

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.04.045>

УДК 549.903 : 539.219.3

Т.Г. Калиниченко¹, Н.Н. Багмут¹, А.Б. Брик¹, В.В. Радчук²

¹ Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеновки НАН Украины
03142, г. Киев, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34
E-mail: t_kalinichenko@yahoo.com

² Институт телекоммуникаций и глобального
информационного пространства НАН Украины
03186, г. Киев, Украина, Чоколовский б-р, 13
E-mail: valentyn.radchuk@gmail.com

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В МАГНИЙСОДЕРЖАЩЕМ ГИДРОКСИЛАПАТИТЕ

С применением метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изучены порошковые образцы синтетического гидроксилapatита (ГАП), в которых ионы кальция замещены ионами магния различной концентрации. Образцы ГАП после синтеза стабилизированы при температуре 600 и 900 °С. В образцах, прогретых при 600 °С, наблюдаются парамагнитные центры NO_3^{2-} , которые с увеличением концентрации магния преобразуются в центры NO_4^{2-} . Спектры ЭПР образцов, прогретых при 900 °С, представлены центрами PO_3^{2-} и CO_3^{3-} . С увеличением концентрации магния интенсивность сигналов ЭПР этих центров и время их спин-решеточной релаксации увеличиваются. Показано что дублетный сигнал ЭПР в отожженном синтетическом гидроксилapatите с расщеплением 50,1 мТл и фактором спектроскопического расщепления $g_{\text{эф}} = 2,016$, который ранее многие исследователи приписывали атомарному водороду, обусловлен центром PO_3^{2-} .

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, магнийсодержащий гидроксилapatит, парамагнитные центры.

Введение. Известно, что в структуре апатита возможен широкий набор как изовалентных, так и гетеровалентных замещений в катионных и анионных позициях [1, 10]. При таких замещениях в структуре апатита возникают локальные изменения симметрии и создаются предцентровые ситуации, способствующие формированию разных парамагнитных центров. Свойства этих центров зависят от количества изоморфных и неизоморфных замещений, а также от температурной обработки синтезированных материалов, которая существенно влияет на стабильность и свойства синтезированных образцов.

Информация об особенностях структуры гидроксилapatита, а также о парамагнитных центрах в этом объекте важна для решения

многих прикладных задач, в частности для изготовления имплантатов на основе синтетического гидроксилapatита, для лечения заболеваний костной ткани, а также для решения проблем ретроспективной дозиметрии.

Наиболее детальная информация о свойствах апатита с дефектами и примесями может быть получена с применением метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Информация о парамагнитных центрах в разных фосфатах кальция имеется, в частности, в работах [1, 10]. Вместе с тем, многие важные вопросы, связанные с параметрами парамагнитных центров в гидроксилapatите, с их стабильностью во времени, а также с влиянием отжига на стабильность структуры и парамагнитных центров, остаются изученными недостаточно.

Цель данной работы — определение параметров парамагнитных центров в синтетическом гидроксилapatите с разным содержанием маг-

© Т.Г. КАЛИНИЧЕНКО, Н.Н. БАГМУТ,
А.Б. БРИК, В.В. РАДЧУК, 2018

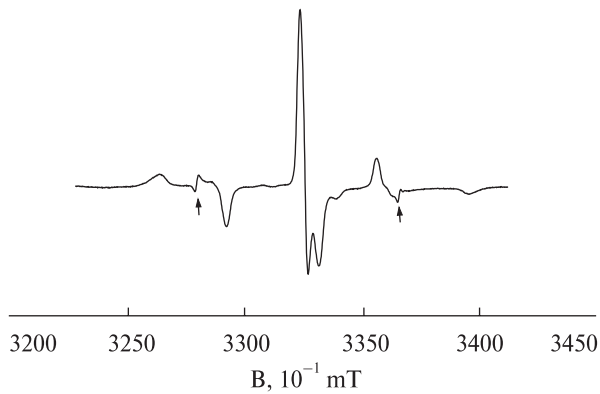
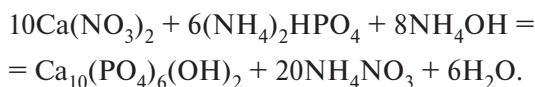


Рис. 1. Спектр ЭПР в контрольном образце ГАП, отожженном при 600 °С, а затем облученном рентгеновскими лучами. Стрелками обозначены 3 и 4 линии иона Mn^{2+} в эталонном образце MgO

Fig. 1. The EPR spectra of HAp without magnesium (control sample), that was thermostabilized at 600 °С and X-Ray activated. Arrows indicate the 3rd and 4th lines of the Mn^{2+} ion in the reference sample of MgO

ния, который замещает кальций, а также изучение влияния отжига при разных значениях температуры на трансформацию свойств парамагнитных центров.

Образцы и экспериментальные методы. Мы изучили образцы стехиометрического и магнийсодержащего гидроксилapatита, которые были синтезированы [5, 7, 8, 11], согласно методу химического осаждения в соответствии с реакцией:



Магнийсодержащие образцы апатита получены путем введения в первичный раствор нитрата кальция раствора нитрата магния в разных концентрациях [8]. Рентгеновский фазовый анализ был проведен сразу после отжига до 600 и 900 °С. Спектры рентгеновской дифракции представляли собой типичную картину ГАП (*JCPDS* no. 9-432). Ранее [5] было показано, что наличие Mg в образцах синтетического ГАП в результате температурной обработки приводит к образованию новой кристаллической фазы: β -трикальциймагнийфосфата, дифракционные линии которой занимают промежуточное положение между линиями фаз β - $Ca_3(PO_4)_2$ (*JCPDS* no. 9-0169) и $(Ca, Mg)_3(PO_4)_2$ (*JCPDS* no. 13-0404). Содержание Mg после синтеза и отжига определено с помощью методов атомно-абсорбционной спектроскопии и электронно-зондового микроанализа [5]. Сле-

дует отметить, что степень усвоения Mg при синтезе апатита довольно низкая и соответствует, например: 0,9 и 1,24 вес. % для введенных 4 и 8 ат. %, соответственно, по данным электронно-зондового микроанализа [5].

Исследованные нами образцы ГАП — порошковидные образцы с содержанием магния: 0, 2, 4, 8 ат. %, были представлены двумя группами. Первая группа — отожженные при температуре 600 °С, вторая группа — при температуре 900 °С. Известно, что в синтетическом апатите после синтеза часто регистрируются нестабильные (короткоживущие) парамагнитные центры. Исследованные нами образцы не содержали нестабильных (короткоживущих) парамагнитных центров, поскольку после синтеза и термообработки прошло много (более десяти) лет. В исходных образцах без предварительного рентгеновского облучения сигналы ЭПР отсутствовали. Поэтому перед записью спектров ЭПР образцы предварительно были облучены рентгеновскими лучами Rh анода (*WD-XRF* спектрометр *ARL OPTIM'X*, *Thermo Scientific*, Швейцария; ускоряющее напряжение 25 кэВ, ток 2 мА, длительность облучения 70 мин).

Регистрация сигналов ЭПР проведена при комнатной температуре на спектрометре трехсантиметрового диапазона РЭ-1306. Спектры ЭПР записывались при двух мощностях сверхвысокочастотного (СВЧ) поля в микроволновом резонаторе. Эти мощности были равны 5 и 0,13 мВт. В качестве эталонного сигнала ЭПР использовался сигнал от ионов Mn^{2+} в MgO . Как известно, этот сигнал состоит из шести линий, обусловленных сверхтонким взаимодействием электрона с ядром марганца, спин которого равен 5/2.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Спектр ЭПР в контрольном образце ГАП (с нулевым содержанием магния), который был отожжен при температуре 600 °С (первая группа образцов), представлен на рис. 1. Этот спектр представляет собой типичный спектр радикала NO_3^- в поликристаллическом образце [1].

Радикалы NO_3^- в исследованных образцах могут быть описаны аксиальным g -тензором, а также аксиальным A -тензором (тензор сверхтонкого взаимодействия спина электрона со спином ядра азота). Исходя из данных эксперимента, можно определить главные значения этих тензоров. Для исследованного контрольного образца эти значения оказываются рав-

ными: $g_{\perp} = 2,0069 \pm 0,0005$, $g_{\parallel} = 2,0020 \pm 0,0005$, $g_{iso} = 2,0053 \pm 0,0005$, $A_{\perp} = 3,21 \pm 0,052$ мТл, $A_{\parallel} = 6,9 \pm 0,05$ мТл, $A_{iso} = 4,34$ мТл.

При увеличении содержания магния рассматриваемый спектр ЭПР претерпевает изменения. Постепенно интенсивность сигналов от NO_3^{2-} уменьшается, но появляются другие сигналы в виде триплета линий, интенсивность которых увеличивается с ростом содержания магния. Вид спектра ЭПР в образце ГАП с содержанием магния 8 ат. % представлен на рис. 2, на котором линии рассматриваемого триплета очень уширены. При этом амплитуда линии в низких магнитных полях больше, чем в высоких. Такой вид спектра наблюдается для парамагнитных центров порошковых образцов при совпадении направлений главных осей g - и A -тензоров и положительном значении изотропной компоненты A -тензора [3]. Ширина и размытость линий триплета, в том числе и центральной линии, возможно связаны с большой локальной концентрацией парамагнитных центров или с разбросом параметров отдельных центров — "эффект мозаики". Центральная линия триплета имеет асимметричный вид, характерный для g -тензора с осевой симметрией. Поэтому можно предположить, что оба тензора (g - и A -тензор) имеют аксиальную симметрию. Определить точно параметры ЭПР спектра этого центра затруднительно из-за большой ширины линий. Максимальная константа сверхтонкого взаимодействия равна $A_{\max} = 2,8$ мТл, а определенная между серединами линий $A_{cp} = 2,0$ мТл. Фактор спектроскопического расщепления: $g_{\perp} = 2,0069$, $g_{\parallel} = 2,0031$, $g_{iso} = 2,0056$. Видно, что изотропная компонента g -тензора этого центра с точностью до ошибки измерения совпадает с таковой для NO_3^{2-} : $g_{iso} = 2,0053 \pm 0,0005$.

Рассматриваемый центр в образцах ГАП описан в работе [1] и идентифицирован как NO_4^{2-} . Он наблюдался в нестехиометрических синтетических образцах ГАП после прогрева при температуре выше 600 °С и в биоапатите, прогревом при температуре выше 600 °С [1, 6]. В наших исследованиях мы наблюдаем сигналы ЭПР этого центра в образцах ГАП, фактически нестехиометрических по кальцию, прогретых при температуре 600 °С. Как отмечено выше, с увеличением содержания магния в образцах меняется соотношение амплитуд сигналов ЭПР для центров NO_3^{2-} и NO_4^{2-} . На рис. 3. представлена зависимость амплитуд сигналов

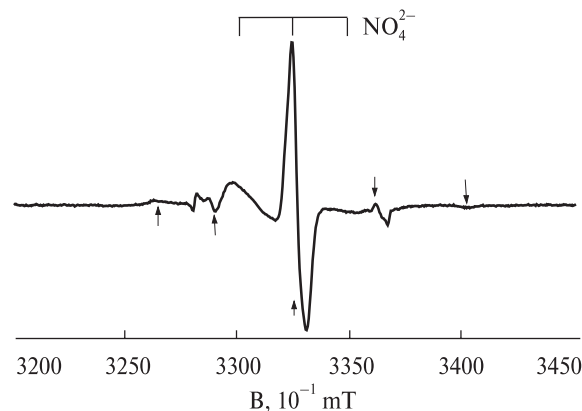


Рис. 2. Спектр ЭПР в образце ГАП, содержащем 8 ат. % магния, который был отожжен при 600 °С, а затем был облучен рентгеновскими лучами. Стрелками обозначены сигналы от NO_3^{2-} . Линии с обратной фазой принадлежат эталонному образцу

Fig. 2. The EPR spectra of HAp sample containing 8 at. % magnesium, which was annealed at 600 °C, and then X-Ray activated. Arrows indicate the signals from NO_3^{2-} . The lines with the inverse phase belong to the reference sample

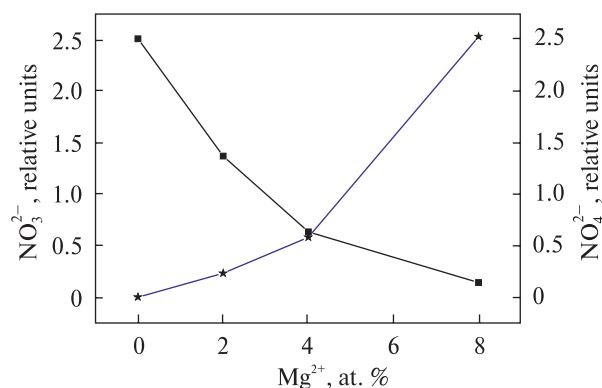


Рис. 3. Зависимость амплитуды сигналов ЭПР центров NO_3^{2-} и NO_4^{2-} от содержания магния

Fig. 3. Dependence of the amplitudes of the EPR signal from centers NO_3^{2-} and NO_4^{2-} on the magnesium content

ЭПР центров NO_3^{2-} и NO_4^{2-} в зависимости от содержания магния в образцах ГАП. Из хода зависимостей, представленных на рис. 3, можно сделать вывод, что с ростом содержания магния в ГАП, парамагнитные центры NO_3^{2-} преобразуются в центры NO_4^{2-} .

Вид спектров ЭПР образцов, изначально прогретых при температуре 900 °С и облученных перед записью спектров ЭПР рентгеновскими лучами, отличается от такового для образцов, предварительно прогретых при температуре 600 °С. Спектр ЭПР для образца ГАП с нулевым содержанием магния показан на рис. 4: он представлен дублетным сигналом с

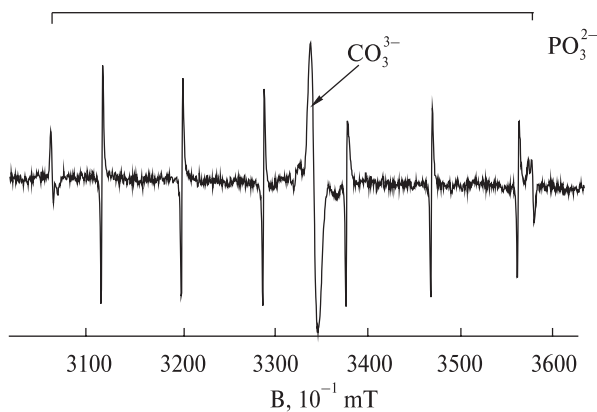


Рис. 4. Спектр ЭПР контрольного образца (с нулевым содержанием магния), обработанного при 900 °С. Запись проведена при СВЧ мощности 0,13 мВт. Шесть линий с обратной фазой в спектре принадлежат иону Mn^{2+} в эталонном образце MgO

Fig. 4. EPR spectra of the control HAp sample (with zero content of magnesium), processed at 900 °C. The recording was carried out at a microwave power of 0.13 mW. Six lines with a reverse phase in the spectrum belong to the Mn^{2+} ion in MgO reference sample

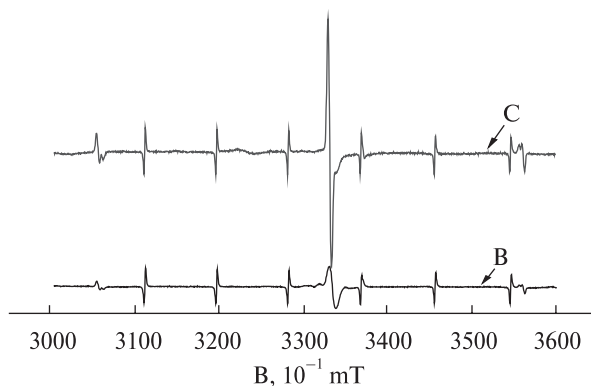


Рис. 5. Вид спектров ЭПР центра PO_3^{2-} в образцах ГАП, обработанных при температуре 900 °С. Спектр В соответствует образцу, с концентрацией магния 0 ат. % а спектр С — образцу с концентрацией 8 ат. %

Fig. 5. The EPR spectra's of the PO_3^{2-} center in HAp samples that were treated at 900 °C. The spectrum B corresponds to a sample with a concentration of magnesium 0 at. % and spectrum C — to a sample with a concentration of magnesium 8 at. %

большим расщеплением и узкой асимметричной линией в центре. Дублетный сигнал принадлежит центру с электронным спином $1/2$ и спином ядра $1/2$. Мы приписали этот сигнал центру PO_3^{2-} . Параметры этого центра для образца ГАП с нулевым содержанием магния равны: $A_{iso} = 50,6$ мТл, $A_{iso} = 48,9$ мТл, $A_{iso} = 50,03$ мТл, а эффективный g -фактор, определенный по середине дублета, оказывается равным $g_{eff} = 2,016$.

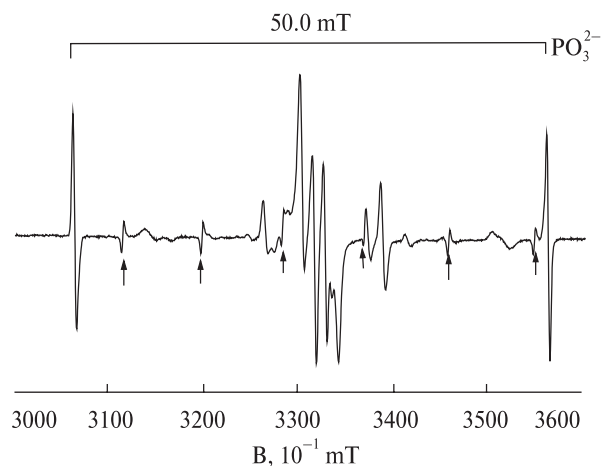


Рис. 6. Спектр ЭПР образца ГАП, содержащего 8 ат. % магния, обработанного при 600 °С и дополнительно подверженного "тепловому удару" при 900 °С. Стрелками обозначены линии иона Mn^{2+} в MgO

Fig. 6. The EPR spectra of HAp sample containing 8 at. % magnesium that was treated at 600 °C and then additionally subjected to a "thermal shock" at 900 °C. The arrows indicate the Mn^{2+} ion lines in MgO

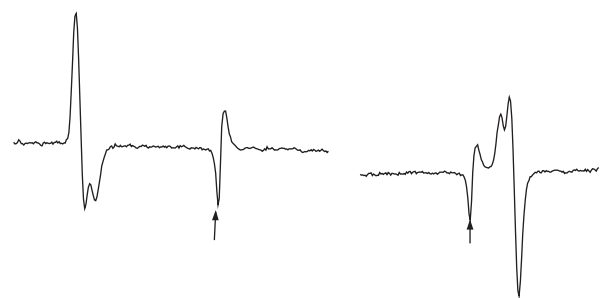


Рис. 7. Фрагмент спектра ЭПР, содержащего сигналы от центра PO_3^{2-} в ГАП с 8 ат. % Mg , 900 °С, $P = 0,13$ мВт (в спектре вырезана центральная часть). Сигналы с обратной фазой, обозначенные стрелками — сигналы от ионов Mn^{2+} в MgO (1 и 6 линии)

Fig. 7. The fragments of the EPR spectrum with signals from the PO_3^{2-} center to the HAp sample containing 8 at. % magnesium, that was treated at 900 °C, $P = 0.13$ mW (in the spectrum, the central part is cut out). The signals with the reverse phase, indicated by the arrows, are signals from the Mn^{2+} ions in the MgO (1st and 6th lines)

По данным работы [4], природные фторапатиты обладают парамагнитными центрами PO_3^{2-} , имеющими разные параметры. Образование двух центров с разными параметрами объясняется нарушением двух разных связей фосфор–кислород в фосфорных тетраэдрах. При этом для центра первого типа PO_3^{2-} изотропная константа сверхтонкого взаимодействия спина электрона со спином ядра фосфора $A_{iso} = 50,37$ мТл, что близко к таковому в образце ГАП. Отсутствие центров второго типа,

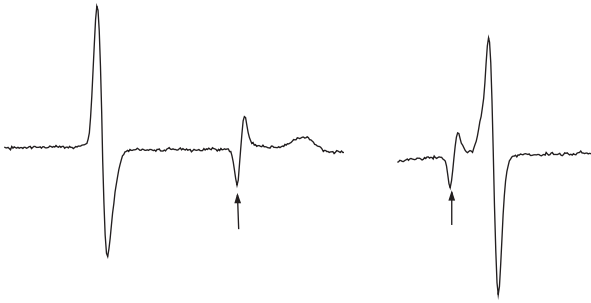


Рис. 8. Фрагмент спектра ЭПР, содержащего сигналы от центра PO_3^{2-} в образце с 8 ат. % Mg, обработанного при 600°C и прогретого путем "теплового" удара при 900°C , СВЧ мощность $P = 0,13$ мВт (в спектре вырезана центральная часть). Сигналы с обратной фазой, обозначенные стрелками, — от Mn^{2+} в MgO эталона (1 и 6 линии)

Fig. 8. A fragment of the EPR spectra with signals from the PO_3^{2-} center in a HAp sample containing 8 at. % magnesium, that was treated at 600°C and then additionally subjected to a "thermal shock" at 900°C , microwave power $P = 0.13$ mW (in the spectrum, the central part is cut out). The signals with the reverse phase, indicated by the arrows, are signals from the Mn^{2+} ions in the MgO (1st and 6th lines)

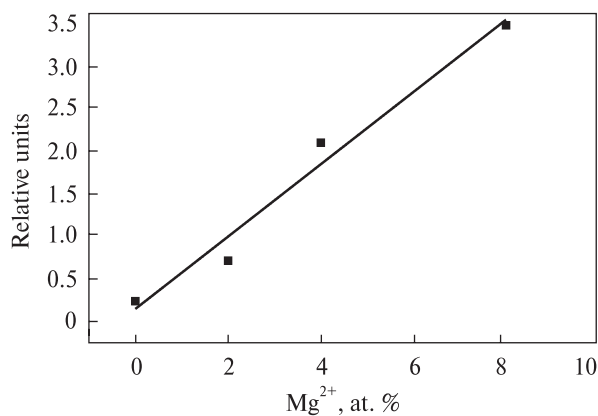


Рис. 9. Зависимость амплитуды сигнала ЭПР центра PO_3^{2-} от содержания магния в гидроксилapatите, $P = 0,13$ мВт

Fig. 9. Dependence of the amplitude of the EPR signal from the PO_3^{2-} center on the magnesium content in HAp, $P = 0.13$ mW

возможно связано с одинаковой длиной связей фосфора с кислородами в тетраэдрах образцов ГАП, в отличие от фторapatита.

Изучение спектров ЭПР образцов ГАП второй группы показало, что содержание магния в образцах от 0 до 8 ат. % не оказывает существенного влияния на величину анизотропии сверхтонкого взаимодействия для центра PO_3^{2-} (рис. 5).

Однако образец ГАП, содержащий 8 ат. % магния, обработанный после синтеза при

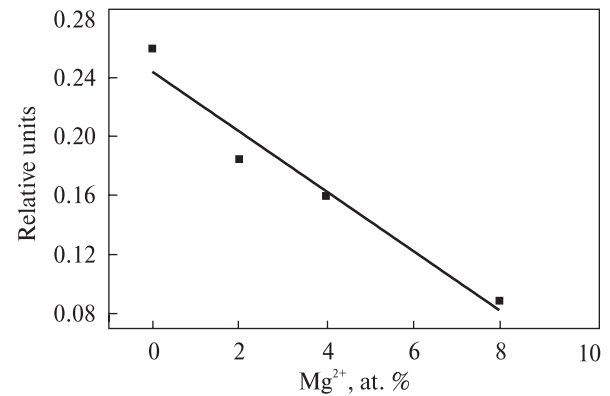


Рис. 10. Зависимость отношения амплитуды сигнала ЭПР центра PO_3^{2-} от содержания магния в структуре ГАП при мощности СВЧ 5 мВт к амплитуде сигнала при мощности 0,13 мВт

Fig. 10. Dependence of the ratio of the amplitude of the EPR signal of the PO_3^{2-} center, with a microwave power of 5 mW to the amplitude signal at a power of 0.13 mW, on the magnesium content in the HAp structure

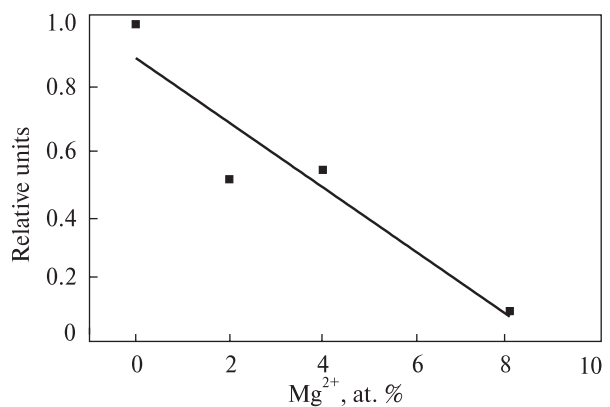


Рис. 11. Зависимость отношения амплитуды сигнала ЭПР центра CO_3^{2-} от содержания магния в структуре ГАП, при мощности СВЧ поля 5 мВт к амплитуде этого же сигнала при мощности СВЧ поля 0,13 мВт

Fig. 11. Dependence of the ratio of the amplitude of the EPR signal from the CO_3^{2-} center, with a microwave power of 5 mW to the signal amplitude at a power of 0.13 mW, on the magnesium content in the HAp structure

600°C , и перед записью спектров ЭПР дополнительно прогретый в течение часа при 900°C (путем "теплового удара"), имеет вид спектра ЭПР, отличный от спектра образца, обработанного после синтеза при 900°C (рис. 6). Под понятием "тепловой удар" мы понимаем помещение образца в печь, разогретую до 900°C , а не постепенный нагрев. Такой вид спектра ЭПР характерен для трикальцийфосфата (ТКФ) [10]. На рис. 6 видно, что линии дублета спектра ЭПР от центра PO_3^{2-} почти изотропны. Величина расщепления изотропного сверх-

тонкого взаимодействия равна $A_{iso} = 50,0 \pm \pm 0,1$ мТл. Изменение симметрии линий дублета четко просматривается при сравнении рис. 7 и 8.

Изменение анизотропии в сверхтонкой структуре центра PO_3^{2-} после повторного прогрева ГАП при 900 °С, вероятно приводит к образованию некоторого количества ТКФ, для которого характерна изотропная константа сверхтонкой структуры с расщеплением 50,1 мТл. Отметим, что такое расщепление в спектре ЭПР фосфатов кальция ранее ошибочно приписывали (в том числе в широко известных монографиях [3, 9]), сигналам ЭПР от атомарного водорода.

Изучение спектров ЭПР в образцах ГАП с разным содержанием магния показало, что с увеличением содержания магния изменяется величина амплитуд от центров PO_3^{2-} . На рис. 9. представлена зависимость амплитуды этого сигнала ЭПР от содержания магния, показывающая, что при замещении иона кальция ионом магния в пределах 0—8 ат. % происходит линейный рост амплитуды сигнала ЭПР от центра PO_3^{2-} . Вопрос о том, почему изовалентное изоморфное замещение приводит к нарушению связей фосфор—кислород в тетраэдре, остается открытым, поскольку при этом не нарушается зарядовый баланс в катионной части. Возможно при таком замещении увеличивается вхождение в анионные позиции O^{2-} вместо OH^- и в этом случае необходима зарядовая компенсация.

При увеличении СВЧ мощности, сигналы от PO_3^{2-} насыщаются. Сопоставление амплитуд сигналов при разной мощности СВЧ может дать сведения о времени спин-решеточной релаксации центров PO_3^{2-} . На рис. 10 представлена зависимость отношения амплитуды сигнала ЭПР центра PO_3^{2-} при мощности СВЧ 5 мВт, к амплитуде сигнала при мощности 0,13 мВт ($A_5 \text{ мВт} / A_{0,13} \text{ мВт}$).

Как видно из хода зависимости, представленной на рис. 10, с увеличением содержания магния усиливается степень насыщения сигнала ЭПР от центра PO_3^{2-} . Такой результат вполне ожидаем. Более крупный ион изовалентно замещается (в небольшой концентрации) более мелким, что, вероятно, не меняет существенно параметры решетки. Однако при этом уменьшается связь фосфора с решеткой, что приводит к увеличению времени спин-решеточной релаксации центра PO_3^{2-} .

Как отмечено выше, в средней части спектров ЭПР ГАП, изначально прогретых при 900 °С, наблюдалась узкая, слегка асимметричная линия со средним значением фактора спектроскопического расщепления $\bar{g} = 2,0030 \pm \pm 0,0005$. Эту линию мы приписали парамагнитному центру CO_3^{3-} . Сигнал этого центра сильно насыщается, а зависимость насыщения от содержания магния в образцах во многом напоминает зависимость для центра PO_3^{2-} (рис. 11). Это свидетельствует в пользу нахождения радикала CO_3^{3-} в позиции фосфорного тетраэдра в кристаллической решетке апатита.

Следует отметить, что в спектрах ЭПР образцов ГАП, изученных в данной работе, не наблюдается сигналов (существенной интенсивности) от радикалов CO_2^- , которые обычно преобладают над сигналами ЭПР от радикалов CO_3^{3-} [2].

Заключение. В результате проведенных экспериментов показано, что в синтетическом гидроксилapatите магний, изоморфно замещающий кальций в структуре апатита, существенно влияет на образование парамагнитных центров в этом материале, а также на радиоспектроскопические параметры этих центров. При этом тип и количество парамагнитных центров, а также релаксационные характеристики этих центров, существенно зависят от особенностей температурной стабилизации гидроксилapatита.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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.
3. Вертиц Дж.Э., Болтон Дж.Р. Теория и практические приложения метода ЭПР. — М.: Мир, 1975. — 548 с.
4. Гилинская Л.Г., Щербакowa М.Я. Изоморфные замещения и структурные нарушения в апатите по данным ЭПР // *Физика апатита.* — Новосибирск: Наука, 1975. — С. 7—63.

5. Данильченко С.Н., Кулик А.Н., Бугай А.Н., Павленко П.А., Калининченко Т.Г., Ульянич Н.В., Суходуб Л.Ф. Определение содержания и локализации магния в биоапатите кости // Журн. прикл. спектр. — 2005. — 72, № 6. — С. 821—826.
6. Дудченко Н.О. Особливості формування азотовмісного радикала у зразках біогенного гідроксилапатиту за даними ЕПР // Мінерал. журн. — 2011. — 33, № 3. — С. 46—49.
7. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы / Под ред. А.П. Шпака, В.Л. Карбовского. — Киев : Наук. думка, 1998. — 297 с.
8. Ульянич Н.В., Лихнякевич Т.Г. Использование синтетического керамического гидроксилapatита (КЕРГАП) для регенерации костной ткани // Ортопедия, травматол. и протезир. — 2000. — № 2. — С. 138—141.
9. Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. — М. : Мир, 1970. — 311 с.
10. 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 Centers in Natural Apatites, Biominerals and Their Synthetic Analogues // Mineral. Journ. (Ukraine). — 2000. — 22, № 4. — P. 8—18.
11. Elliott J.C. Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates // Studies in Inorganic Chemistry. — Vol. 18. — Amsterdam : Elsevier Science, 1994. — 404 p.

Поступила 19.03.2018

REFERENCES

1. Brik, A.B., Shpak, A.P., Klimentko, 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, UA, pp. 20-31.
2. 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, UA, pp. 32-47.
3. 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.
4. Gilinskaya, L.G. and Scherbakova, M. (1975), *Physics of Apatite*, Nauka, Novosibirsk, RU, pp. 7-63.
5. Danilchenko, S.N., Kulik, A.N., Buhay, O.M., Pavlenko, P.A., Kalinichenko, T.G., Ulyanchich, N.V. and Sukhodub, L.F. (2005), *J. Applied Spectroscopy (JAS)*, Vol. 72, No. 6, Minsk, BY, pp. 821-826.
6. Dudchenko, N.O. (2011), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 33, No. 3, Kyiv, UA, pp. 46-49.
7. Kanazawa, T. (1998), *Nonorganic phosphate materials*, in Shpak, A.P. and Karbovsky, V.L. (eds), Transl. from engl., Nauk. dumka, Kyiv, UA, 297 p.
8. Ulyanchich, N.V. and Lihniakovich, T.G. (2000), *Orthopaed., Traumatol. and Prosthetics (OTP)*, No. 2, Kharkiv, UA, pp. 138-141.
9. Atkins, P. and Saimons, M. (1970), *EPR Spectra's and Structure of Nonorganic Radicals*, Mir, Moscow, RU, 311 p.
10. 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, UA, pp. 8-18.
11. Elliott, J.C. (1994), *Studies in Inorganic Chemistry*, Vol. 18, Elsevier Sci., Amsterdam, NL, 404 p.

Received 19.03.2018

Т.Г. Калініченко¹, М.М. Багмут¹, О.Б. Брик¹, В.В. Радчук²

¹ Інститут геохімії, мінералогії рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: t_kalinichenko@yahoo.com

² Інститут телекомунікацій і глобального інформаційного простору НАН України
03186, м. Київ, Україна, Чоколівський б-р, 13
E-mail: valentyn.radchuk@gmail.com

ПАРАМАГНІТНІ ЦЕНТРИ МАГНІЙВМІСНОГО ГІДРОКСИЛАПАТИТУ

Під час ізовалентних та гетеровалентних заміщень в катіонних та аніонних позиціях в структурі апатиту виникають локальні зміни симетрії і створюються предцентрові ситуації, що сприяють формуванню різних парамагнітних центрів. Властивості цих центрів залежать від кількості ізоморфних і неізоморфних заміщень, а також від температурної обробки синтезованих матеріалів, яка впливає на стабільність та властивості синтезованих зразків. Інформація про парамагнітні центри та особливості структури гідроксилапатиту (ГАП) важлива для синтезу апатитної біокерамики, виготовлення імплантатів на основі синтетичного ГАП, а також для вирішення проблем ретроспективної дозиметрії. У цій роботі за допомогою методу електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) вивчено порошкові зразки ГАП, в яких іони кальцію заміщені іонами магнію різної концентрації. Зразки ГАП були синтезовані, а потім стабілізовані за температури 600 і 900 °С. У зразках, що нагрівалися за 600 °С, спостерігаються парамагнітні центри NO_3^{2-} , які зі збільшенням концентрації магнію перетворюються на NO_4^{2-} . Спектри ЕПР ГАП, що нагрівалися за 900 °С, представлені центрами PO_3^{2-} і CO_3^{3-} . З підвищенням концентрації магнію в пробах інтенсивність сигналів ЕПР цих центрів і час спін-граткової релаксації збільшуються. Показано, що у

відпаленому синтетичному гідроксилапатиті дублетний сигнал ЕПР з розщепленням 50,1 мТл і фактором спектроскопічного розщеплення $g_{\text{eff}} = 2,016$, який раніше багато дослідників приписували атомарному водню, обумовлений центром PO_3^{2-} . Показано, що в синтетичному ГАП магній, що ізоморфно заміщує кальцій в структурі апатиту, істотно впливає на утворення парамагнітних центрів, а також на радіоспектроскопічні параметри цих центрів. При цьому тип і кількість парамагнітних центрів, а також релаксаційні характеристики цих центрів, істотно залежать від особливостей температурної стабілізації ГАП.

Ключові слова: електронний парамагнітний резонанс, магнійвмісний гідроксилапатит, парамагнітні центри.

*T.G. Kalinichenko*¹, *N.N. Bagmut*¹, *A.B. Brik*¹, *V.V. Radchuk*²

¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., 03142, Kyiv, Ukraine
E-mail: t_kalinichenko@yahoo.com

² Institute of Telecommunications and Global Information Space of the NAS of Ukraine
13, Chokolivsky Blvd., 03186, Kyiv, Ukraine
E-mail: valentyn.radchuk@gmail.com

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF MAGNESIUM-CONTAINING HYDROXYLAPATITE

In the structure of apatite, both isovalent and heterovalent substitutions in cationic and anionic positions are possible. With such substitutions in the structure of apatite, local changes in symmetry occur and pre-center situations are created that contribute to the formation of different paramagnetic centers. The properties of these centers depend on the number of isomorphous and non-isomorphous substitutions, as well as on the temperature processing of synthesized materials, which significantly affects the stability and properties of synthesized samples. Information on paramagnetic centers and features of the structure of hydroxylapatite (HAp) is important for the synthesis of apatite bioceramics, the manufacture of implants based on synthetic HAp, as well as to solve the problems of retrospective dosimetry. The powdery HAp samples, in which calcium ions are replaced by magnesium ions in different concentrations, were studied by the electron paramagnetic resonance (EPR) method. Several years ago the HAp samples were synthesized and stabilized at 600 and 900 °C. The paramagnetic centers of NO_3^{2-} are observed in the HAp samples which were heated at 600 °C. These paramagnetic NO_3^{2-} centers are converted to NO_4^{2-} centers with increasing of the concentration of magnesium. The EPR spectra's from the HAp samples, that were heated at 900 °C, are represented by PO_3^{2-} and CO_3^{3-} centers. The intensity of the EPR signals of these centers increases with increasing magnesium concentration in the samples, as well as their relaxation time. A remark was made on the mistaken attribution of some authors of the doublet EPR signal in phosphates with the splitting 50.1 mT to atomic hydrogen at room temperature. It was shown that in annealed synthetic HAp the doublet EPR signal with the splitting 50.1 mT and the effective factor of spectroscopic splitting $g_{\text{eff}} = 2.016$, is due to the paramagnetic PO_3^{2-} center. It was shown that in synthetic HAp, magnesium, which isomorphous replaces calcium in the structure of apatite, significantly affects to the formation of paramagnetic centers, as well as to the radio spectroscopic parameters of these centers. In this case, the type and number of paramagnetic centers, as well as the relaxation characteristics of these centers, essentially depend on the features of thermal stabilization HAp.

Keywords: electron paramagnetic resonance, magnesium hydroxylapatite, paramagnetic centers.