

УДК 549.903:538.955:539.219.3

В.В. Радчук

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ МАСОПЕРЕНОСУ І РОЗПАДУ РАДІАЦІЙНИХ ЦЕНТРІВ В ЕМАЛІ ЗУБІВ ТА ВПЛИВ ЦИХ ПРОЦЕСІВ НА РЕЗУЛЬТАТИ РЕТРОСПЕКТИВНОЇ ДОЗИМЕТРІЇ

Розроблено фізико-математичні моделі, за допомогою яких можна описувати процеси масопереносу в емалі зубів та інших біомінералах як у мінерально-органічних наноасоційованих системах. Описано механізми формування та розпаду радіаційно-стимульованих центрів, які використовуються під час реконструкції дозових навантажень емалі зубів. Показано, що інформація про стабільність та кінетику розпаду радіаційних центрів може бути використана для підвищення достовірності результатів ретроспективної дозиметрії, а також для розширення кола ситуацій, для яких можлива реконструкція доз.

E-mail: valentyn.radchuk@gmail.com

Вступ. Відомо, що емаль зубів — типовий представник мінералів біогенного походження [4, 12, 15], є основним об'єктом ретроспективної дозиметрії, за допомогою якої можна реконструювати дозу опромінення, що людина отримала в минулому [3, 5, 17, 18]. Актуальність досліджень, пов'язаних з ретроспективною дозиметрією, обумовлена все більшою роллю атомних електростанцій у виробництві електричної енергії, широким застосуванням радіоактивних ізотопів у науці і техніці, можливістю терористичних актів з використанням радіонуклідів, а також необхідністю вивчення наслідків аварії на Чорнобильській атомній електростанції.

Дослідженням властивостей емалі зубів як мінералу біогенного походження, а також механізмів формування радіаційно-стимульованих центрів, за допомогою яких реконструюють дози в ретроспективній дозиметрії, присвячено багато досліджень [5, 7–9, 11, 14, 16–18]. Однак питання, пов'язані з властивостями емалі та радіаційних центрів, що впливають на достовірність результатів ретроспективної до-

зиметрії, залишаються вивченими недостатньо. Це, в першу чергу, стосується процесів масопереносу в емалі, які суттєво прискорюються під час захворювань зубів, а також стабільності та кінетики розпаду радіаційно-стимульованих дефектів.

Мета даної роботи — розробка теоретичних підходів до аналізу процесів масопереносу в нанорозмірних системах емалі зубів, створення моделей, що описують процеси розпаду радіаційних дефектів в емалі, а також аналіз впливу цих процесів на результати ретроспективної дозиметрії.

Емаль зубів як мінерально-органічна наноасоційована система. Біомінерали є складними системами, що включають в себе як мінеральну, так і органічну компоненти. Процеси в таких системах можуть бути пояснені тільки з урахуванням ієрархії їхньої внутрішньої будови. Ієрархія внутрішньої будови біомінералів (у тому числі емалі зубів) відображає взаємовідношення різних підсистем, які формують внутрішню структуру біомінералів. Основні особливості внутрішньої будови зубної емалі проілюстровано на рис. 1, де зображені так звані емалеві призми та нанокристали гідро-

© В.В. Радчук, 2009

ксиллапатиту, які заповнюють ці призми [16]. Речовина емалі зубів може бути поділена на органічну і мінеральну компоненти. Мінеральна компонента зубної емалі (95–97 % ваги емалі) складається з нанокристалів, занурених в органічну матрицю, що керує їхніми властивостями. Речовина нанокристалів представлена в основному гідроксилапатитом, але включає також невеликі кількості інших мінеральних фаз [10]. Довжина нанокристалів в емалі зубів, як відомо, дорівнює 100–200 нм, а поперечний розмір — 15–20 нм [4, 12, 15].

Нанокристали біомінералів орієнтовані у просторі за строго визначеним законом завдяки анізотропії органічної матриці. Важливим елементом внутрішньої будови біомінералів є тонкий бар'єрний шар, що покриває нанокристали. Цей шар містить сильно зв'язані і строго орієнтовані у просторі молекули води. Молекули CO₂, мікроелементи, різні типи домішкових кристалічних фаз також знаходяться або всередині, або біля цього бар'єрного шару [7–11, 14, 16]. Бар'єрний шар суттєво впливає на процеси масоперееносу в нанокристаліках біомінералів.

Розміри підсистем, що формують біомінерали, становлять від одиниць до десятків і кількох сотень нанометрів. Відомо, що для будь-яких об'єктів природа сил, що обумовлюють зв'язок між ними, суттєво залежить від розмірів цих об'єктів. Механізм взаємодії нанокристалів з органічною матрицею в біомінералах слід пов'язувати з поверхневою енергією нанокристалів. Органічна матриця може ефективно керувати властивостями нанокристалів і всього біомінералу в цілому тільки в тому випадку, коли повна енергія мінеральних частинок та їхня поверхнева енергія сумірні. Відзначимо, що для частинок з великими розмірами внеском поверхневої енергії в їх повну енергію можна знехтувати, а для занадто малих частинок поняття поверхні втрачає сенс.

Інформація про ієрархію внутрішньої будови біомінералів, а також дані щодо властивостей нанокристалів дозволяють зробити висновок, що біомінерали (BM) потрібно розглядати як особливий клас речовин з особливими властивостями. У складі біомінералів виділяємо такі підсистеми (рис. 2): нанокристали (NCR), під якими ми розуміємо також і рентгеноаморфні наночастинки мінеральної компоненти біомінералів; бар'єрні прошарки (BL) навколо цих нанокристалів та органічні про-

шарки (ORG), що формують органічну матрицю. Умовна формула біомінералів тоді виглядатиме так:

$$BM \rightarrow \sum_i (NCR)_i (BL)_i (ORG)_i. \quad (1)$$

Додавання в (1) потрібно проводити по нанорозмірних фрагментах біомінералів, які в достатній мірі характеризують його макроскопічні властивості. Відповідно до (1), біомінерали являють собою мінерально-органічні наноасоційовані (МОНА) системи. Важливою особливістю МОНА об'єктів є нанорозмірний п'єзоелектричний ефект [6, 8, 13, 19], який зв'язує електричний потенціал на поверхні наносистем та механічні навантаження, що діють на ці системи. Заряд нанокристалів і водно-органічних прошарків МОНА систем може плавно змінюватися в залежності від стану біомінералу та умов, у яких він перебуває.

У речовинах, які знаходяться в МОНА стані, роль окремих структурних одиниць відіграють не іони, а нанокристали та водно-органічні прошарки, що їх вкривають. У МОНА системах нанокристали і прошарки знаходяться в електрично зарядженому стані (рис. 2).

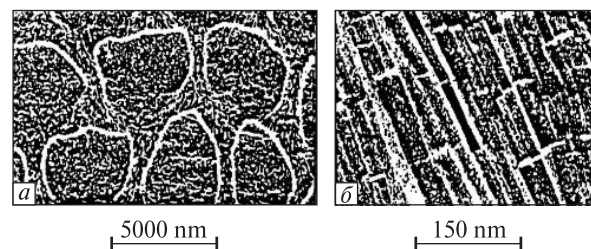


Рис. 1. Електронне мікрофото різних перерізів зубної емалі: а — призми емалі (поперечний переріз), б — нанокристали, що заповнюють ці призми (тангенціальний переріз)

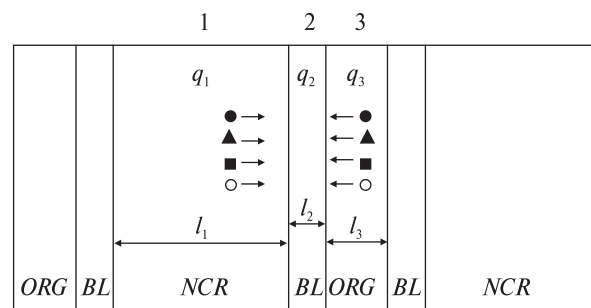


Рис. 2. Фізична модель біомінералів як мінерально-органічних наноасоційованих систем. Позначення q_i та l_i характеризують електричний заряд і розмір відповідної області

Знак електричного заряду нанокристалів і прошарків протилежний, що забезпечує загальну електронейтральність біомінералу. Таким чином, властивості біомінералу як цілого визначаються властивостями нанопідсистем, а також особливостями ієрархії його внутрішньої будови.

Механізми дифузії та масопереносу в біомінералах. Оскільки мінеральна компонента біомінералів — речовина зі структурою твердого тіла, то процеси руху іонів у цій системі можна описувати за допомогою досить добре розроблених методів фізики твердого тіла [1]. Розглянемо процеси масопереносу в біомінералах, застосувавши модель, яку зображено на рис. 2. Біомінерали є відкритими системами, що постійно обмінюються речовиною та енергією з зовнішнім біологічним середовищем. Процеси дифузії у відкритих системах можуть бути описані за допомогою термодинаміки незворотних процесів. У багатокомпонентних твердих тілах процеси дифузії описують за допомогою рівнянь Онзагера, які можна представити у вигляді [1]:

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k. \quad (2)$$

У цьому рівнянні J_i відповідає густині потоку через поверхню S з площею, рівною одиниці, за одиницю часу. Вектор J_i може характеризувати, наприклад, потік тепла, іонів, вакансій, електронів тощо. Вектор X_k відповідає термодинамічним силам, які викликають потоки. Кінетичні коефіцієнти L_{ik} представляють собою матрицю $|L_{ik}|$, що містить k рядків і стовпчиків. Рушійною силою дифузії у твердих тілах є градієнт хімічного потенціалу частинок. Термодинамічна сила процесів дифузії може бути записана у вигляді:

$$X_i = -\nabla\mu_i, \quad (3)$$

де μ_i — хімічний потенціал частинок i -го сорту, який дорівнює зміні внутрішньої енергії системи частинок за збільшення їх кількості на одиницю. Вираз $\nabla\mu_i$ є градієнтом хімічного потенціалу частинок. У цьому виразі векторний оператор диференціювання дорівнює $\nabla = (i\partial/\partial_x + j\partial/\partial_y + k\partial/\partial_z)$, при цьому орти i , j , k спрямовані вздовж трьох ортогональних осей.

Хімічний потенціал частинок залежить від багатьох параметрів, у тому числі від їхньої концентрації, електричних потенціалів, механічних напруг і т. д. Якщо градієнт хімічного

потенціалу визначається тільки градієнтом концентрації, то для відповідного члена правої частини рівняння (2) можна отримати:

$$L_{ii} X_i = D_i \nabla n_i. \quad (4)$$

У цьому виразі D_i — коефіцієнт дифузії частинок, а n_i — їх концентрація. В найпростіших ситуаціях коефіцієнт дифузії для твердих тіл може бути охарактеризований виразом

$$D_i = v_i a^2 \exp(-E_i/kT). \quad (5)$$

Тут v_i — так званий частотний фактор, a — параметр, який має розмірність довжини, E_i — енергія активації або висота потенційного бар'єра, який доводиться долати частинці під час її руху в твердому тілі, k — постійна Больцмана, T — температура. Величина коефіцієнта дифузії D_i залежить від багатьох чинників і, в тому числі, від механізму руху частинок (стрибки частинок з вузлів у простір між ними, у вакансію і т. д.). Для нанокристалів суттєву роль у дифузії відіграє їх розмір та поверхнева енергія. Енергія активації E_i частинок, різновіддалених від поверхні нанокристала, неоднакова. За наявності спрямованих зовнішніх сил, крім хаотичного, з'являється також дрейфове прямування частинок. Якщо заряджені частинки знаходяться в електричному полі, то відповідні доданки в правій частині рівняння (4) можна представити у вигляді:

$$L_{ii} X_i = -\sigma_i \nabla\varphi. \quad (6)$$

В цьому виразі $\nabla\varphi$ — градієнт електричного потенціалу, σ_i — іонна провідність речовини. Для σ_i можна записати $\sigma_i = q_i n_i b_i$, де q_i — заряд, n_i — концентрація, а b_i — рухливість частинки. Рухливість є коефіцієнтом пропорційності між дрейфовою швидкістю частинки v_{dr} і силою, що діє. Рухливість зарядженої частинки b_i та її коефіцієнт дифузії D_i пов'язані формулою $kTb_i = q_i D_i$. Дрейфова швидкість v_{dr} зарядженої частинки може бути визначена за допомогою формули

$$v_{dr}^i = b_i \nabla\varphi. \quad (7)$$

Наявність градієнта електричного потенціалу $\nabla\varphi$ у біомінералах, у першу чергу, обумовлена вихідними принципами формування МОНА систем, оскільки нанокристали, мономолекулярний прошарок і органічні прошарки мають електричний заряд. Крім того, завдяки наявності нанорозмірного п'єзоелектричного ефекту на величину $\nabla\varphi$ можуть

впливати механічні навантаження, обумовлені зовнішніми силами.

Таким чином, в біомінералах, окрім концентраційного механізму дифузії, визначеного формулою (4), може існувати також механо-електричний механізм, визначений формулою (7). На величину $\nabla\varphi$, яка фігурує в формулі (7), крім нанорозмірного п'єзоелектричного ефекту можуть впливати також так звані біопотенціали, які створюють біологічні тканини в процесі життєдіяльності. Концентраційний механізм масопереносу залежить від наявності тих чи інших іонів, а механо-електричний — від механічних навантажень та біологічних факторів.

На рух заряджених частинок у твердих тілах суттєво впливають області, збагачені чи збіднені на електричні заряди. Такі області, як відомо, відіграють особливо важливу роль під час переміщення зарядів у напівпровідникових кристалах. У біомінералах на межі різних підсистем також виникають області з особливими електричними характеристиками. Описаний вище бар'єрний прошарок з домішковими молекулами та іонами навколо нього є такою особливою електричною областю в біомінералах.

Пояснимо загальні особливості дифузії у біомінералах за допомогою моделі, зображеної на рис. 2. На ньому область 1 відповідає нанокристалу, області 2 — бар'єрним прошаркам, область 3 — органічним прошаркам. Нанокристали та інші підсистеми біомінералу мають електричний заряд. Будемо вважати, що з області 1 в органічні прошарки 3 рухаються різні частинки і що мають місце також зустрічні потоки тих же частинок. Для визначеності виділимо чотири типи частинок (рис. 2). Ці частинки можуть відповідати, наприклад, іонам кальцію, фосфору, протонам, карбонатним групам і т. д. Для цієї моделі система рівнянь Онзагера буде мати вид:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3 + L_{14}X_4 \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3 + L_{24}X_4 \\ J_3 &= L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{33}X_3 + L_{34}X_4 \\ J_4 &= L_{41}X_1 + L_{42}X_2 + L_{43}X_3 + L_{44}X_4. \end{aligned} \quad (8)$$

Якщо в (8) недиагональні коефіцієнти L_{ik} не дорівнюють нулю, то потоки різних частинок є взаємозалежними, тобто рух частинок одного типу впливає на характеристики руху частинок іншого типу. Весь потік ψ_i через поверхню

нанокристала можна визначити, якщо проінтегрувати вираження для J_i по його поверхні:

$$\psi_i = \text{div } J_i. \quad (9)$$

У формулі (9) $\text{div } J_i$ — дивергенція потоку J_i . У стаціонарному режимі $\psi_i = 0$. Відзначимо, що для вивчення масопереносу в біомінералах принципово важливим є рішення кінетичної задачі, тобто визначення змін потоків частинок у часі. Для опису процесів масопереносу в біомінералах необхідно враховувати характеристики потенційних ям, у яких відбуваються стрибки частинок. Глибина потенційних ям (або енергій активації процесів) на різних відстанях від поверхні нанокристала різна.

В органічних прошарках рух частинок є більш швидким, ніж у нанокристалах, що пов'язано з наявністю в цих прошарках фази води. Важливо відзначити, що в органічних прошарках частинки можуть рухатися не тільки впоперек (що відповідає рис. 2), але й уздовж цих прошарків. Саме прямування частинок уздовж прошарків забезпечує зв'язок мінеральної компоненти біомінералу з усім живим організмом (у біомінералах, вилучених з живих організмів, таке прямування відсутнє). Оскільки процеси переміщення іонів у органічних прошарках ми вважаємо швидкими, то задача масопереносу в біомінералах зводиться до розгляду руху частинок на ділянках нанокристал — бар'єрний прошарок — органічний прошарок. Такі загальні підходи дозволяють описувати процеси масопереносу в біомінералах, а також аналізувати вплив цих процесів на стабільність радіаційних центрів і, відповідно, на результати ретроспективної дозиметрії.

Кінетика масопереносу в біомінералах. Для вирішення проблем ретроспективної дозиметрії найбільш важливим є аналіз кінетики процесів масопереносу, тобто аналіз зміни характеристик системи у часі. Опис кінетики масопереносу в твердих тілах [1] і, більшою мірою, в біомінералах є складною задачею. Тому для опису кінетики процесів у біомінералах ми зробимо низку припущень, які спрощують цю задачу. На рис. 3 зображена модель з чотирма резервуарами. Резервуар 1 відповідає нанокристалу, 2 — бар'єрному шару, 3 — органічним прошаркам, 4 — головному резервуару, належному до всього організму біологічного об'єкта. Замість системи рівнянь, що опису-

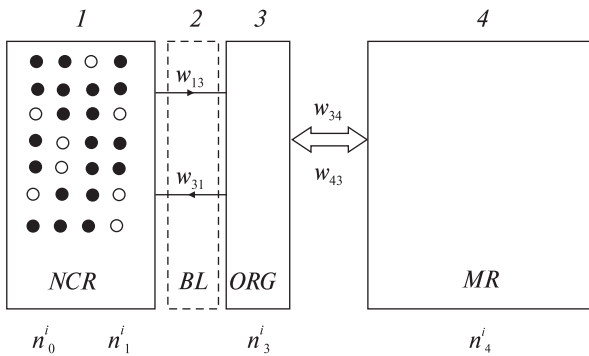


Рис. 3. Модель резервуарів, яка дозволяє описувати кінетику масопереносу в біомінералах. Резервуари 1, 2, 3 відповідають нанокристалам, бар'єрним прошаркам та органічним шарам біомінералу, а резервуар 4 — всьому організму біологічного об'єкта

ють взаємозалежний рух частинок різного типу, перейдемо до одного рівняння, яким будемо описувати рух частинок *i*-го типу. Вплив інших частинок на рух частинок *i*-го типу ми будемо враховувати побічно, вважаючи, що параметри, які характеризують прямування *i*-х частинок, залежать від стану інших частинок.

У рамках зроблених наближень зміну концентрації частинок *i*-го типу в просторі нанокристала (резервуар 1 на рис. 3) можна описувати рівнянням:

$$dn_1^i/dt = -w_{13}^i n_1^i + W_{31}^i (n_0^i - n_1^i) n_3^i. \quad (10)$$

У цьому рівнянні величини w_{13}^i і W_{31}^i характеризують зв'язок між різними резервуарами, n_1^i — концентрація *i*-х частинок в області 1, n_0^i — концентрація вузлів ґратки в просторі нанокристала, які можуть бути зайняті частинками *i*-го типу, n_3^i — концентрація *i*-х частинок в області 3.

Перший доданок у (10) визначає потік частинок *i*-го типу з простору нанокристала 1 в органічні прошарки 3. Величина w_{13}^i визначає імовірність переходу *i*-ї частинки з області 1 в область 3. Другий доданок у (10) характеризує зустрічний потік *i*-х частинок. Швидкість цього потоку пропорційна n_3^i і $(n_0^i - n_1^i)$. Відзначимо, що $(n_0^i - n_1^i)$ являє собою концентрацію вакансій (можливих місць локалізації) *i*-х частинок в області 1. Другий доданок у (10) квадратичний по концентраціях. Для того, щоб рішення рівняння (10) було більш простим, введемо величину w_{31}^i , що визначає можливість рекомбінації вакансій у області 1 за рахунок захоплення частинки з області 3

$$w_{31}^i = W_{31}^i n_3^i. \quad (11)$$

Ймовірність w_{13}^i залежить від n_3^i концентрації *i*-х частинок в області 3. Далі ми не будемо враховувати залежність n_3^i від особливостей біологічного об'єкта, його захворювань і т. д. Будемо вважати також, що n_3^i не залежить від потоку *i*-х частинок із нанокристалів і, відповідно, від концентрації n_1^i . Це наближення означає, що *i*-ті частинки в органічних прошарках не накопичуються і що швидкість обміну частками між органічними прошарками і резервуаром 4 є набагато більше швидкості обміну частками між нанокристалом і органічними прошарками. Таким чином, ми вважаємо, що для імовірностей, зображених на рис. 3, має місце співвідношення: $w_{34}^i, w_{43}^i \gg w_{13}^i, w_{31}^i$. З урахуванням зроблених наближень рівняння (10) запишемо у вигляді:

$$dn_1^i/dt = -w_{13}^i n_1^i + w_{31}^i (n_0^i - n_1^i). \quad (12)$$

Таким чином, за допомогою виразу (11) ми лінеаризували рівняння (10) по концентраціях. Рішення рівняння (12) можна записати у вигляді:

$$n_1^i(t) = (n_{1, is}^i - n_{1, st}^i) \exp(-t/\tau_1^i) + n_{1, st}^i. \quad (13)$$

У цьому виразі $n_{1, is}^i$ та $n_{1, st}^i$ визначають вихідне і стаціонарне значення концентрацій *i*-х частинок в області 1, а $1/\tau_1^i$ — швидкість переходу частинки з одного стану в інший. Вирази для $n_{1, is}^i$ і τ_1^i мають вигляд

$$n_{1, is}^i = n_0^i / (1 + w_{13}^i / w_{31}^i), \quad (14)$$

$$\tau_1^i = (w_{13}^i + w_{31}^i)^{-1}. \quad (15)$$

Імовірності w_{13}^i і w_{31}^i можна представити в стандартному вигляді:

$$w_{ij} = \nu_i \exp(-E_{ij}/kT), \quad (16)$$

де ν_i — частотний фактор, а E_{ij} — енергія активації відповідного процесу. Виходячи з (13—15) можна зробити такі висновки. Згідно з формулою (14), стаціонарне значення $n_{1, st}^i$ залежить від відношення w_{13}^i/w_{31}^i , тому величина $n_{1, st}^i$ визначається різницею енергій частинок у підсистемах 1 і 3 (з відповідними множниками) і не залежить від величини потенційного бар'єра в області 2. Проте для швидкості переходу частинок з одного резервуару в інший має місце протилежна ситуація. Відповідно до формули (15), величина $1/\tau_1^i$ залежить безпосередньо від w_{13}^i і w_{31}^i , тому швидкість переходу частинки з одного стану в інший істотно залежить від величини потенційного бар'єра в області 2.

Описані вище процеси масопереносу в біомінералах відповідають розглянутим моделям і є спрощеними. Більш детальний опис процесів масопереносу пов'язаний з ускладненням моделей. Детальні описи процесів масопереносу в біомінералах повинні містити додаткові дані про мінеральну компоненту біомінералів. У розрахунках мають бути відображені особливості кристалічної ґратки апатиту, визначені кристалографічні напрямки, уздовж яких найбільш ефективно рухаються іони, описані структура і властивості бар'єрного прошарку, зазначені місця локалізації іонів і домішок у кристалічній ґратці і т. д.

Описані вище результати щодо властивостей МОНА систем та фізичних моделей біомінералів є основою для розробки загальної теорії високомінералізованих тканин за допомогою фізичних методів та підходів. Застосування точних фізичних методів для опису процесів у мінералізованих тканинах відкриває також нові перспективи для удосконалення методів ретроспективної дозиметрії, пов'язаної з визначенням кількості радіаційних центрів в емалі зубів.

Механізми формування та розпаду радіаційних центрів в емалі зубів. Розглянуті вище моделі дозволяють описувати процеси, що суттєво впливають на достовірність результатів ретроспективної дозиметрії зі застосуванням емалі зубів. Це обумовлено тим, що процеси масопереносу можуть призвести до зміни кількості предцентрів, котрі під впливом радіаційного опромінення формують радіаційні центри. Відповідно, кількості предцентрів у процесі аварійного опромінення емалі в минулому та лабораторного опромінення емалі під час реконструкції доз можуть бути різними. Цей факт може впливати на ефективність продукування радіаційних центрів, за допомогою яких реконструюють дозу. Крім того, розглянуті моделі дозволяють описувати зміни кількості радіаційних центрів, сформованих опроміненням, протягом часу, який минув після опромінення емалі.

Слід підкреслити, що вказані два чинники суттєво впливають на результати ретроспективної дозиметрії, оскільки реконструкція доз пов'язана з визначенням кількості радіаційних центрів, створених опроміненням в минулому, отже впливають і на достовірність визначення дози опромінення, отриманої людиною в минулому.

Відомо, що реконструкція дозових навантажень емалі здійснюється за допомогою радіаційно-стимульованих карбонатних радикалів CO_2^- [3, 5, 17, 18]. Ці радикали можуть формуватися в основному за рахунок захоплення CO_2 молекулами електронів, створених опроміненням, або за рахунок карбоксильних груп амінокислот, асоційованих з нанокристаллами гідроксилапатиту [5]. Таким чином, предцентрами радіаційних центрів в емалі зубів є переважно молекули CO_2 та карбоксильні групи амінокислот. При цьому молекули CO_2 можуть бути локалізовані у водно-органічній матриці емалі, на поверхні нанокристалів гідроксилапатиту та всередині цих нанокристалів. Суттєву роль у формуванні предцентрів радикалів CO_2^- відіграють також карбонатні іони CO_3^{2-} , які є основними носіями карбонатної речовини в емалі зубів та в інших високомінералізованих біологічних тканинах. Кількість молекул CO_2 та карбонатних іонів CO_3^{2-} , локалізованих в різних підсистемах емалі зубів, а також ступінь асоціації карбоксильних груп амінокислот з нанокристаллами можуть суттєво змінюватися під впливом захворювань зубів, а також завдяки процесам метаболізму.

Відомо, що зубна емаль є біологічною тканиною з досить високою проникністю [2]. У живому організмі має місце постійний потік речовини крізь емаль. Відповідно до роботи [2], молекули гліцину дифундують крізь емаль протягом двох годин. Така висока швидкість дифузії обумовлена наявністю води в органічній матриці емалі. Рух іонів вздовж органічних прошарків збільшує обмін речовини, локалізованої в резервуарі нанокристалів (резервуар 1 на рис. 3), з речовиною, локалізованою в основному резервуарі (резервуар 4 на рис. 3).

Хоча швидкість дифузії іонів та радикалів у нанокристалах гідроксилапатиту є набагато нижчою, ніж у водно-органічних прошарках, але в живому організмі має місце також досить швидкий обмін речовини в мінеральній компоненті біомінералів. Час життя (знаходження) іонів кальцію в мінеральній компоненті емалі дорівнює приблизно 500 днів [2]. Процеси обміну речовини в емалі суттєво активізуються під час захворювань емалі карієсом. Порівняно зі здоровою емаллю кількість карбонатної речовини в емалі, ураженої карієсом, збільшується в три—п'ять разів [2]. Оскільки вказані вище чинники можуть впливати на

кількість предцентрів радіаційних дефектів, то процеси дифузії та масопереносу, пов'язані з предцентрами, слід брати до уваги під час вирішення проблем ретроспективної дозиметрії.

Як вже було зазначено раніше, описані вище фізичні моделі біомінералів можуть бути використані для опису кінетики розпаду радіаційних дефектів, створених радіаційним опроміненням. На основі рівнянь (12–14) можна записати формули, що описують процеси розпаду радіаційних дефектів, які визначають результати ретроспективної дозиметрії. В емалі зубів існує декілька груп предцентрів, локалізованих у різних підсистемах емалі. Відповідно, радіаційні дефекти, сформовані з різних груп предцентрів, також будуть мати різну стабільність в часі. З урахуванням (12–14), залежність кількості радіаційних дефектів i -го типу від часу $N_i(t)$ (після опромінення емалі та формування відповідних дефектів) може бути визначена формулами:

$$N_i(t) = N_{o,i} \exp(-t_o/\tau_i), \quad (17)$$

$$1/\tau_i = \nu_i \exp(-E_i/kT). \quad (18)$$

В цих формулах $N_{o,i}$ — кількість радіаційних дефектів i -го типу одразу після опромінення, t_o — час, який пройшов після опромінення, τ_i — час життя радіаційних дефектів за температури T . Величини E_i та k в формулі (18) відповідають глибині потенціальної ями, в якій локалізований неспарений електрон, та постійній Больцмана. Величини E_i та τ_i можуть бути визначені експериментально за допомогою відпалювання зразків за різних температур протягом різного інтервалу часу.

Експериментальне дослідження ефектів, пов'язаних з впливом відпалювання за різних значень температури на кількість CO_2^- радикалів в емалі зубів, описано в роботах [5, 11]. Відповідно до даних цих робіт, можна зробити висновок, що в емалі зубів є декілька груп CO_2^- радикалів, які мають суттєво різну температурну стабільність. За допомогою цих експериментів можна визначити як величину $N_{o,i}$ — кількість радіаційних дефектів, які відповідають i -тій групі, так і τ_i — яка фігурує в формулі (17). Різні групи радіаційних центрів з різною стабільністю формуються в емалі радикалами CO_2^- , локалізованими у водно-органічній матриці, а також на поверхні та всередині нанокристалів. Для достовірної реконструкції дозових навантажень необхідно

співставити час життя радіаційних центрів τ_i , який фігурує в формулі (17), з часом t_o , який пройшов з моменту опромінення людини до початку процедури реконструкції дози. Для достовірної реконструкції доз потрібно виконання умови $\tau_i \gg t_o$. Якщо ця умова не виконується, то необхідне корегування відповідно до формули (17). Таким чином, застосування формули (17), що описує кінетику розпаду радіаційних дефектів, дозволяє розширити можливості ретроспективної дозиметрії та розробляти кінетичні методики реконструкції дозових навантажень.

Висновки. Результати, наведені в даній роботі, мають суттєве значення для вирішення фундаментальних і прикладних проблем, пов'язаних з біомінералами. Інформація про властивості мінерально-органічних наноасоційованих систем та механізми масопереносу в емалі зубів є важливою для вирішення загальних фундаментальних проблем, пов'язаних з механізмами формування, структурою та властивостями мінералів біогенного походження. Ця інформація може бути використана також для вирішення медичних проблем, пов'язаних з емаллю зубів та іншими біомінералами.

Одержані результати є суттєвими для розробки нових підходів у ретроспективній дозиметрії, спрямованих на підвищення достовірності даних, пов'язаних з реконструкцією дозових навантажень, а також з розширенням кола ситуацій, для котрих можлива реконструкція доз. Під час розробки цих нових підходів основна увага повинна приділятися двом чинникам. Перший стосується зміни властивостей предцентрів, що формують радіаційні дефекти, а другий — розпаду радіаційно-стимульованих парамагнітних центрів протягом часу, що минув після опромінення. Щоб врахувати вплив цих двох чинників на результати ретроспективної дозиметрії, необхідно, по-перше, мати методики визначення придатності конкретних зразків емалі для ретроспективної дозиметрії, а, по-друге, мати методики, які дозволяють виключити нестабільні радіаційні дефекти з процедури реконструкції доз або дозволяють врахувати ступінь розпаду радіаційних дефектів за допомогою інформації про кінетику розпаду радіаційних центрів.

Оскільки на властивості предцентрів суттєво впливають захворювання зубів, змінюючи

загальну структуру емалі, то визначення придатності емалі для вирішення задач ретроспективної дозиметрії може бути виконано за допомогою ефектів анізотропії, які характеризують її загальний стан. Виключення нестабільних радіаційних дефектів із процедури реконструкції доз може бути досягнуто за допомогою дозованого відпалювання, яке впливає тільки на нестабільні радіаційні де-

фекти, а для застосування кінетичних підходів необхідна інформація про час життя радіаційних дефектів різного типу. Таким чином, інформація про механізми масопереносу та кінетику розпаду радіаційних дефектів слугує підґрунтям для удосконалення методів ретроспективної дозиметрії та підвищення достовірності результатів, пов'язаних з реконструкцією доз.

1. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и диффузия в твердых телах. — М. : Металлургия, 1974. — 207 с.
2. Боровский Е.В., Леонтьев В.К. Биология полости рта. — М. : Медицина, 1991. — 303 с.
3. Брик А.Б., Радчук В.В. Ретроспективная инструментальная дозиметрия // Природа. — 1994. — № 2. — С. 3—11.
4. Корго А.А. Введение в биоминералогию. — СПб. : Недра, 1992. — 280 с.
5. Радчук В.В., Брик А.Б. Свойства нативных и радиационно-стимулированных радикалов в эмали зубов и проблемы ретроспективной дозиметрии // Минерал. журн. — 2007. — № 4. — С. 21—31.
6. Bassett C.A.L. Biologic significance of piezoelectricity // *Calcif. Tiss. Res.* — 1968. — 1. — P. 252—272.
7. Brik A.B., Baraboy V.A., Atamanenko O.N., Shevchenko Yu.B. Metabolism in tooth enamel and reliability of retrospective dosimetry // *Appl. Radiat. Isot.* — 2000. — № 52. — P. 1305—1310.
8. Brik A.B., Brik V.B. Mechanisms of diffusion in biominerals and bone demineralization during space flights // *Mineral. Journ. (Ukraine)*. — 1998. — № 20, No 5. — P. 46—61.
9. Brik A.B., Haskell E.H., Brik V.B. et al. Anisotropy effects of EPR signals and mechanisms of mass transfer in tooth enamel and bones // *Appl. Radiat. Isot.* — 2000. — № 52. — P. 1077—1083.
10. Brik A., Kenner G., Brik V. et al. EPR of impurity crystal Bphases in biominerals and their synthetic analogues // *Mineral. Journ. (Ukraine)*. — 2001. — № 23, No 1. — P. 23—37.
11. Brik A., Radchuk V., Scherbina O. et al. Metabolism in tooth enamel and reliability of retrospective EPR dosimetry connected with Chernobyl accident // *The radiological consequences of the Chernobyl accident* / Ed. A. Karaoglou. — Brussels : Europ. Commiss., 1996. — P. 1055—1058.
12. Driessens F.C.M., Verbeeck R.M.H. *Biominerals*. — Boca Raton : CRC Press, 1990. — 428 p.
13. Fukada E., Yasuda I. On the piezoelectric effect of bone // *J. Phys. Soc. Japan*. — 1957. — № 12. — P. 1158—1162.
14. Ikeya M. *New applications of electron paramagnetic resonance : dating, dosimetry and microscopy*. — Singapore : World Sci., 1993. — 500 p.
15. Lowenstam H.A., Weiner S. *On biomineralization*. — New York; Oxford : Univ. Press, 1989. — 324 p.
16. Provenza D.V., Seibel W.E. *Oral histology*. — Philadelphia : Lea and Febiger, 1986. — 58 p.
17. *Retrospective dosimetry and dose reconstruction. Experimental collaboration project No 10* / Ed. I. Bailiff, V. Stepanenko. — Brussels : Europ. Commiss., 1996. — 115 p.
18. *Use of electron paramagnetic resonance with tooth enamel for retrospective dose assessment. TECDOC—1331*. — Vienna : IAEA, 2002. — 57 p.
19. Williams W.S., Breger L. Piezoelectricity in tendon and bone // *J. Biomechanics*. — 1975. — № 8. — P. 407—413.

Ін-т телекомунікацій і глоб. інформ. простору НАН України, Київ

Надійшла 12.03.2009

РЕЗЮМЕ. Розроблені фізико-математическі моделі, дозволяючі описувати процеси масопереносу в емалі зубів і в інших біомінералах як в мінерально-органічних наноасоційованих системах. Описані механізми формування і распаду радіаційно-стимульованих центрів, використовуваних при реконструкції дозових нагрузок емалі зубів. Показано що інформація про стабільність і кінетику распаду радіаційних центрів може бути використана для підвищення достовірності результатів ретроспективної дозиметрії, а також для розширення кола ситуацій, для котрих можлива реконструкція доз облучення.

SUMMARY. Physico-mathematical models which permit describing the processes of mass transfer in tooth enamel and other biominerals as in mineral-organic nano-associated systems have been developed. The mechanisms of formation and decay of radiation-stimulated centres used under the reconstruction of dose loads of tooth enamel have been described. It is shown that the information about stability and kinetics of decay of the radiation centres can be used to increase the reliability of results of retrospective dosimetry as well as to extend the list of situations for which the reconstruction of irradiation doses is possible.