

Cambios Composicionales en Hidroxiapatito Óseo en Contacto con Soluciones Acuosas con Estroncio: Resultados Preliminares

/ JUNCAL CRUZ MARTÍNEZ (1,*), LURDES FERNÁNDEZ DÍAZ (1,2)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. C/José Antonio Novais 2. 28040 Madrid (España)

(2) Instituto de Geociencias (UCM-CSIC). C/José Antonio Novais 2. 28040 Madrid (España)

INTRODUCCIÓN.

El estroncio es un elemento que ha cobrado un especial interés en la actualidad, tanto por sus aplicaciones en industrias como la metalúrgica, la electrónica, la robótica, etc. como por su importancia medioambiental. La reciente crisis radiactiva en Japón ha vuelto a traer a un primer plano la influencia negativa que tiene la entrada de grandes cantidades de elementos radiactivos, entre ellos el isótopo ^{90}Sr , en los ciclos biogeoquímicos. Aunque el Sr es el menos abundante de los metales alcalinotérreos, en la naturaleza tiene una abundancia similar a la de Cl o el S. La incorporación de los isótopos estables del Sr en los huesos es un proceso natural que tiene efectos beneficiosos para la formación ósea, incrementando la densidad del tejido trabecular y siendo, en consecuencia, potencialmente beneficiosa para la prevención de la osteoporosis (Dahl, et al., 2001). Por el contrario, la incorporación de ^{90}Sr se constituye en una fuente continua de radiación ionizante en el cuerpo humano (Stamoulis, et al., 1999). La energía liberada por la desintegración de pequeñas cantidades de ^{90}Sr tiene efectos devastadores en los tejidos, dañando las células y pudiendo provocar leucemia y tumores óseos.

La mayoría de los fosfatos minerales son muy tolerantes a las sustituciones iónicas y a las distorsiones estructurales derivadas de las mismas, lo cual, junto a su baja solubilidad y alta estabilidad geoquímica los convierte en un grupo mineral de gran interés para inmovilizar metales pesados y radionucléidos (Elliott, 1994).

Por otro lado, la formación de fases metaestables del fosfato cálcico y la transformación a largo plazo a través de procesos de disolución-cristalización de

las fases metaestables en fases estables es un fenómeno frecuente en la naturaleza, particularmente, durante la formación de huesos y otros biomateriales. Las fases amorfas o desordenadas del fosfato cálcico suelen actuar como precursores en la formación de hidroxiapatito (Weiner & Addadi, 2003). Por otro lado, durante el periodo *postmortem* y durante el desarrollo de procesos de fosilización, los minerales que constituyen los huesos desarrollan transformaciones vía solvente, las cuales son responsables de los procesos de recristalización que conducen a la formación de los fósiles. Durante estos procesos tienen lugar cambios significativos en la composición química de los huesos. Estos cambios se pueden constatar, por ejemplo, a través de análisis de los huesos fósiles, que tras sufrir distintos procesos diagenéticos resultan enriquecidos en tierras raras, metales pesados, radionucléidos etc., (Trueman et al. 2002). El Sr es uno de los elementos cuya concentración en los minerales constituyentes de los huesos cambia de forma más marcada durante el proceso de fosilización. Es un hecho bien contrastado que el Sr se incorpora en la estructura del apatito sustituyendo al Ca (Rakovan, et al., 2000), tanto en hidroxiapatitos biogénicos, como los que constituyen los huesos de animales y de humanos (Nielsen, 2004), como abióticos (Lazic, et al., 1991, Bigi, et al., 2007) en la fase hidroxiapatito de los mismos.

En este trabajo se presentan los resultados preliminares de un estudio de la evolución composicional del hidroxiapatito constituyente de un fémur de suido como consecuencia de su interacción con soluciones acuosas que contienen Sr. El objetivo que se persigue es alcanzar una mejor comprensión del papel que procesos de disolución-cristalización pueden jugar en el

enriquecimiento en Sr del hidroxiapatito durante la fosilización, así como en el patrón espacial de dicho enriquecimiento.

EXPERIMENTAL.

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando secciones transversales de un fémur de suido (Fig. 1), las cuales se embebieron en 40 ml de hidrogel de sílice en recipientes de polipropileno. Sobre el hidrogel de sílice se vertió una solución de SrCl_2 (40ml, 0,5 M), se sellaron los recipientes y estos se introdujeron en una estufa. Los experimentos se llevaron a cabo a dos temperaturas, 25° y 50°C. El tiempo de interacción se prolongó entre 7 y 30 días. Una vez concluidos los experimentos, los fragmentos de fémur se recuperaron del hidrogel y se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X. Además, se realizaron análisis sobre las secciones de los mismos mediante microsonda de electrones EDAX.

En las Figs. 1 y 2 se muestra el hueso que se sometió al proceso anteriormente explicado y sobre cuyos fragmentos se realizaron distintos análisis de microsonda (Fig. 3) y otras técnicas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los análisis realizados sobre las distintas muestras de secciones de fémur tras haber interactuado con soluciones con Sr disueltas muestran que esta interacción se refleja de forma clara en cambios en la composición inicial del hueso.

En concreto, al iniciarse los experimentos, el contenido en calcio es homogéneo en las porciones de hueso consideradas. Sin embargo, tras

palabras clave: Hidroxiapatito, Estroncio, Microsonda de electrones.

key words: Hydroxyapatite, Strontium, Electron microprobe.



fig 1. Fémur de suido sobre el que se realizaron los distintos experimentos y análisis.



fig 2. Fémur de suido cortado en las secciones que se estudiaron.

producirse la interacción, se observa una clara variación en la distribución de este elemento, cuya concentración es ahora menor en el borde que ha estado en contacto con la solución acuosa, aumentando progresivamente hacia el interior, para alcanzar un valor constante a una distancia del borde de aproximadamente 2mm, tras un tiempo de interacción de 30 días. Esta variación en el contenido de calcio se correlaciona de forma inversa con el contenido de Sr, que es significativamente más elevado en el borde de las secciones de hueso que hacia el interior del mismo. La Fig. 3 muestra un ejemplo de una de las secciones de hueso estudiadas (en este caso, un fragmento que reaccionó durante 7 días a una temperatura de 50°C), pudiéndose distinguir los puntos sobre los cuales se han llevado a cabo los análisis de microsonda electrónica. La Fig. 4 ilustra el patrón de variación de las concentraciones de Ca y Sr desde el borde de la sección de hueso hacia el interior en uno de los casos estudiados.

La Fig. 4 muestra como el patrón de variación del contenido de Sr y Ca en la sección de hueso es similar al que se ha descrito (Trueman & Tuross, 2002) para los huesos fósiles, tanto en el caso del Sr como en el caso de otros elementos,

en los cuales los huesos se enriquecen durante el periodo de fosilización. La correlación inversa entre el contenido Sr y el contenido en Ca apunta a que este proceso de enriquecimiento Sr tiene lugar como consecuencia de un proceso de disolución-recristalización de los cristales de hidroxiapatito constituyentes del hueso. En este proceso, el Sr se incorporaría en la estructura del hidroxiapatito sustituyendo al Ca.

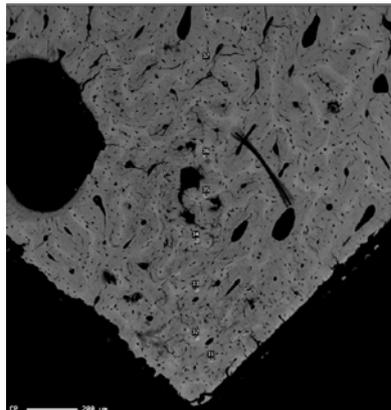


fig 3. Imagen en retrodispersados de microsonda de electrones de un fragmento de hueso.

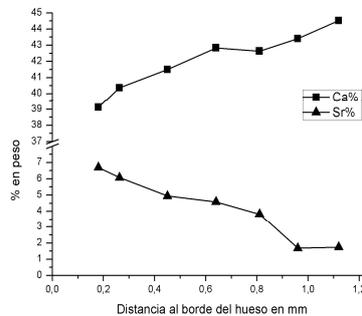


fig.4. Representación de los datos de microsonda de contenido en porcentaje en peso del Ca y el Sr.

Aunque el patrón general de aumento de la concentración de Ca y disminución de la concentración de Sr desde el borde de la sección de hueso se ha podido apreciar claramente en las distintas muestras estudiadas, se producen alteraciones locales que parecen relacionarse con la distribución de porosidad característica de los huesos de fémur empleados. Por ejemplo, en la Fig. 3, que corresponde a una imagen de electrones retrodispersados, se pueden ver zonas más claras, que corresponden con contenidos en Sr mayores. Por tanto, se puede concluir que la distribución de este elemento en el hueso tras la interacción con soluciones acuosas ricas en el mismo es la consecuencia del balance entre difusión

en el volumen del hueso y transferencia de masa favorecida por la porosidad.

Los resultados preliminares que se presentan en este trabajo indican que la investigación que se ha iniciado tiene la potencialidad de aportar información significativa sobre los procesos de enriquecimiento en elementos concretos que sufren los huesos durante la fosilización. Este tipo de estudio puede tener, por tanto, implicaciones en paleontología y geoquímica. Por otro lado, este estudio puede también ayudar a valorar la capacidad de los uso de huesos para inmovilizar algunos isótopos radiactivos y ser utilizados en la remediación en regiones afectadas por este tipo de contaminación.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto CGL2010-20134-C02-01 (MICINN). Las autoras agradecen a los miembros de los Centros de Difracción de Rayos X y de Microscopía Electrónica y Citometría (Centros de Apoyo a la Investigación de la UCM) su asistencia técnica en el proceso de caracterización de las muestras.

REFERENCIAS.

- Weiner, S. & Addadi, L. (2003): Amorphous calcium carbonate in biomineralization; stable and precursor phases. *Am. Geophys. Union*, **84**, 46.
- Elliott, J.C. (1994): Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates. *Stud. Inorg. Chem.*, **18**, 311-370.
- Lazic, S., Vukovic, Z. (1991): Ion-exchange of strontium on synthetic hydroxyapatite. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, **149**, 161-168.
- Bigí, A., Boanini, E., Capuccini, C., Mazzano, M. (2007): Sr-substituted HAP nanocrystals. *Inorg. Chim. Acta*, **360**, 1009-1016.
- Rakovan, J.F., Hughes, J.M. (2000): Strontium in the apatite structure: Strontian fluorapatite and belovite-(Ce). *Can. Mineral.*, **38**, 839-845.
- Nielsen, S.P. (2004): The biological role of strontium. *Bone*, **35**, 583-588.
- Dahl, S.G., Allain, P., Marie, P.J., Mauras, Y., Boivin, G., Ammann, P., Tsouderos, Y., Delmas, P.D., Christiansen, C. (2001): Incorporation and distribution of strontium in bone. *Bone*, **28**, 446-453.
- Stamoullis, K.C., Assimakopoulos, P.A., Ioannides, K.G., Johnson, E., Soucacos, P.N. (1999): Strontium-90 concentration measurements in human bones and teeth in Greece. *Sci. Total Environ.*, **229**, 165-182.
- Trueman, C.N., Tuross, N. (2002): Trace Elements in Recent and Fossil Bone Apatite. *Rev. Mineral. Geochem.*, **48**(1), 489-521.