

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.018>
УДК 539.219: 549.903.9: 549.753.11

М.М. Багмут, канд. геол. наук, старш. наук. співроб.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: nmbagmut@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-4309-4970>

Т.Г. Калініченко, мол. наук. співроб.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: t_kalinichenko@yahoo.com; <https://orcid.org/0000-0003-3869-4063>

О.Б. Брик, д-р фіз.-мат. наук, чл.-кор. НАН України, проф., зав. від.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
ResearcherID: AAR-4559-2020

Н.О. Дудченко, д-р геол. наук, старш. наук. співроб.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: nataliiadudchenko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-4850-9557>

М.О. Калініченко, студент

Національний університет біоресурсів і природокористування України
03041, м. Київ, Україна, вул. Героїв Оборони, 15
E-mail: kalinichenkorita@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-1167-7159>

ПАРАМАГНІТНІ ЦЕНТРИ МІНЕРАЛЬНОЇ КОМПОНЕНТИ ВІДПАЛЕНОЇ КІСТКОВОЇ ТКАНИНИ

За допомогою методу електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) досліджено порошкові зразки кортикальної кісткової тканини, як наймінералізованішої частини організму тварин. Попередньо зразки було відпалено в діапазоні температур 600–1000 °С. Потім досліджувані зразки витримано тривалий час (більше року) за кімнатної температури для розпаду короткоживучих дефектів і, відповідно, для стабілізації мінеральної структури. У вихідних, попередньо відпалених зразках, не було сигналів ЕПР у межах похибки методу. Після опромінення зразків рентгенівськими променями в спектрах з'явилися багатокомпонентні сигнали ЕПР. Вид сигналів ЕПР і, відповідно, співвідношення кількості різних центрів суттєво залежало від температури попереднього відпалу зразків. У опроміненіх зразках досліджено сигнали ЕПР від наступних парамагнітних центрів: PO_3^{2-} , NO_4^{2-} , CO_2^- , CO_3^{3-} і O^- , для яких визначено радіоспектроскопічні параметри. Встановлено, що через різні релаксаційні характеристики парамагнітних центрів і, відповідно, через ефекти насичення вид сумарних сигналів ЕПР істотно залежить від рівня мікрохвильової потужності, за якої реєструються спектри. Унаслідок цього сигнали ЕПР реєструвалися на двох рівнях мікрохвильової потужності: високому — 5 мВт, низькому — 0,13 мВт. Визначено залежність інтенсивності сигналів ЕПР зазначених парамагнітних центрів від температури попереднього відпалу зразків (600–1000 °С) і побудовано відповідні залежності. Проведено зіставлення характеристик сигналів ЕПР у попередньо відпалених зразках кістки і в зразках синтетичного гідроксиллапатиту. Отримані результати можуть бути використані під час створення синтетичних аналогів кісткової тканини, виготовленні імплантатів, які застосовуються для лікування кісткової тканини, а також для вивчення процесів асиміляції мінеральної матерії імплантатів з живою кістковою тканиною.

Ключові слова: електронний парамагнітний резонанс, парамагнітні центри, гідроксиллапатит, кісткова тканина, синтетичний гідроксиллапатит.

Цитування: Багмут М.М., Калініченко Т.Г., Брик О.Б., Дудченко Н.О., Калініченко М.О. Парамагнітні центри мінеральної компоненти відпаленої кісткової тканини. *Мінерал. журн.* 2021. 43, № 4. С. 18–24. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.04.018>

Вступ. Відомо, що кісткова тканина є наймінералізованішою біологічною тканиною [6, 10]. Для кісток різного типу мінеральна частина становить 50—75 % їхньої ваги [6]. Саме кортикальні фрагменти стегнових кісток є наймінералізованішими. Мінеральна компонента кісток існує у вигляді нанокристалів гідроксилапатиту, в ній ще наявні інші домішкові, мінеральні фази [7].

В ортопедії й травматології для лікування кісток широко використовуються синтетичні аналоги кісткової тканини у вигляді різноманітних імплантатів. У ході виготовлення такого матеріалу застосовують відпалювання за високих температур. Детальніше технології виготовлення імплантатів, а також процеси асиміляції матеріалу імплантатів живою кістковою тканиною, описано в роботах [2, 1].

Одним з ефективних методів контролю якості імплантатів є метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) [5]. Попередні ЕПР дослідження кісткової тканини, її синтетичних аналогів, а також імплантатів наведено в роботах [3, 4, 8, 9]. Незважаючи на великий обсяг проведених досліджень, питання, пов'язані з характеристиками парамагнітних центрів, які фіксуються за допомогою ЕПР, вивчено недостатньо. Зокрема, вплив відпалювання за високої температури, яке застосовується у ході виготовлення імплантатів, на структуру та характеристики парамагнітних центрів кісткової тканини, її синтетичних аналогів та імплантатів, вивчений недостатньо.

Мета цієї роботи — отримання інформації про парамагнітні центри, які виникають у кістковій тканині під час її відпалювання в умовах високих температур. Ця інформація є корисною та важливою для оптимізації технологій виготовлення синтетичних аналогів кісткової тканини, з яких шляхом відпалювання створюються імплантати і в подальшому використовуються у разі лікування захворювань кісткової тканини.

Зразки і експериментальні методи. У цій роботі використано зразки кісткової тканини, вирізані з кортикальної частини стегнових кісток свині та корови. Основну частину експериментів виконано на зразках кісткової тканини свині, а додаткову — на кістках корови.

Відпалювання здійснювали протягом однієї години у температурному діапазоні 600—1000 °С з інтервалом у 100 °С, потім термооброблені зразки витримано більше року за кімнатної

температури. Це необхідно для розпаду нестабільних дефектів структури, які виникають під час термообробки. У неопромінених відпалених зразках сигналів ЕПР зі значною амплітудою не виявлено. У подальшому зразки розтирали до порошкоподібного стану в агатовій ступці та опромінювали рентгенівськими променями на рентгенофлуоресцентному спектрометрі *ARL OPTIM'X* (*Thermo Scientific*, Швейцарія) протягом 70 хв за прискорювальної напруги 25 кеВ, струмі 2 мА.

Реєстрацію сигналів ЕПР провели за кімнатної температури на спектрометрі PE1306 з трисантиметровим діапазоном довжини хвиль. Спектри ЕПР записували за високого (5 мВт) і низького (0,13 мВт) рівня мікрохвильової потужності. Реєстровані інтенсивності сигналів ЕПР нормували на сигнали ЕПР від еталонного зразка. Як еталонні сигнали ЕПР, використовували шість піків надтонкої структури від іонів Mn^{2+} в полікристалічному зразку MgO . Під час експерименту еталонний зразок постійно знаходився у боковій частині мікрохвильового резонатора. Сигнали від еталона реєструються з протилежною фазою стосовно сигналів досліджуваного зразка.

Експериментальні результати та їхнє обговорення. На рис. 1 наведено фрагменти центральної частини спектрів ЕПР кісткової тканини після температурного оброблення, записано за

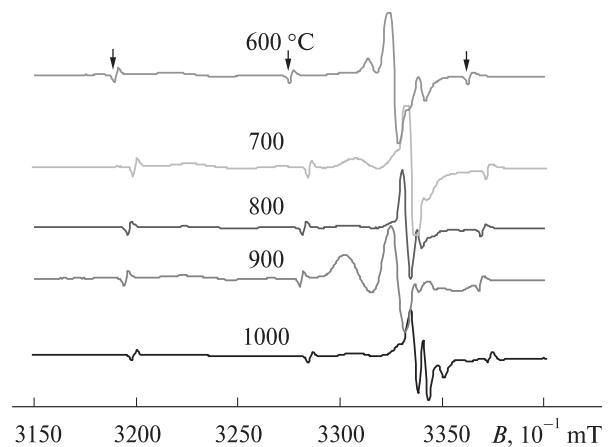


Рис. 1. Фрагменти центральної частини спектрів ЕПР зразків відпаленої кісткової тканини. Запис зроблено за мікрохвильової потужності 5 мВт. Стрілками позначені сигнали від іона Mn^{2+} в еталонному зразку MgO

Fig. 1. The fragments of the central part of EPR spectra's for bone samples that were annealed at different temperatures. The recording was carried out at a microwave power of 5 mW. Arrows indicates the signals from Mn^{2+} ion in the reference sample of MgO

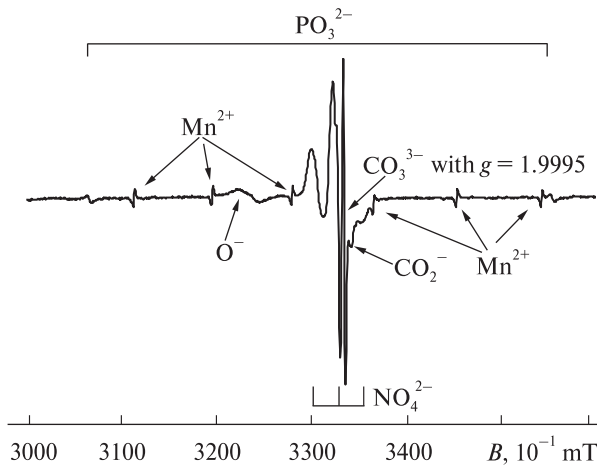


Рис. 2. Спектр ЕПР відпаленої за 900 °С кістки. Запис зроблено за мікрохвильової потужності 0,13 мВт. На всіх спектрах ЕПР сигнали ліній з негативною фазою належать іону Mn^{2+} в еталонному зразку MgO

Fig. 2. The EPR spectra of bone that was annealed at 900 °C. The recording was carried out at a microwave power of 0.13 mW. On the all kind of EPR spectra the lines with inverse phase belong to the Mn^{2+} ion in the reference sample of MgO

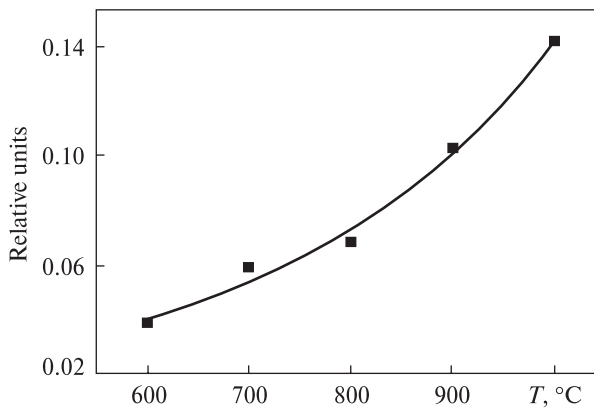


Рис. 3. Температурна залежність амплітуди сигналу парамагнітного центру PO_3^{2-} від температури відпалу кістки. Запис зроблено за мікрохвильової потужності 5 мВт

Fig. 3. The temperature dependence of signal amplitudes from PO_3^{2-} paramagnetic center of bone annealing. The recording was carried out at a microwave power of 5 mW

мікрохвильової потужності 5 мВт. Видно, що частина ліній перекривається і під час змінення температури відпалу деякі сигнали збільшуються, інші зменшуються, або зовсім зникають. Тобто вони мають залежність від температури. Окрім того, кожний парамагнітний центр має свій час спін-ґраткової релаксації і по-різному реагує на поглинання мікрохвильової енергії. Тому для виділення сигналів від конкретних парамагнітних центрів, їхньої іденти-

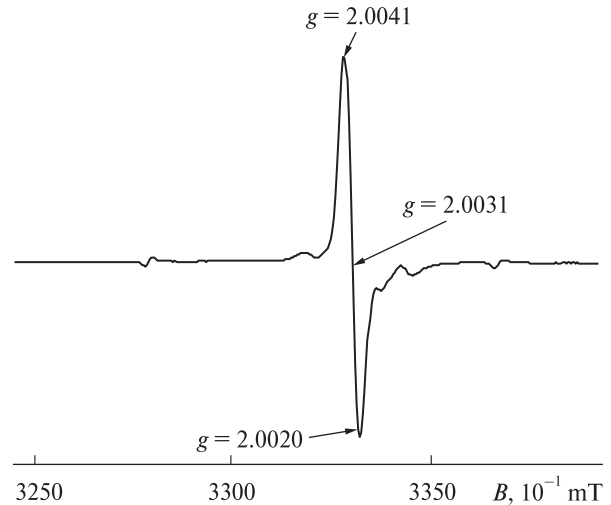


Рис. 4. Спектр ЕПР відпаленої за 600 °С кістки. Запис зроблено за мікрохвильової потужності 0,13 мВт

Fig. 4. The EPR spectra of bone tissue that annealed at 600 °C. The recording was carried out at a microwave power of 0.13 mW

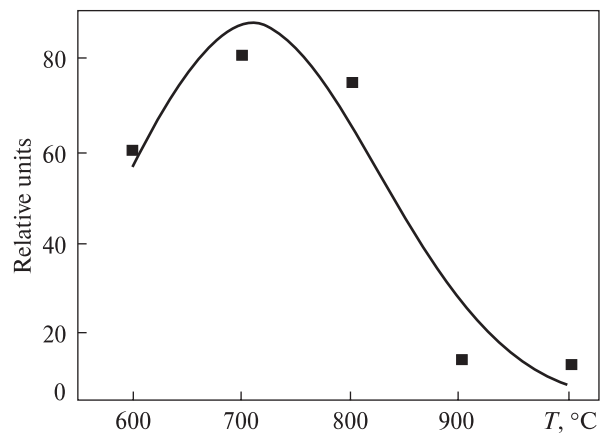


Рис. 5. Температурна залежність амплітуди сигналу ЕПР центру CO_2^- ($g_{\perp} = 2,0041 \pm 0,0005$, $g_{\parallel} = 2,0020 \pm 0,0005$) опроміненої кістки

Fig. 5. The temperature dependence of CO_2^- EPR signal ($g_{\perp} = 2.0041 \pm 0.0005$, $g_{\parallel} = 2.0020 \pm 0.0005$) in irradiated bone tissue

фікації і побудови температурних залежностей величини амплітуд сигналів ЕПР, ми використовували два рівня мікрохвильової потужності спектрометра.

Найпредставницьким є ЕПР-спектр кістки, відпаленої за 900 °С, записаний за мікрохвильової потужності 0,13 мВт (рис. 2). У ньому можна ідентифікувати більшість парамагнітних центрів. Дублет спектральних ліній з великим початковим розщепленням, який належить парамагнітному центру з електронним спіном 1/2 і спіном ядра 1/2, ми приписали центру PO_3^{2-} . Параметри спектра цього центру: $A_{130} =$

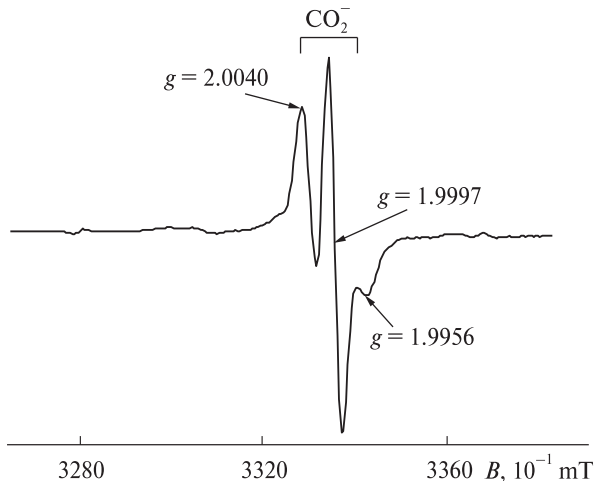


Рис. 6. Спектр ЕПР відпаленої за 1000 °С кістки. Запис зроблено за мікрохвильової потужності 0,13 мВт

Fig. 6. The EPR spectra for bone tissue that treated at 1000 °C. The recording was carried out at a microwave power of 0.13 mW

$= 9,5 \pm 0,1$ mT, g -фактор визначено по середині дублета: $g_{\text{сф}} = 2,0153 \pm 0,0005$, що за такого великого розщеплення не є дійсним значенням. Ширина кожної лінії дублета становить $0,6 \pm 0,05$ mT. На відміну від гідроксилапатиту [9], в кістковій тканині лінії дублета PO_3^{2-} ізотропні, а розщеплення дещо менше. Можливо, в мінеральній складовій кістки переважає трикальційфосфат, або за кімнатної температури радикал PO_3^{2-} здійснює коливальні рухи.

На рис. 3 представлено залежність амплітуди сигналу ЕПР центру PO_3^{2-} від температури відпалу зразка.

За проходженням кривої на рис. 3 видно, що з підвищенням температури відпалу кістки, в її мінералах збільшується дефектність, що взагалі природно. Однак, з часом, після відпалу, ця дефектність може зменшуватися [4]. На рис. 4 наведено спектр ЕПР відпаленої за 600 °С кістки. У ньому домінує відносно вузька асиметрична лінія. За своїми параметрами (фактор спектроскопічного розщеплення — $g_{\perp} = 2,0041 \pm 0,0005$; $g_{\parallel} = 2,0020 \pm 0,0005$) лінія приближена до радикалу CO_3^{3-} в позиції фосфорного тетраедра для опроміненої кісткової тканини [10]. Однак, температурна залежність інтенсивності сигналу ЕПР (рис. 5) викликає сумніви у достовірності такої інтерпретації. Якщо цей радикал займає позицію фосфорного тетраедра, то температурна залежність повинна бути схожою на таку для PO_3^{2-} . Швидше за все, цей сигнал необхідно приписати центру CO_2^- , що здійснює загальмоване обертання.

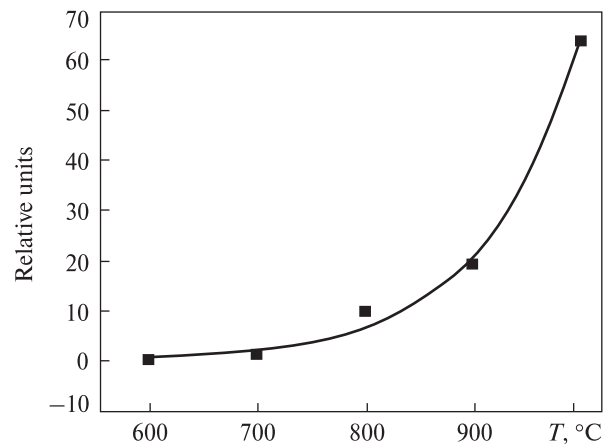


Рис. 7. Температурна залежність амплітуди сигналу від парамагнітного центру $g = 1,9997$ у відпаленій та опроміненій кістковій тканині

Fig. 7. Temperature dependence of the signal amplitude from paramagnetic center with $g = 1,9997$ in bone tissue that was annealed and irradiated

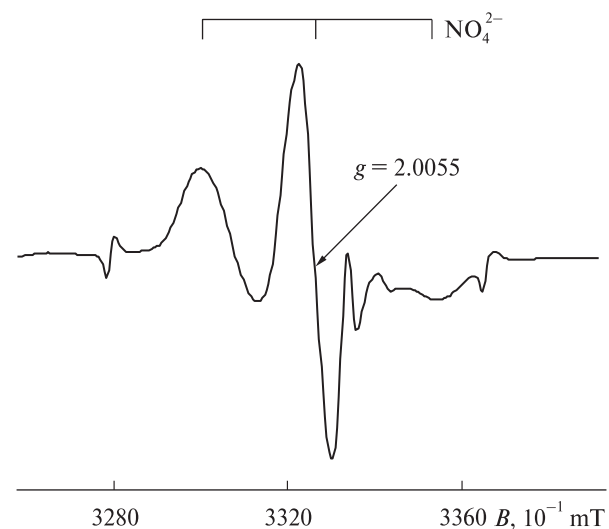


Рис. 8. Фрагмент спектра ЕПР відпаленої за 900 °С кісткової тканини. Запис зроблено за мікрохвильової потужності 5 мВт

Fig. 8. The fragment of bone EPR spectra that was treated at 900 °C. The recording was carried out at a microwave power of 5 mW

У спектрі ЕПР, відпаленої за 1000 °С кістки (рис. 6), виділяється вузька (орієнтовно 0,3 мТ) симетрична лінія з $g = 1,9997 \pm 0,0005$. Подібна лінія з приближеним g -фактором ($g = 2,0007$) спостерігалася в спектрі ЕПР карбонат- і фтор-апатиту [10]. Її приписали парамагнітному центру CO_2^- .

Температурну залежність інтенсивності лінії з параметрами $g = 1,9997 \pm 0,0005$ представлено на рис. 7. Хід кривої функціонально нагадує

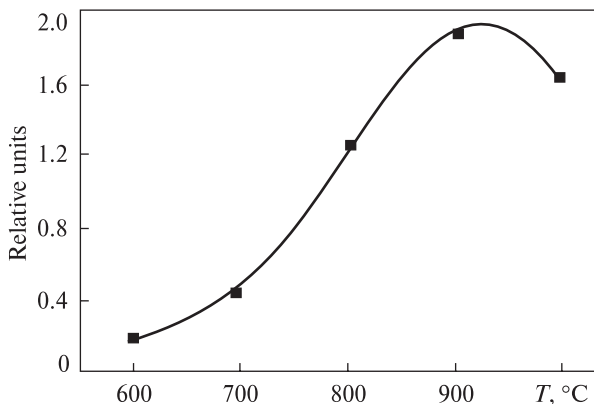


Рис. 9. Залежність відносної амплітуди сигналу ЕПР центру NO_4^{2-} від температури відпалу кістки

Fig. 9. Temperature dependence of EPR signal amplitude from NO_4^{2-} center in bone tissue

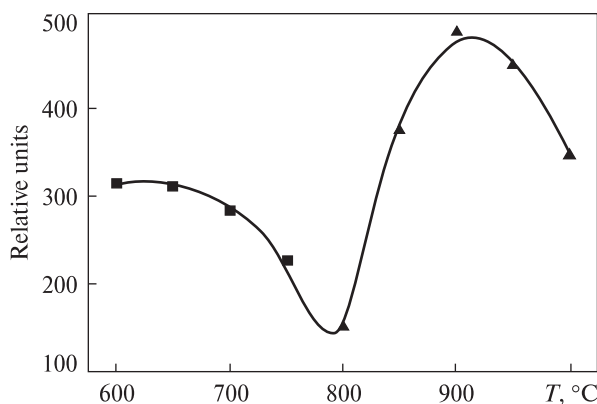


Рис. 10. Температурна залежність сигналу ЕПР центру O^- з $g = 2,07$ відпаленої кісткової тканини

Fig. 10. Temperature dependence of EPR signal amplitude from O^- center with $g = 2.07$ in bone tissue

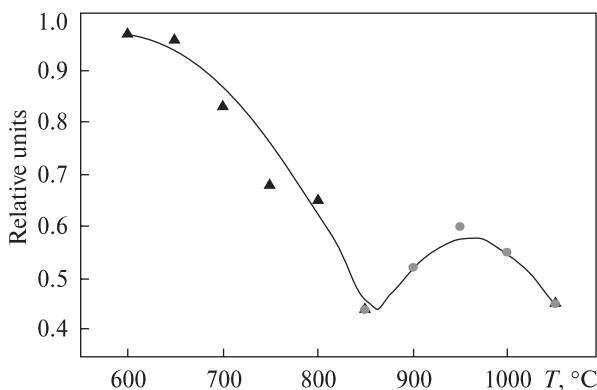


Рис. 11. Температурна залежність амплітуди сигналу ЕПР від парамагнітного центру O^- з $g = 2,07$ в кістковій тканині корови, що була відпалена та опромінена

Fig. 11. Temperature dependence of EPR signal amplitude from O^- center with $g = 2.07$ in cow bone tissue that was treated by temperature and irradiated

залежність для PO_3^{2-} . З цього може впливати, що цей центр може бути CO_3^{3-} , що займає позицію фосфорного тетраедра. Можливо, в кістковій тканині наявні кластери карбонатапатиту, чим і пояснюється стійкість цього центру за таких високих температур.

На рис. 6 спостерігається також лінія з аксіальною симетрією. Імовірно, цей сигнал належить парамагнітному центру CO_2^- класичного гідроксилапатиту [4]. Простежити температурну залежність амплітуди сигналу ЕПР цього центру нам не вдалося.

На рис. 8 у спектрі домінує сигнал від парамагнітного центру NO_4^{2-} , який ми описали в роботі [3]. Через розмитість ліній важко точно визначити параметри центру. Тому g -тензор визначено посередині центральної лінії, а для тензора надтонкої взаємодії спіну електрона зі спіном ядра азоту визначено лише максимальне його значення $A_{\text{max}} = 2,8$ мТ. Для побудови температурної залежності інтенсивності сигналів ЕПР цього центру використано низькопольову лінію триплету, що не перекривалася з іншими лініями спектра.

Залежність інтенсивності ЕПР сигналу від температури відпалу кістки представлено на рис. 9.

Така поведінка сигналів ЕПР центру NO_4^{2-} під час відпалювання кістки до таких високих температур свідчить, що в кістковій тканині існують кластери азотовмісних апатитів або, можливо, гідроксилапатит, що містить азот в позиції фосфору. У ході відпалу кістки відбувається збільшення кількості дефектності таких тетраедрів. І лише після 900 °C починається відпал цих дефектів.

У спектрі ЕПР кістки спостерігається лінія від парамагнітного центру O^- , для якого $g = 2,07$ (рис. 2). Під час відпалу кістки змінюється амплітуда цієї лінії, а також її форма. На рис. 10 представлено температурну залежність амплітуди сигналу ЕПР цієї лінії.

Представлений на рис. 10 вид залежності, а також зміна форми лінії за різної температури, свідчить про наявність у мінералі кісткової тканини не менше двох центрів O^- з близькими ЕПР параметрами, але з різною температурною стійкістю. Співвідношення концентрацій цих центрів у різних зразках кісткової тканини може варіюватися.

Так, під час вивчення відпалених і опромієних трубчастих кісток корови, ми мали інше співвідношення амплітуд сигналів між передбачу-

ваними O^- -центрами (рис. 11), проте хід температурної залежності амплітуд парамагнітних центрів у кістках свині і корови був подібний.

У відпалених зразках синтетичного гідроксилапатиту, який використовується для виготовлення імплантів, набір парамагнітних центрів залежить від особливостей технології синтезу і може істотно відрізнитися від набору парамагнітних центрів у кістковій тканині. Найпомітніші відмінності пов'язані з карбонатвмісними парамагнітними центрами CO_2^- , CO_3^{3-} , а також з іонами O^- . Варто зауважити, що у синтетичних гідроксилапатитах реєструється сигнал ЕПР лише від одного парамагнітного центра O^- з g -фактором 2,07 [4].

Варіюючи технології синтезу і контролюючи набір парамагнітних центрів за допомогою методу ЕПР, можна створювати імпланти, структура яких найподібніша до структури мінеральної компоненти кісткової тканини. Окрім того, вивчаючи зміни сигналів ЕПР в імплантатах, яких хірургічно вставлено в кістки експериментальних тварин, можна вивчати

процеси асиміляції імплантів живою кістковою тканиною і, відповідно, фіксувати процеси перетворення неживої (мінеральної) матерії імплантату в живу кісткову тканину [2].

Висновки. У кістковій тканині, яка була відпалена та опромінена, виявлено парамагнітні центри: PO_3^{2-} , NO_4^{2-} , CO_2^- , CO_3^{3-} , O^- , які є характерними для гідроксилапатиту. Ці центри характеризують стан, дефектність, основний і домішковий склад кристалічної ґратки мінеральної компоненти кісткової тканини. Встановлено, що такий же набір парамагнітних центрів характеризує і синтетичні аналоги кісткової тканини, але існують деякі відмінності, які пов'язані з карбонатними радикалами. Окрім того, є відмінності параметрів надтонкої структури парамагнітних центрів PO_3^{2-} . Отримані результати можуть бути використані для оптимізації технології виготовлення синтетичних аналогів кісткової тканини, внаслідок чого буде поліпшена якість імплантів, які застосовуються для лікування захворювань кісткової тканини.

ЛІТЕРАТУРА

1. Брик А.Б., Атаманенко О.Н., Калиниченко А.М. Разработка новых подходов к изучению механизмов минерализации костной ткани на основе методов радиоспектроскопии. *Ортопедия, травматология и протезирование*. 2000. № 2. С. 28—31.
2. Брик А.Б., Подрушник Е.П., Иванченко Л.А., Калиниченко А.М., Багмут Н.Н. О механизмах ассимиляции резервируемых имплантов костной тканью по данным электронного парамагнитного резонанса. *Ортопедия, травматология и протезирование*. 2001. № 2. С. 23—27.
3. Брик А.Б., Шпак А.П., Клименко А.П., Карбовский В.Л., Дубок В.А., Калиниченко А.М., Багмут Н.Н., Бевз В.В. ЭПР азотсодержащих ион-радикалов в биогенных и синтетических фосфатах кальция. *Мінерал. журн.* 2006. **28**, № 1. С. 20—31. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
4. Брик А.Б., Данильченко С.Н., Радчук В.В., Карбовский В.Л., Калиниченко А.М., Багмут Н.Н. Термоактивируемые изменения свойств биогенных и синтетических карбонатсодержащих апатитов по данным рентгеновской дифракции и ЭПР. *Мінерал. журн.* 2007. **29**, № 2. С. 32—47. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
5. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. Москва: Мир, 1975. 548 с.
6. Корраго А.А. Введение в биоминералогію. С.-Петербург: Недра, 1992. 280 с.
7. Brik A.B., Ulyanchich N.V., Kenner G.H., Brik V.B., Rice E.E., Kalinichenko A.M., Bagmut N.N. EPR of the Impurity Crystal Phases in Biominerals and their Synthetic Analogues. *Mineral. Journ. (Ukraine)*. 2001. **23**, № 1. P. 23—37. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
8. Brik A.B., Haskell E.H., Brik V.B., Scherbina O.I., Atamanenko O.N. Anisotropy effects of EPR signals and mechanisms of mass transfer in tooth enamel and bones. *Applied Radiation and Isotopes*. 2000. **52**(5). P. 1077—1083. PMID: 10836409. [https://doi.org/10.1016/s0969-8043\(00\)00047-6](https://doi.org/10.1016/s0969-8043(00)00047-6)
9. Brik A.B., Bagmut N.N., Kalinichenko A.M., Atamanenko O.N., Scherbina O.I., Dubok V.A., Ulyanchich N.V. Characteristics of Phosphate Paramagnetic Centres in Natural Apatites, Biominerals and their Synthetic Analogues. *Mineral. Journ. (Ukraine)*, 2000. **22**, № 4. P. 8—18. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
10. Ikeya M. New applications of electron spin resonance. Dating, dosimetry and microscopy. Singapore: World Sci., 1993. 520 p. <https://doi.org/10.1142/1854>

Надійшла 11.03.2021

REFERENCES

1. Brik, A.B., Atamanenko, O.N. and Kalinichenko, A.M. (2000), *Orthopedics, traumatology and prosthetics*, No. 2, Kharkiv, UA, pp. 28-31 [in Russian].
2. Brik, A.B., Podrushnyak, E.P., Ivanchenko, L.A., Kalinichenko, A.M. and Bagmut, N.N. (2001), *Orthopedics, traumatology and prosthetics*. No. 2, Kharkiv, UA, pp. 23-27 [in Russian].

3. Brik, A.B., Shpak, A.P., Klimenko, A.P., Karbovsky, V.L., Dubok, V.A., Kalinichenko, A.M., Bagmut, N.N. and Bevez, V.V. (2006), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 28, No. 1, Kyiv, pp. 20-31 [in Russian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
4. Brik, A.B., Danilchenko, S.N., Radchuk, V.V., Karbovsky, V.L., Kalinichenko, A.M. and Bagmut, N.N. (2007), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 29, No. 2, Kyiv, pp. 32-47. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
5. Wertz, J.E. and Bolton, J.R. (1975), *Theory and practical application of the EPR method*, in Blumenfeld, L. (ed.), in Goldfeld, M., Transl. from engl., Mir, Moscow, RU, 548 p. [in Russian].
6. Korrago, A.A. (1992), *Introduction to biomineralogy*, Nedra, St. Petersburg, 280 p. [in Russian].
7. Brik, A.B., Ulyanchich, N.V., Kenner, G.H., Brik, V.B., Rice, E.E., Kalinichenko, A.M. and Bagmut, N.N. (2001), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 23, No. 1, Kyiv, pp. 23-37 [in English]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
8. Brik, A.B., Haskell, E.H., Brik, V.B., Scherbina, O.I. and Atamanenko, O.N. (2000), *Applied Radiation and Isotopes*, Vol. 52(5), pp. 1077-1083. PMID 10836409. [https://doi.org/10.1016/s0969-8043\(00\)00047-6](https://doi.org/10.1016/s0969-8043(00)00047-6)
9. Brik, A.B., Bagmut, N.N., Kalinichenko, A.M., Atamanenko, O.N., Scherbina, O.I., Dubok, V.A. and Ulyanchich, N.V. (2000), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 22, No. 4, Kyiv, pp. 8-18 [in English]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
10. Ikeya, M. (1993), *New applications of electron spin resonance. Dating, dosimetry and microscopy*, World Sci., Singapore, 520 p. <https://doi.org/10.1142/1854>

Received 11.03.2021

M.M. Bagmut, PhD (Geology), Leading Researcher

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: nmbagmut@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-4309-4970>

T.G. Kalinichenko, Junior Research Fellow

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: t_kalinichenko@yahoo.com; <https://orcid.org/0000-0003-3869-4063>

A.B. Brik, DrSc (Physical and Mathematical),

Corresp. Member of NAS of Ukraine, Prof., Head of Department

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

ResearcherID: AAP-4559-2020

N.O. Dudchenko, DrSc (Geology), Leading Researcher

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: nataliadudchenko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-4850-9557>

M.O. Kalinichenko, Student

National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine

15, Heroiv Oborony Str. Kyiv, Ukraine, 03041

E-mail: kalinichenkorita@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-1167-7159>

PARAMAGNETIC CENTERS OF MINERAL COMPONENT IN ANNEALED BONE TISSUE

The mineral components of powdered samples of cortical dense bone tissue of domestic animals (pig and cow) were studied by electron paramagnetic resonance (EPR). Bone tissue was heated in a temperature range 600-1000 °C in an oven and then held for more than one year at room temperature. This was done to allow short-lived defects to decay and to let the mineral structures stabilize. In these heat-treated samples, within the limits of the sensitivity of the experiments, no EPR signals were detected, but after irradiation with X-rays, multicomponent EPR signals appeared. Spectra vary depending on the heating temperatures. Paramagnetic centers related to PO_3^{2-} , NO_4^{2-} , CO_2^- , CO_3^{3-} and O^- groups are observed. The g-factor of spectroscopic splitting and amplitude of ultrafine interaction of the indicated paramagnetic centers in the spectra were determined. Due to different relaxation behavior of the paramagnetic centers, and hence their saturation effects, the form of the total EPR signals significantly depends on the microwave power level at which the spectra are recorded. Therefore, EPR signals were recorded at high (5 mW) and low (0.13 mW) microwave power levels. The temperature dependency of EPR signal amplitude was determined for some paramagnetic centers in the range of 600-1000 °C. The EPR signal properties of the heated bone samples and synthetic hydroxylapatites were compared. The spectra indicate that phosphates in bone tissue have a more complex structure than simple synthetic hydroxylapatite. The results of this work can be used to create synthetic analogs of bone tissue, to help in the manufacturing of implants that are used to treat bone tissue, and to study the processes related to the assimilation of mineralogical-based implants by living bone tissue.

Keywords: electron paramagnetic resonance, paramagnetic centers, hydroxylapatite, bone tissue, synthetic hydroxylapatite.