

УДК 549.514.51.01.616.314

РОЛЬ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО ФАКТОРА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ БИОГЕННОГО КВАРЦА

© 2003 г. В. И. Каткова, Г. Н. Каблис

Представлено академиком Н.П. Юшкиным 10.11.2002 г.

Поступило 05.12.2002 г.

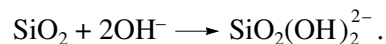
Кварц и другие модификации кремнезема довольно широко распространены в различных биоморфных системах. Образование кристаллических разновидностей кремнезема, в частности кристобалита, тридимита и кварца, выявлено и в растениях. В лимфатических узлах человека соединения кремния могут присутствовать в виде отдельных скоплений мелких зернышек кварца [1]. Кроме того, кварц обнаружен в мочевой системе [4] и в зубной ткани человека [5]. Он выявляется, как правило, в каждом втором зубе. Хорошо окристаллизованный кварц встречается как в виде неправильных обломков, так и в виде зерен округлой, угловато-округленной формы (рис. 1а, б). Зерна обычно бесцветны, прозрачны, но также и белого, песочного, редко черного, розового и фиолетового цвета. Их средние размеры составляют 100–300 мкм. Из одного зуба, без признаков кариозного поражения, нами было извлечено более полусотни зерен этого минерала. Они несут признаки растворения, не имеют типичной огранки, хотя и присутствуют плоские участки. Встречаются также полевой шпат (рис. 1в, г) и сложные агрегаты кварца и алюмосиликатов. Однако среды кремнийсодержащих минералов в зубах преобладает кварц (SiO_2) [5].

Ранее Я.М. Ньюссиком [9] был разработан способ получения мелкокристаллического кварца из пересыщенных растворов кремниевой кислоты с помощью пероксида водорода. Экспериментально установили, что в ходе созревания силикагеля начинается процесс распада H_2O_2 в геле с выделением молекулярного кислорода и раскристаллизация геля до кремнистых минералов. Было установлено, что образование кремнезема в аморфном состоянии происходит в отсутствие свободного иона кислорода [9]. Свободный кислород оказывает структурообразующее влияние на кремнезем.

В представленной работе обсуждаются особенности генезиса кварца в организме человека и кварца, синтезированного при низких термодинамических параметрах в гелевой среде.

Условия образования кварца в различных органах пока не ясны. Кремнезем попадает в организм человека и животных с пищей через желудочно-кишечный тракт и с воздухом через легкие. Взрослый человек усваивает в сутки 9–14 мг кремнезема. Установлено, что среднее содержание кремния в плазме крови человека составляет всего 0.5 мг/л (у овец 5 мг/л). Наибольшие концентрации кремния сосредоточены в соединительной ткани аорты, трахеи, сухожилиях, костях и коже. Физиологическая роль кремния связана с синтезом гликозамингликанов и коллагена. Полагают, что между волокнами ткани образуются мостиковые связи кислород–кремний [1]. Как показывают медицинские наблюдения, концентрация кремния в крови человека не зависит от возраста, пола, профессии, состояния дыхательных путей, но повышается при введении соединений этого элемента. А.П. Авцин и его соавторы на основании проведенных экспериментов определили, что у человека может наблюдаться отрицательный баланс, т.е. выделение соединений кремния меньше, чем его содержание в принятой пище [1].

Жидкие среды организма человека содержат кремний в виде поликремниевой кислоты $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]_n$. Например, при повышении pH до 7.8 протекает реакция



При подкислении среды гидроксидсиликатные ионы выпадают в виде коллоидных частиц оксида кремния [2].

Чтобы установить зависимость сформированной минеральной фазы в гелевой среде от вида бактериальной культуры и состава среды кристаллизации в условиях, приближенных к физиологическим, была проведена серия экспериментов с силикагелем, образованным путем добавления в раствор силиката натрия небольшого количества различных неорганических кислот. Конечные

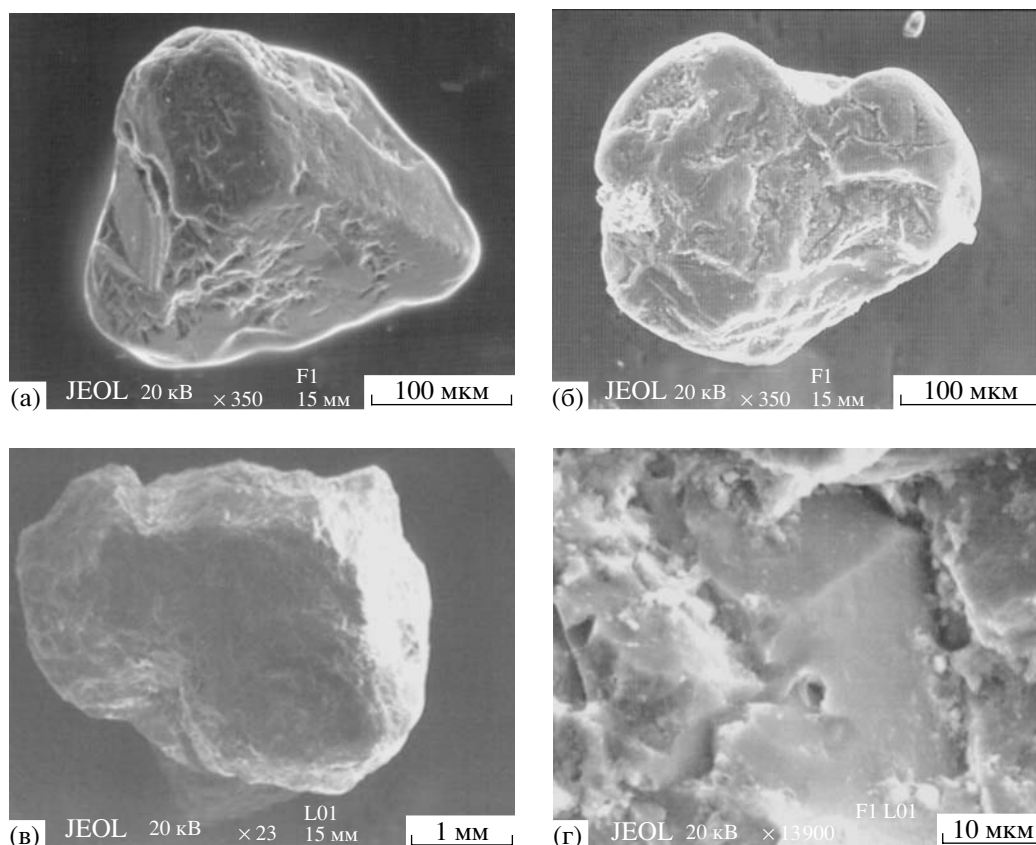


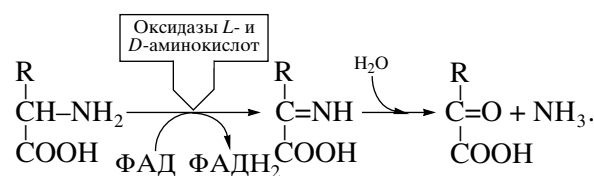
Рис. 1. Минеральные включения, извлеченные из зубной ткани человека: а – гранная форма кварца, б – зерно кварца со следами растворения, в – кварц полево-шпатовая конкреция (общий вид), г – грани кварца в конкреции.

значения рН в геле составляли от 5 до 7. Продолжительность опытов составляла 7–10 дней. Эксперименты проводились при температуре 36.5°C. Экспериментальная система содержала дополнительно фосфат-, нитрат-ионы, а также ионы кальция и грибковую культуру *Aspergillus niger*, поддерживаемую на углеводах и белках [6]. При использовании мясо-пептонного агара в качестве питательной среды в гелевой системе, как правило, наблюдались агрегаты фосфатных минералов [7]. Одновременно, наряду с фосфатными и оксалатными минералами, в гелевом столбике формировались единичные бесцветные, прозрачные зерна кварца (8 случаев из 20). Полученные образования морфологически и размерами не отличались от зерен новообразованного кварца из зубной ткани человека. Как для синтезированных кристаллов, так и для зубного кварца характерны округлые формы с признаками растворения.

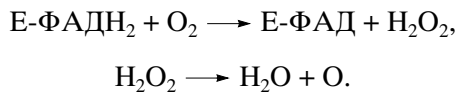
Рентгеновскими методами установлено, что в силикагеле формируются кристаллический кварц и аморфные образования оксида кремния. Для определения монокристалличности экспериментально полученных образцов и зерен кварца из зубной ткани проводилась съемка методом Лауэ на установке АРОС с использованием FeK_α- излу-

чения. Было установлено, что образцы не являются дисперсными и состоят из одного или нескольких монокристаллов. На полученных лауэграммах кварца отсутствуют фрагменты дебаевских колец, величина и форма рефлексов характерны для кристаллитов с блочностью или искажениями кристаллической решетки. Морфологические и структурные особенности исследованных образцов позволяют предположить, что зарождение и рост новообразованного кварца из зубной ткани и кварца, полученного в гелевой среде при участии микроорганизмов, происходили в сходных биохимических и физических условиях.

У большинства аэробных микроорганизмов при обмене аминокислот преобладают реакции окислительного дезаминирования. Помимо аммиака, продуктами реакции являются органические кислоты. Схематически реакции окислительного дезаминирования аминокислот с участием коферментов могут быть представлены в следующем виде [3]:



Восстановленные флавиноклеотиды оксидаз *L-D*-аминокислот могут непосредственно окисляться молекулярным кислородом. При этом образуется перекись водорода, которая подвергается дальнейшему расщеплению под действием каталазы на воду и кислород



Кроме того, образование пероксида водорода отмечено при ферментации глюкозы глюкозооксидазой. Этот ферментный препарат впервые выделен Н.А. Максимовым в 1904 г. из мицелия *Aspergillus niger* [8].

Надо отметить, что в наших экспериментах образование кварца наблюдалось при наличии в гелевой среде культуры *Aspergillus*, поддерживаемой на мясо-пептонном агаре. В опытах, где происходит ферментативное дезаминирование аминокислот с дальнейшим окислением флавиноклеотидов, образуется перекись водорода. Полагаем, что свободный кислородный ион, выделенный за счет распада H_2O_2 , оказывает химическое структурообразующее воздействие на силикагель, в результате которого формируется мелкокристаллический кварц.

Ранее нами установлено, что соединения кремния могут накапливаться в зубной ткани в виде как кристаллической фазы, так и коллоидных частиц оксида кремния [5]. На основании проведенных исследований формирование кварца в зубной ткани можно представить следующим образом. Вероятно, основными источниками кремния для роста кристаллов являются зубные пасты и пломбирочные материалы. В состав современных композитов входит до 78% мелкодисперсного кварца, размер частиц которого может составлять доли микрона. Их можно назвать затравками. Из зубных паст частицы оксида кремния непосредственно попадают в пульповую камеру зуба благодаря обилию кровеносных сосудов. Другим источником кремния для роста кристаллов может быть разрушающийся коллаген зубов. Соединения кремния в ткани зуба могут существовать как в виде простых ионов, так и молекул. При увеличении их концентрации до критической, т.е., когда биологический раствор (дентинная, эмалевая жидкости) становится пересыщенным, поверхность кристаллических затравок регенерирует за счет присоединения частиц. Образование кварца, как показали эксперименты в силикагеле, возможно и при отсутствии затравки. В таких случаях зарождение и рост кристаллической фазы из пересыщенных растворов кремниевой кислоты происходит при наличии в среде свободного кислородного иона, оказывающего структурирующее воздействие на коллоидные частицы ок-

сида кремния. Поступление больших концентраций поликремниевых кислот, жизнедеятельность микроорганизмов, наличие свободных полостей (дентинные трубочки, камера пульпы, корневые каналы) и периодически изменяющаяся кислотность среды обеспечивают возможность роста кристаллов кварца. Не исключается, что в камере пульпы могут создаваться повышенные давления за счет гидродинамических и газообразующих процессов.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сказать, что имеются два варианта формирования кварца в зубной ткани человека. При первом способе кристаллизация происходит в том случае, если в биологическом растворе присутствует кристалл-затравка. Его источником может быть как пломбирочный материал, так и зубные пасты. При другом способе зарождение и рост кристаллических образований происходит из пересыщенных растворов кремниевой кислоты с помощью пероксида водорода. В обоих случаях накопление соединений кремния в зубной ткани человека в виде кристаллов кварца происходит в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Их присутствие вызывает образование пероксида водорода и колебания кислотности в биологических средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 02-05-65019, 00-15-98485).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авцин А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека. М.: Медицина, 1991. 496 с.
2. Еришов Ю.А. Механизмы токсического действия неорганических соединений. М.: Медицина, 1989. 272 с.
3. Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. Биологическая химия. М.: Медицина, 1998. 704 с.
4. Каримова О.В., Органова Н.И., Мохов Н.И., Чуканов Н.В. В сб.: Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологи. Сыктывкар: Геопринт, 2000. С. 95-97.
5. Каткова В.И. // Вестн. ИГ. 2000. № 10. С. 4-5.
6. Каткова В.И., Янулова Л.И. В сб.: Ультрадисперсное состояние минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 2000. С. 132-138.
7. Каткова В.И. Новые идеи и концепции в минералогии. Материалы III Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 89-90.
8. Кретович В.Л. Биохимия растений. М.: Высш. шк., 1980. 444 с.
9. Юшкин Н.П., Асхабов А.М., Бушуева Е.Б. и др. Теория генетикоинформационной минералогии и ее приложение к анализу процессов формирования месторождений полезных ископаемых (сводный отчет). Сыктывкар. 1980. Т. 2. 348 с.