V+Ni)$, V/Mn , V/Co , V/Cr и Ni/Co , предполагающая преимущественно окислительную обстановку оз. Узон,

ведет себя достаточно согласованно. Для образцов второго типа (оз. Кояшское и Сиваш, Крым) наблюдается значительное сходство спектров РЗЭ: пологое распределение с положительной европиевой аномалией ($Eu/Eu^* = 1,10-0,08$) и

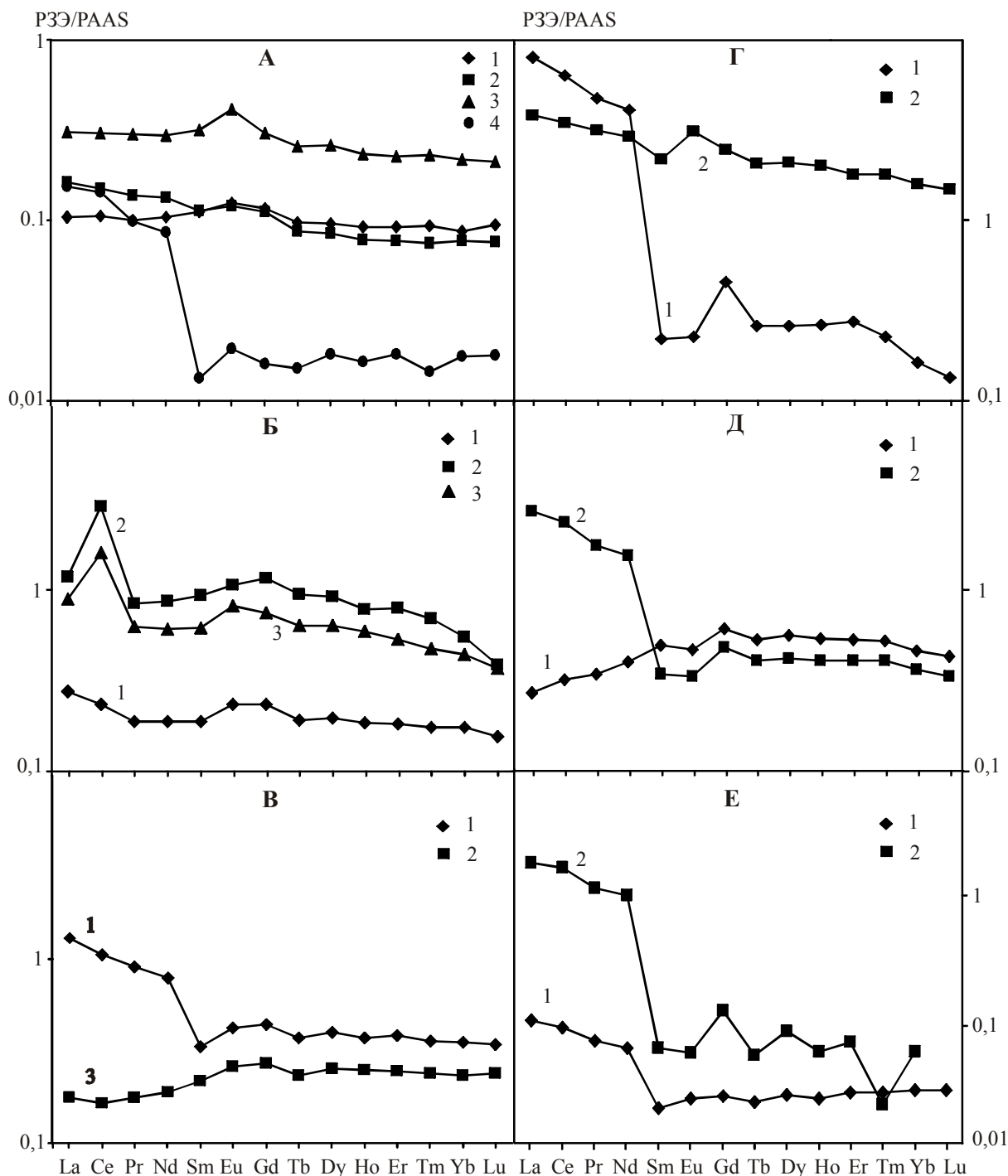


Рис. 2. Распределение РЗЭ в современных цианобактериальных матах (А) и разновозрастных строматолитах (Б-Е).

А – оз. Кояшское (1), оз. Сиваш (2), оз. Дабас-Аур (3), оз. Узон (4); Б – Австралия; В – Краснодарский край; Г – Монголия I; Д – Монголия II; Е – Карелия. Точки 1-3 для ископаемых строматолитов соответствуют визуально различным местам опробования неоднородных проб. Нормировка содержаний РЗЭ на постархейские австралийские сланцы (PAAS).

Таблица 1

Значения геохимических индикаторов, рассчитанные для образцов строматолитов и цианобактериальных матов

Геохимический индикатор		Образец и точки опробования														
		Оз. Кояшское	Оз. Узон	Оз. Дабас-Аур	Оз. Сиваш	Австралия			Монголия I		Монголия II		Карелия		Краснодарский край	
						1	2	3	1	2	1	2	1	2		
Источники сноса, палеогеодинамическая обстановка	LREE/HREE	10,12	69,49	11,28	15,85	10,95	20,32	18,02	192,2	15,78	5,82	47,69	30,71	184	24,51	6,61
	(La/Yb) _{норм}	1,21	8,70	1,42	2,12	1,56	2,11	2,02	49,18	2,43	0,59	7,24	3,73	34,1	3,66	0,75
	Eu/Eu*	1,10	1,33	1,33	1,08	1,11	1,02	1,20	0,72	1,35	0,86	0,82	1,08	0,65	1,09	1,08
Присутствие эксгалиционных компонентов	(Fe+Mn)/Ti	20	118	8	3	21	478	161	239	9	5	20	43	10	10	12
	Sr/Ba	5,01	0,87	0,92	10,43	6,02	0,51	0,46	27,12	3,17	3,35	6,64	16,67	5,23	4,01	4,04
	Mo/Mn	0,007	0,01	0,003	0,006		0,001	0,002	—	4·10 ⁻³	0,001	4·10 ⁻⁴	0,001	0,02	1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴
Окислительно-восстановительная обстановка придонных слоев воды	V/(V+Ni)	0,54	0,24	0,76	0,54	0,001	0,006	0,048	0,32	0,48	0,004	0,002	0,12	2·10 ⁻⁴	0,42	0,30
	V/Mn	0,05	0,0004	0,13	0,09	0,002	0,005	0,008	0,002	0,008	0,026	0,009	0,03	0,01	0,02	0,02
	Mo/Co	0,71	0,40	0,13	0,36	—	1,026	2,119	—	0,014	0,049	0,029	0,01	0,26	0,01	0,03
	V/Co	5,26	0,02	6,02	6,11	0,47	4,03	6,863	1,05	2,52	0,888	0,639	0,33	0,19	1,43	2,57
	U/Th	0,39	2,07	1,34	0,83	1,25	9,72	4,163	0,9	0,53	0,062	0,065	1,94	1,03	0,25	0,33
	V/Cr	1,58	0,59	1,81	1,55	—	—	—	0,98	0,95	0,183	0,697	0,19	0,14	0,92	0,31
	Ni/Co	4,53	0,05	1,92	5,19	862,3	649,4	135,9	2,27	2,73	246,5	312	2,40	1298	1,99	6,13
	U _{автген}	0,06	0,16	3,26	0,52	0,54	4,57	6,61	0,07	0,31	−0,95	−0,60	0,22	0,18	−0,17	−0,01
	Палеогеографические условия накопления осадочных образований	Ce/Ce*	1,03	1,13	1,00	0,99	1,01	2,85	2,12	1,0	0,99	1,04	1,06	1,04	1,11	0,95

относительно небольшим обогащением легкими РЗЭ ($LREE/HREE = 10-16$, $(La/Yb)_{ном} = 1,2-2,1$). Следует отметить высокую степень солености бассейна осадконакопления: индекс Sr/Ba составляет 5 и 10 для цианобактериальных матов оз. Кояшское и Сиваш, соответственно. Согласно геохимическим индексам в обоих озерах реализуются близкие умеренно-бескислородные восстановительные условия накопления осадков. Для образцов третьего типа (оз. Дабас-Аур, Бурятия) также характерно пологое распределение РЗЭ с ярко выраженной европиевой аномалией ($Eu/Eu^* = 1,33$); в пробе резко повышено содержание редкоземельных элементов (0,2-0,3 PAAS) по сравнению с другими образцами цианобактериальных матов, для которых оно составляет менее 0,1 PAAS. Для пробы третьего типа характерно некоторое обогащение легкими РЗЭ ($LREE/HREE = 11$, $(La/Yb)_{ном} = 1,4$) и пресноводная обстановка осадконакопления ($Sr/Ba = 0,92$). На основании рассчитанных индексов $V/(V+Ni)$, V/Mn , V/Cr , Ni/Co и U/Th можно предположить существование резко восстановительных бескислородных условий в оз. Дабас-Аур. В целом, можно говорить, что проанализированные значения различных геохимических индикаторов для серии современных цианобактериальных матов качественно не противоречат данным по условиям осадконакопления в этих модельных условиях. На основе анализа полученных данных по микроэлементному составу современных цианобактериальных матов была предпринята попытка провести типизацию серии разновозрастных строматолитов.

Ископаемые биогермы. Австралия. Проанализировано три (1-3) визуально различных участка (зоны) биогерма (рис. 1). Материал из зоны 1 характеризуется спектром РЗЭ с относительно небольшим обогащением легкими лантаноидами, близким к таковому для цианобактериальных матов крымского типа (оз. Сиваш); значение индикатора палеосолености также близко к таковому у пробы из оз. Сиваш. В материале из зон 2-3 наблюдается более высокое содержание РЗЭ (0,3-0,8 PAAS), характерное для цианобактериальных матов бурятского типа, но с резко выраженной цериевой аномалией ($Ce/Ce^* = 2,85$ и $2,12$); значения индикаторов Mo/Mn , $V/(V+Ni)$ и др. в материале из зон 2-3 соответствуют пресноводной обстановке накопления осадков. Для материала из всех трех зон ископаемого биогерма Австралии характерны бес-

кислородные восстановительные условия и сероводородное заражение: величина отношения Ni/Co составляет 862, 649 и 136, соответственно. Для зон 2 и 3 характерны крайне высокие значения параметра $(Fe+Mn)/Ti$ (478 и 161), что позволяет предположить для них поступление продуктов вулканических извержений.

Краснодар. Проанализировано две (1-2) визуально различных зоны биогерма. Материал из зоны 1 имеет камчатский тип распределения РЗЭ ($LREE/HREE = 24$), а из зоны 2 – крымский ($LREE/HREE = 6,6$). По остальным индексам обе зоны проявляют сходство с крымским типом: для них типична высокая палеосоленость, умеренно бескислородные восстановительные условия и низкие индексы присутствия эксгальационных компонентов в осадках ($(Fe+Mn)/Ti = 10$ и 12).

Монголия I. Проанализировано две (1-2) визуально различных зоны биогерма. Материал из зоны 1 имеет явно выраженный камчатский тип спектра РЗЭ – сильное обогащение легкими элементами ($LREE/HREE = 192$), высокий индекс присутствия эксгальационных компонентов ($(Fe+Mn)/Ti = 239$); для пробы характерна окислительная обстановка с хорошей аэрацией бассейна; напротив по индексу палеосолености материал из зоны ближе к крымскому типу ($Sr/Ba = 27$). Материал из зоны 2 характеризуется крымским типом распределения РЗЭ, близким к таковому у материала цианобактериального мата из оз. Сиваш ($LREE/HREE = 16$) с пресноводными условиями ($Sr/Ba = 3,2$) и окислительной обстановкой с хорошей аэрацией.

Монголия II. Проанализировано две (1-2) визуально различных зоны биогерма. Материал из зоны 1 характеризуется крымским типом распределения РЗЭ, близким к таковому у материала цианобактериального мата из оз. Кояшское, с небольшим обогащением легкими РЗЭ ($LREE/HREE = 5,8$); материал обеих зон 1-2 соответствует высокой солености воды осадконакопления ($Sr/Ba = 3,4$ и $6,6$) и сниженные значения европиевых аномалий ($Eu/Eu^* = 0,86$ и $0,82$); для обеих зон выявлено сероводородное заражение ($Ni/Co = 247$ и 312) и бескислородные восстановительные условия. Материал из зоны 2 имеет камчатский тип спектра РЗЭ ($LREE/HREE = 47,7$).

Карелия. Проанализировано две (1-2) визуально различных зоны биогерма. Материал из обеих зон имеет спектры распределения

РЗЭ, сходные с камчатским типом (пробы значительно обогащены легкими РЗЭ); при этом зона 2 характеризуется пониженным значением европиевой аномалии ($Eu/Eu^* = 0,65$). Для зоны 1 характерно наличие следов вулканической деятельности ($(Fe+Mn)/Ti = 43$). По индексам палеосолёности образцы приближаются к крымскому типу. Зоне 2 соответствует окислительная, хорошо аэрируемая обстановка, а в зоне 2 выявлено резкое сероводородное заражение (высокие индексы $Mo/Mn = 0,02$, $Mo/Co = 0,26$, $Ni/Co = 1298$ и очень низкий $V/(V+Ni) = 0,0002$).

Выводы. Предложена методика определения микроэлементного состава ультрамалых навесок биоминералов, состоящих из цианобактериальных матов и строматолитовых построек; для современных цианобактериальных матов, характеризующихся уникальными условиями существования, выделены три различных литолого-геохимических типа, условно обозначенные как «камчатский», «крымский» и «бурятский»; предпринята попытка классифицировать разновозрастные строматолитовые образцы в рамках формальной модельной схемы, основанной на ряде численных показателей – литолого-геохимических индикаторов; показано, что в пределах одной пробы показатели, фиксирующие особенности источников сноса, палеогеодинамическую обстановку, присутствие эксгалационных компонентов, палеосолёность и окислительно-восстановительную обстановку весьма значительно варьируют, по-видимому, вследствие влияния на геохимические особенности проб тектоно-магматических процессов, протекавших вокруг построек в соответствующие периоды их эволюции.

Особенности микроэлементного состава конодонтов. Конодонты – палеозойская группа морских организмов, относящаяся, по-видимому, к примитивным хордовым, полностью вымершая в самом начале ранней юры. Ископаемые остатки конодонтов – конодонтовые элементы – представляют собой дискретные фосфатные зубоподобные образования (размером от 1 мм и менее), являющиеся, вероятно, частями ротового аппарата конодонтов и состоящие из разновидности фторкарбонатапатита (франколита или даллита). Эти фосфатные минералы – концентраторы редких и рассеянных элементов; их состав отражает экологические и климатические условия существования индивида. Однако имеется лишь ограниченное число публикаций, посвященных исследованию

микроэлементного состава конодонтов (см. например, [Trotter, Eggins, 2006]) и его взаимосвязи с условиями среды в древних морях – солёностью, окислительно-восстановительными обстановками. Заметим, что в цитированной работе использован метод ИСП масс-спектрометрии с лазерной абляцией проб конодонтов ордовикского, силурийского и пермского периодов; использование локального микроанализа оставляет открытыми вопросы представительности полученных данных по изученной выборке проб.

Объекты исследования: конодонты ассельского и кунгурского ярусов из коллекции В.В. Черных; анализировались только пектиниформные элементы (Ра-элементы). Из средней части ассельского яруса (нижняя пермь) на р. Усолка (Красноусольский р-н, Башкортостан) были отобраны представители одного вида *Streptognathodus cristellaris* Chern. et Reshetkova; кунгурские конодонты, относящиеся к виду *Neostreptognathodus requopensis* Behnken, были собраны из разреза, расположенного у села Мечетлино на правом берегу р. Юрюзань (Башкортостан). Ассельские конодонты были выбраны в качестве контрольной группы. Выбор образцов обусловлен тем, что кунгурские образцы имеют некоторые морфологические особенности по сравнению с ассельскими, заключающиеся в полной редукции передних зубцов карины: на их месте развивается площадка, полностью лишенная бугорков, но сохраняющая свое папиллярное строение [Черных, Чувашов, 2005]. Из общегеологических данных в ассельское время на описываемой ниже территории располагался вытянутый с северо-запада на юго-восток морской бассейн с нормальной солёностью. Об этом свидетельствует широкое развитие в это время многих морских групп организмов, таких как фузулиниды (фораминиферы), брахиоподы, аммоноидеи (головонogie моллюски), кораллы, те же конодонты и многие другие группы типичных морских организмов. На западе на границе с Русской платформой протягивалась полоса развития рифов, что также свидетельствует о нормальных морских условиях, которые сохранялись, по крайней мере, до артинского времени. В кунгуре ситуация явно изменяется. В частности, среди кунгурских отложений заметное место занимают гипсы и ангидриты, а среди карбонатных пород – доломиты. Это свидетельствует об явном увеличении солёности морских

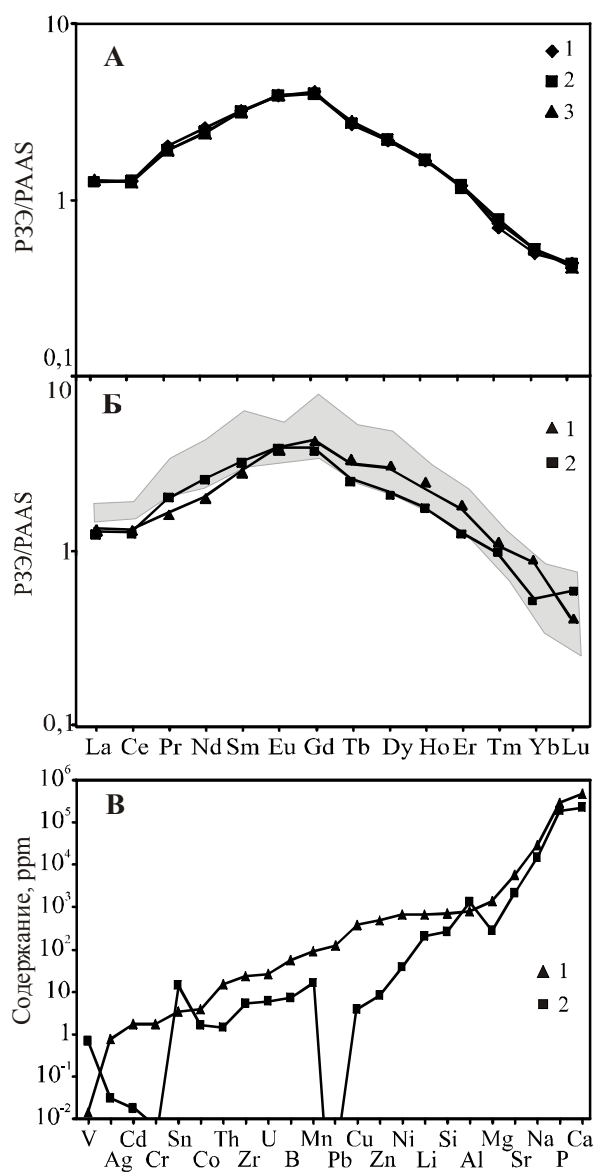


Рис. 3. Распределение РЗЭ (А, Б) и содержание основных и примесных элементов (В) в конодонтах.

А – контрольная группа ассельского яруса при анализа навески в 0,2 мг (10 шт.) (1); 1,1 мг (25 шт.) (2); 2,2 мг (35 шт.) (3). Б, В – конодонты кунгурского (1) и ассельского (2) яруса. Нормировка содержаний РЗЭ на постархейские австралийские сланцы (РААС). Серая область соответствует распределению РЗЭ в конодонтах силурийского и пермского периодов согласно [Trotter, Eggins, 2006].

Пробоподготовка. Впервые предложена и реализована схема пробоподготовки и анализа микронавесок (до 0,2 мг) конодентов. Препараты конодентов, имеющих состав фторкарбонатапатита, выдерживались в смеси азотной кислоты и перекиси водорода в течение 15 мин, затем нагревались до прекращения реакции газовой выделения. Для полного растворения осадка к раствору добавлялась смесь соляной и плавиковой кислот. Полученный раствор выпаривался до влажных солей и дважды обрабатывался азотной кислотой для перевода препарата в нитраты. Измерения микроэлементного состава на масс-спектрометре проводились из азотнокислых растворов.

Результаты. На рис. 3а представлены ИСП масс-спектрометрические данные по распределению РЗЭ в конодонтах контрольной группы ассельского яруса при использовании для анализа выборок из 10, 25 и 35 образцов конодентов (нормировка содержаний РЗЭ проведена на постархейские австралийские сланцы). Видно, что для получения достоверных результатов минимально достаточная навеска пробы составляет около 0,2 мг, что соответствует десяти образцам конодентов. На рис. 3б сопоставлены данные по распределению РЗЭ в конодонтах кунгурского и ассельского яруса; фиксируется характерное для конодентов (см. например, [Trotter, Eggins, 2006]) «колоколообразное» распределение с относительным обогащением средними РЗЭ. Положительная европиевая аномалия Eu/Eu^* составляет порядка 0,73 для конодентов кунгурского яруса и 0,71 для проб ассельского яруса. Отрицательная цериевая аномалия Ce/Ce^* составляет 0,91 и 0,83, соответственно, что может свидетельствовать, согласно [Picard et al., 2002], о насыщении вод древнего моря кислородом. На рис. 3в приведены данные по содержанию основных и при-

вод этого времени. Кроме этого и состав обитателей по сравнению с ассельским временем претерпевает заметные изменения. Так, в кунгуре резко снижается таксономическое (родовое) разнообразие таких широко распространенных в ассельских отложениях групп организмов, как фузулиниды, брахиоподы, кораллы; значительно снижается частота встречаемости конодентов (находятся только в определенных типах пород и концентрация на кг пробы уменьшается по сравнению с ассельскими конодонтами в десятки раз). Нами предпринята попытка использовать «измененные» кунгурские образцы конодентов как индикатор условий среды в древнем морском бассейне и связать вариации их микроэлементного состава с изменением солёности вод раннепермского уральского бассейна.

месных элементов в конодонтах. При сопоставлении результатов по контрольной и «измененной» группам конодонтов кунгурского и ассельского яруса отмечаются значимые различия, в частности, по группе элементов (Na, Mg, B, Li, Sr и Ba), «отвечающих» за соленость вод. Для выявления различий в солености палеобассейна нами, следуя обобщающей работе [Маслов, 2005], были проведены оценки значений некоторых геохимических индикаторов Sr/Ba, B/Ga, B/Ga/Rb, B/Li. Из анализа полученных данных (табл. 2) видно, что для кунгурских конодонтов характерны повышенные значения геохимических индикаторов палеосолености, что можно связать с засолением вод в этот период.

Выводы. Предложена методика микроэлементного анализа ультрамалых навесок конодонтов (до десятка штук); для конодонтов ассельского и кунгурского яруса пермского периода, различающихся морфологическими особенностями строения, зафиксированы значимые различия их микроэлементного состава: в первую очередь элементов, характеризующих состав окружающей воды – ее соленость.

Микроэлементный состав биоминеральной компоненты зубной эмали. Минеральная составляющая костей и зубов позвоночных имеет способность накапливать из окружающей среды некоторые элементы-примеси, в частности, тяжелые металлы. Состав и свойства минеральной составляющей зубной ткани в значительной степени отражают физиологические особенности функционирования организма, а также могут дать важную информацию для мониторинга экологической обстановки региона проживания. Отметим одну из последних работ [Picard et al., 2002], в которой изучен микросостав биофосфатов зубов ископаемых рыб и рептилий. Большое число публикаций посвящено разработке методик пробоподготовки биоминералов из организма современного человека и других млекопитающих и анализа их микропримесного состава различными методами. Например, в работе [Appleton et al., 2000] исследовались зубы мышей-полевков на содержание свинца, кадмия, цинка, меди и стронция; в [Spevackova, Smid, 1999] сообщалось об исследовании детских и взрослых зубов в рамках проекта мониторинга здоровья населения и влияния на него окружающей среды; в [Tvinnereim et al., 1997] для определения средних уровней содержания свинца использовались зубы детей, собранные по всей Норве-

Таблица 2

Значения геохимических индикаторов палеосолености, рассчитанные для конодонтов ассельского и кунгурского яруса

Геохимический индикатор	Ассельский ярус	Кунгурский ярус
Sr/Ba	11	39
B/Ga	5	30
B/Ga/Rb	7	35
B/Li	0,035	0,084

гии за период 1990-1994 гг. Известно, что микропримесный состав эмали и дентина фиксирует многие патологические процессы в зубной ткани; состав и степень дефектности дентина влияет на сцепление пломбировочного материала с зубной тканью. В связи с этим актуальна проблема адаптации новых лечебных стоматологических технологий в регионах с неблагоприятной экологической обстановкой, где широко распространены патологические процессы, в частности, склерозирование дентина, приводящее к повышенной стираемости зубов («абразии»). Отметим, что для склерозированного зуба сохраняется лишь один канал анионно-катионного обмена с организмом – через слюну в полости рта, в то время как процессы обмена в эмали (ее де- и реминерализация) через пульпарную жидкость и каналы в дентине практически закрыты. При этом в эмали, по-видимому, должны начинаться процессы «деградации» – изменения микроструктуры, морфологии и состава. Анализ деградации эмали – актуальная научно-практическая задача терапевтической стоматологии, поскольку и до настоящего времени закономерности изменений упорядоченности кристаллической структуры эмали и ее микроэлементного состава при склерозировании изучены недостаточно; роль пульпы (и слюнной жидкости) в поддержании упорядоченности кристаллической структуры и химического состава эмали остается дискуссионной.

Объекты исследования: модельная система – зубы современного человека с нормальной и дефектной структурой минеральной компоненты, характеризующиеся различной степенью патологических изменений – склерозирования и абразии из коллекции Ю.В. Мандра (УГМА).

Пробоподготовка. Впервые была предложена и реализована многостадийная схема ра-

водить масс-спектрометрические исследования особенностей их послойного микроэлементного состава. Процедура первичной очистки зубов заключалась в обработке перекисью водорода и механическом очищении от мягких тканей. Для разложения и окисления органической компоненты применяли хлорную кислоту. Зуб в бюксе выдерживали при комнатной температуре в строго определенном объеме хлорной кислоты (2 мл) в течение 3-5 мин и промывали водой, собирая промывные воды. Массу растворенной эмали вычисляли по разности веса зуба до и после химического снятия слоя эмали. После этого процедура кислотного травления повторялась. Растворы солей препаратов упаривались и отгонялись пары HClO_4 . Для перевода в нитраты полученные осадки дважды обрабатывались азотной кислотой и выпаривались досуха. При изучении динамики растворения в хлорной кислоте оценивалась площадь поверхности эмали до и после растворения каждой порции; пользуясь данными по

плотности зубной эмали, вычислялась толщина растворенного слоя эмали в единичном опыте и скорость ее растворения в единицу времени. В серии зубов, расположенных в порядке убывания их сохранности (роста степени склерозирования и абразии), наблюдалось увеличение скорости растворения глубинных слоев эмали от 73-80 до 186 мкм/мин, соответственно. Этот эффект является следствием «ухудшения» кристаллической структуры, увеличения размеров кристаллитов карбонатгидроксиапатита и ослабления связи минерал-органическая матрица.

Результаты. На рис. 4 представлены ИСП масс-спектрометрические данные по содержанию и распределению ряда микроэлементов (Mn, Pb, Sr, Cd, Ba, Se и др.) в слоях эмали здоровых и склерозированных зубов. Как видно (рис. 4а), в последних содержание большинства элементов понижено по сравнению с таковым в эмали здоровых зубов. Достаточно специфично и распределение микроэлементов по

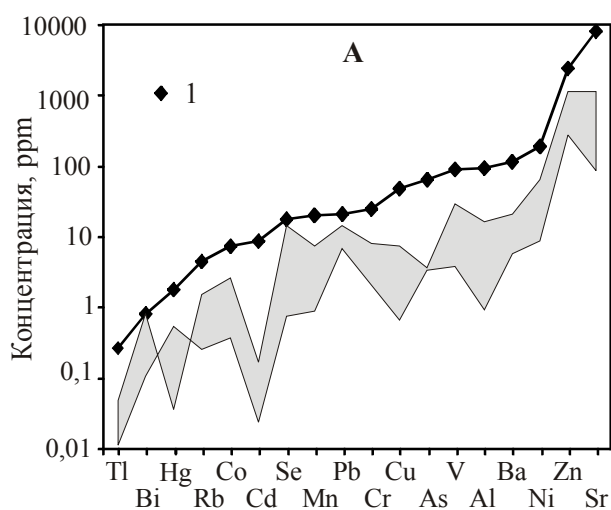
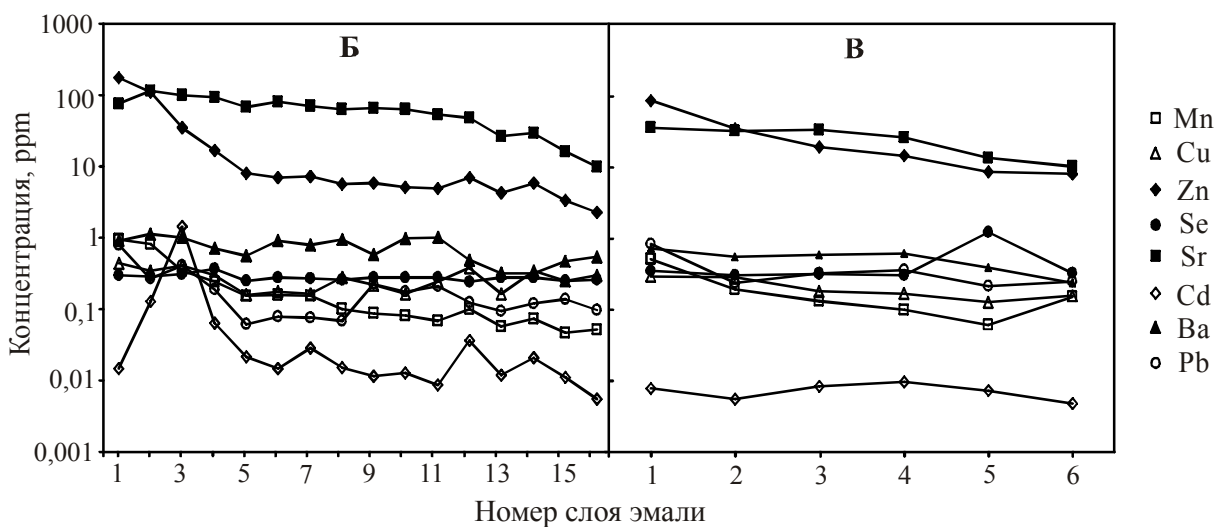


Рис. 4. Содержание примесных микроэлементов (А) и их распределение (Б, В) по слоям эмали зуба с нормальной (Б) и дефектной (В) минерализацией.

1 – зуб с нормальной минерализацией; серая область соответствует содержанию микроэлементов в зубах с дефектной минерализацией. Нумерация слоев эмали от внешней части к дентин-эмалевой границе.



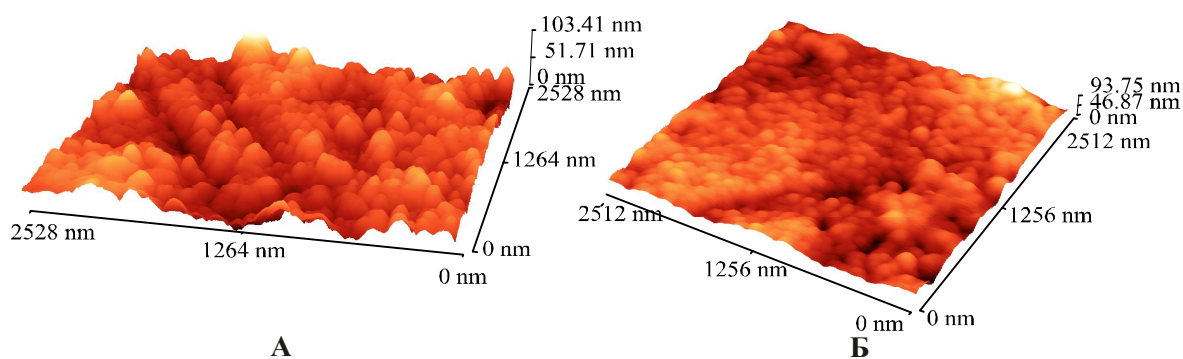


Рис. 5. Топография поверхности дентина зубов современного человека с нормальной (А) и дефектной (Б) структурой минеральной компоненты (повышенной степенью склерозирования), полученная на атомно-силовом микроскопе.

слоям эмали, в частности, Sr и Ba распределены в эмали здоровых и склерозированных зубов достаточно равномерно, а для других (Cu, Se, Zn, Mn, Pb, Cd) проявляется относительное обогащение одних зон (слоев) эмали по сравнению с другими. Следует отметить, что внешние слои как здоровых, так и склерозированных зубов характеризуются повышенным содержанием Zn (88-187 ppm) и Sr (37-80 ppm), содержание Cu, Se, Zn, Mn, Pb, Ba варьирует в пределах 0,1-1 ppm как для здоровой, так и для склерозированной эмали. Возникает вопрос о биокристаллохимической интерпретации полученных данных. Известно (см. например, [Скальный, 2004]), что состав микроэлементов является одним из компонентов экологического портрета человека. Кратковременные по экспозиции и значительные по степени отклонения элементного статуса изменения отражаются в их концентрации в жидких средах организма, тогда как твердые ткани (физио- и патогенные биоминералы, зубы, волосы) представляют элементный статус, формирующийся в течение длительного времени (месяцы, годы) и более пригодны для географо-геоморфологической характеристики места проживания. Зубные ткани достаточно информативны биосубстраты для нозологической диагностики, так как они вовлечены в процессы хранения (депонирования) и аккумуляции (концентрирования) для дальнейшего функционального использования. Спектры микроэлементов в биоминералах в значительной степени контролируются условиями существования индивида. При анализе данных по содержанию микроэлементов в твердых тканях зуба человека необходимо учесть, во-первых, способ (путь) поступления микро-

элементов в биоминерал (внешний через слюну из окружающей среды с воздухом, пищей и водой или внутренний – из жидкостей организма через пульпарный канал и дентиновые трубки); во-вторых, способ распределения в биоминеральной компоненте – приуроченность микроэлементов к минеральной или органической компоненте (с замещением Ca на Mn, Sr, Cd, Ba, Pb в структуре гидроксиапатита или образование металл-органических соединений для ионов Zn, Fe, Cu, Se и др.); в-третьих, функциональную роль микроэлемента – его участие в процессах метаболизма («эссенциальные» элементы – Cu, Mn, Zn, Se и др.) или его токсичность (Sr, Cd, Ba, Pb и др.). Однако в настоящее время не существует общепризнанных биокристаллохимических представлений и элементов-биоиндикаторов условий образования и преобразования зубных тканей. Очевидно, что процесс необратимого изменения эмали, ее «деградации» при склерозировании развивается в организме пациента достаточно индивидуально: он зависит от его возраста, биогеохимических условий местности проживания, экологических и профессиональных факторов, сопутствующих соматических заболеваний и др.. Все это существенно затрудняет анализ получаемых экспериментальных данных. По-видимому, только при анализе больших статистических выборок можно выделить некую единообразную временную динамику деградации эмали при склерозировании. Заметим, что морфологические особенности склерозированного дентина достаточно специфичны: с использованием методики атомной силовой микроскопии (рис. 5) установлено, что склерозированные зубы характеризуются нечеткой ориента-

цией дентиновых трубочек; поверхность их дентина имеет уплощенный сглаженный рельеф, а просвет поверхностных канальцев при этом уменьшен или даже полностью облитерируется. Ранее о подобных исследованиях не сообщалось.

Выводы. Разработана оригинальная многостадийная схема растворения твердых тканей зуба современного человека, позволяющая проводить исследования особенностей их послойного микроэлементного состава; для эмали зубов с нормальной и дефектной (склерозированной) структурой минеральной компоненты зафиксированы значимые различия их микроэлементного состава: в первую очередь элементов, характеризующих состав окружающей среды; выделены группы элементов примесей, которые по-разному концентрируются в объеме эмали; особенности вхождения элементов зависят от степени дефектности зубной ткани.

Заключение

Биоминералы – новый интересный объект исследования как в области наук о Земле, так и в науках о жизни; они способны накапливать и «сохранять» в своем микроэлементном и изотопном составе, в особенностях структуры и свойств информацию о геоэкологических, геодинамических, палеоклиматических условиях пребывания индивида. Задача получения этой информации решается, в том числе, с использованием мультиэлементного масс-спектрометрического микроанализа. В настоящей работе на примере трех типичных представителей продуктов биостимулированной и биоконтролируемой минерализации – конодонтов, ископаемых разновозрастных строматолитовых построек, современных цианобактериальных матов, минеральных компонент зубных тканей современного человека решена задача отработка методик пробоподготовки и проведения их мультиэлементного масс-спектрометрического микроанализа. Полученные данные проанализированы на основе литолого-геохимического и био-кристаллохимического подходов. Разработанные методики пробоподготовки и проведения микроанализа могут быть использованы при исследованиях микропримесного состава ископаемых фосфатных биоминералов (костей, зубов, в частности, ламноидных акул и др.); расширение круга исследуемых биоминералов, в том числе модельных образований, а также

расширение методов исследования – актуальная задача последующих работ.

Неоценимую помощь при выполнении работы оказали Шагалов Е.С., Черных В.В., Мандра Ю.В., Шур В.Я., Шишкин Е.С., авторы выражают им свою искреннюю признательность.

Работы выполнены в рамках программы № 18 фундаментальных исследований Президиума РАН «Происхождение и эволюция биосферы», а также при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-05-00097), гранта Президента РФ «Поддержка ведущих научных школ» НШ-4210.2006.5 и гранта Минобрнауки РНП.2.1.1.1840.

Список литературы

- Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 202 с.
- Вотяков С.Л., Краснобаев А.А., Крохалев В.Я. Проблемы прикладной спектроскопии минералов. Екатеринбург, 1993. 233 с.
- Вотяков С.Л., Щапова Ю.В., Галахова О.Л. и др. Строматолитсодержащие карбонаты рифея Южного Урала: типизация по данным ЭПР и люминесценции, квантовохимическое моделирование атомной и электронной микроструктуры // Ежегодник-2004. Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 2005. С. 394-406.
- Заварзин Г.А. Микробы держат небо // Наука из первых рук. Новосибирск: Инфолио, 2004. Т. 1. С. 21-27.
- Заварзин Г.А. Становление биосферы // Вестник РАН. 2001. Т. 7. № 11.
- Маслов А.В. Осадочные породы: методы изучения и интерпретации полученных данных. Учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во УГТУ, 2005. 289 с.
- Розанов А.Ю. От кембрия до сотворения мира // Наука из первых рук. Новосибирск: Инфолио, 2005. Т. 1(4). С. 6-16.
- Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. М.: Мир, 2004. 216 с.
- Черных В.В., Чувашов Б.И. О нижней границе кунгурского яруса в разрезе Мечетлино // Ежегодник-2005. Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 2006. С. 36-38.
- Appleton J., Lee K.M., Sawicka Kapusta K. et al. The heavy metal content of the teeth of the bank vole (*Clethrionomys glareolus*) as an exposure marker of environmental pollution in Poland *Environmental Pollution* // *Analit. Chim. Acta*. 2000. V. 110. P. 441-449.
- Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of laboratory chemicals. 5th edition. Elsevier Science, 2003. 601 p.
- Biom mineralization // *Rev. in Miner. & Geochem.* / Dove P.M., De Yoreo J., Weiner S. (eds.). 2003. V. 54. 381 p.
- Budd P., Montgomery J., Cox A. et al. The distribution of lead within ancient and modern human teeth:

Implications for long-term and historical exposure monitoring // *Science of the Total Environment*. 1998. V. 220. P. 121-136.

Carbonates: mineralogy and chemistry // *Rev. in Miner. & Geochem.* / Reeder R.J. (ed.). 1983. V. 11. 394 p.

Courier D., Binet L., Sczypczak A. et al. Search for EPR markers of the history and origin of the insoluble organic matter in extraterrestrial and terrestrial rocks // *Spectrochim. Acta*. 2004. A 60. P. 1349-1357.

Cox A., Keenan F., Cooke M., Appleton J. Trace element profiling of dental tissues using laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry // *Fresenius J. Analit. Chem.* 1996. V. 354. P. 254-258.

Kang D., Amarasiwardena D., Goodman A.H. Application of laser ablation - inductively coupled plasma - mass spectrometry (LA-ICP-MS) to investigate trace metal spatial distributions in human tooth enamel and dentine growth layers and pulp // *Analit. Bioanalit. Chem.* 2004. V. 378. P. 1608-1615.

Lee K.M., Appleton J., Cooke M. et al. Use of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry to provide element versus time profiles in teeth // *Analit. Chim. Acta*. 1999. V. 395. P. 179-185.

Lochner F., Appleton J., Keenan F., Cooke M. Multi-element profiling of human deciduous teeth by laser ablation - inductively coupled plasma - mass spectrometry // *Analit. Chim. Acta*. 1999. V. 401. P. 299-306.

McLennan S.M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes // *Rev. in Miner.* / Lipin B.R., McKay G.A. (eds.). Washington: Mineral. Soc. Amer., 1989. P. 170-200.

McLennan S.M., Taylor S.R., McCulloch M.T., Maynard J.B. Geochemical and Nd-Sr isotopic composition of deep-sea turbidites: crustal evolution and plate tectonic associations // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1990. V. 54. P. 2015-2050.

Picard S., Lecuyer C., Barrat J. et al. Rare earth element contents of Jurassic fish and reptile teeth and their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England) // *Chem. Geol.* 2002. V. 186 (1-2). P. 1-116.

Spevackova V., Smid J. Determination of lead in teeth of children for monitoring purposes by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta*. 1999. V. 54. P. 865-871.

Trotter J.A., Eggins S.M. Chemical systematics of conodont apatite determined by laser ablation ICP-MS // *Chem. Geol.* 2006. V. 233. P. 196-216.

Tvinnereim H.M., Eide R., Riise T. et al. Lead in human primary teeth from Norway: changes in lead levels from the 1970s to the 1990s // *Science of the Total Environment*. 1997. V. 207. P. 165-177.

Veis A. Mineralization in Organic Matrix Frameworks // *Rev. in Miner. Geochem. Biomineralization*. 2003. V. 54. P. 249-283.

Рецензент доктор геол.-мин. наук В.В. Черных