

УДК 549.753.1: 576.7: 543.429.2

Н.О. Дудченко

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: ndudchenko@igmr.gov.ua

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ АЗОТВІСНОГО РАДИКАЛА У ЗРАЗКАХ БІОГЕННОГО ГІДРОКСИЛАПАТИТУ ЗА ДАНИМИ ЕПР

Біогенний гідроксилапатит з кісток корів був підданий термічній обробці в умовах нестачі та надлишку кисню в температурному діапазоні (700, 750, 800, 850, 900 °С). Показано, що внаслідок термічної обробки біогенного гідроксилапатиту в умовах нестачі кисню у зразках утворюються азотвмісні радикали (NO_2^-). В результаті термообробки біогенного гідроксилапатиту в умовах надлишку кисню такі радикали не утворюються. Визначено, що максимальна інтенсивність спектра ЕПР азотвмісних радикалів або їх максимальна кількість спостерігається під час відпалювання за температури 800–850 °С. Зроблено висновок, що даний азотвмісний центр входить до структури біогенного гідроксилапатиту за рахунок ізоморфного заміщення фосфору в структурі гідроксилапатиту на азот ($\text{P} \rightarrow \text{N}$). Отримані результати можуть бути використані під час досліджень механізмів ізоморфних заміщень в апатиті.

Вступ. Гідроксилапатит (апатит-(СаОН)) — один з найважливіших біомінералів, оскільки він є основною складовою багатьох біологічних тканин (кістки, зуби тощо). Елементарна кристалічна комірка апатиту — прямокутна ромбічна призма, хімічна формула $\text{Ca}_{10} \times (\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Кристалічна структура гідроксилапатиту відноситься до просторової групи $R\bar{6}_3/m$ гексагональної сингонії.

Інтенсивні дослідження структури та ізоморфних заміщень у біогенному гідроксилапатиті, що здійснюються останнім часом, обумовлені його важливим значенням для нано- та біомінералогії. Відомо, наприклад, що в біогенному гідроксилапатиті стронцій, плумбум та натрій можуть заміщувати кальцій у вузлах ґратки [2].

У кістковому гідроксилапатиті більшість ізоморфних заміщень (ферумом, купрумом, плумбумом, манганом, станумом, алюмінієм, стронцієм та бором) проявляється в невеликій кількості, за винятком заміщення іонами карбонатів. Такі ізоморфні заміщення карбонат-

аніонів викликають зміни параметрів елементарної комірки.

У дослідженнях апатиту за допомогою методів радіоспектроскопії, розпочатих у 1960-ті рр., велику увагу приділено питанням, пов'язаним із домішковими іонами [3]. Досліджено механізми входження катіонів та їх розподілу між координаційними позиціями кальцію, входження в аніонну частину структури апатиту таких елементів, як карбон, силіцій, сульфур; розглядалися механізми ізоморфних заміщень. Радіоспектроскопія біогенного апатиту сформувалася в середині 1970-х рр. як самостійний напрямок у зв'язку з розвитком методу ретроспективної дозиметрії. Найбільш застосовним з радіоспектроскопічних методів був і є метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР).

Інформація про структуру та властивості біогенного гідроксилапатиту дуже важлива для вирішення багатьох фундаментальних і прикладних проблем мінералогії та біомінералогії, в тому числі для дослідження механізмів формування та захворювання кісток. У роботі [1] було показано, що в синтетичному та біо-

генному апатиті ймовірно ізоморфні заміщення фосфору на азот внаслідок відповідної термообробки, але це явище було досліджено недостатньо. Встановлення локалізації азотвмісних радикалів та ймовірних механізмів їх появи у структурі біогенного гідроксилапатиту є важливим етапом вивчення механізмів ізоморфних заміщень у природному (абіогенному апатиті).

Мета даної роботи — дослідження властивостей біогенного гідроксилапатиту після термообробки за допомогою методу ЕПР для з'ясування умов, за яких імовірно ізоморфні заміщення фосфору на азот ($P \rightarrow N$).

Матеріали та методи. Для досліджень було використано кістки корів. Кістки попередньо було відварено протягом тижня за температури $100\text{ }^\circ\text{C}$ для видалення залишків органічної компоненти. Після цього зразки подрібноли в ступці зі сталі, що не ржавіє.

Оскільки вигляд спектра та його інтенсивність залежать від способу та часу нагріву, було обрано два способи термообробки. А саме: наважку зразка масою $0,2\text{ г}$ у тиглі вміщували в трубчасту (або муфельну) пічку, нагріту до відповідної температури ($700, 750, 800, 850, 900\text{ }^\circ\text{C}$) та витримували його за цієї температури протягом 1 год. Після цього відпалений гідроксилапатит вміщували у герметичну посудину.

Сpektри ЕПР було зареєстровано за допомогою спектрометра РЭ-1306 (Росія) для п'яти зразків біогенного гідроксилапатиту після відпалювання за різних значень температури. Умови реєстрації спектрів ЕПР: мікрохвильова потужність 5 мВт , амплітуда модуляції квазіпостійного магнітного поля $0,05\text{ мТл}$, частота модуляції квазіпостійного магнітного поля 100 кГц , кімнатна температура. Як еталонний зразок використано $\text{MgO} : \text{Mn}^{2+}$ з відомими значеннями g -фактора для кожної з шести ліній надтонкої структури іона Mn^{2+} .

Експериментальні результати та їх обговорення. Після відпалювання біогенний гідроксилапатит змінює колір з жовтуватого на білий, візуально збільшується в об'ємі, але втрачає масу ($\sim 20\%$).

Для зразків біогенного гідроксилапатиту після відпалювання в умовах нестачі кисню (в трубчастій пічці) було зареєстровано інтенсивні спектри ЕПР у вигляді триплету (рис. 1). Ефективний g -фактор для цього триплету склав $g = 2,006 \pm 0,001$, а константа надтон-

кого розщеплення a дорівнювала приблизно 5 мТл . Виходячи з того, що сигнал є триплетом, можна припустити, що він обумовлений азотвмісними радикалами. Інших сигналів ЕПР для зразків біогенного гідроксилапатиту не було зафіксовано.

Порівняння g -фактора та константи надтонкого розщеплення a зареєстрованого спек-

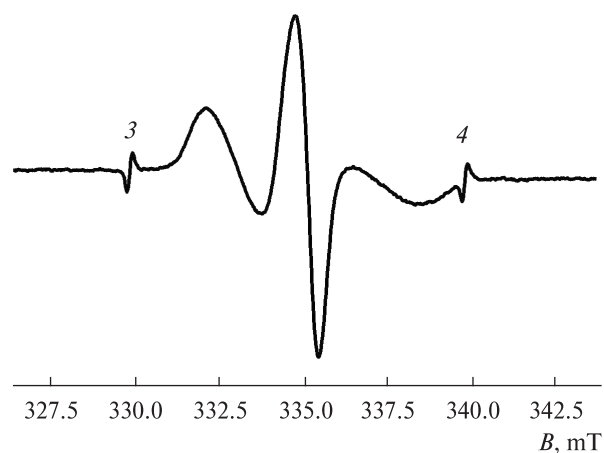


Рис. 1. Спектр ЕПР кістки після відпалювання за $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ у трубчастій пічці в умовах нестачі кисню. Цифрами 3 та 4 позначені, відповідно, третя та четверта лінії надтонкої структури іонів марганцю в еталонному зразку ($\text{MgO} : \text{Mn}^{2+}$)

Fig. 1. EPR spectrum of a bone after thermal annealing by $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ in tube furnace in lack of oxygen. Figures 3 and 4 related to third and fourth lines of hyperfine structure of manganese ions in standard sample ($\text{MgO} : \text{Mn}^{2+}$)

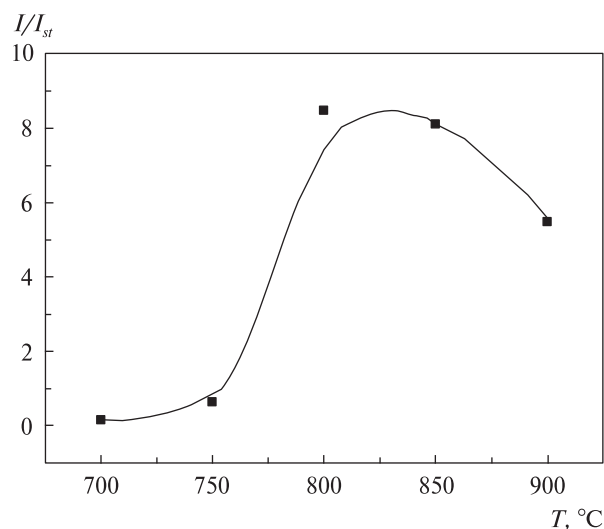


Рис. 2. Залежність інтенсивності спектра ЕПР азотвмісного радикала від температури відпалювання у трубчастій пічці

Fig. 2. Dependence of nitrogen radical EPR spectrum intensity from annealing temperature in tube furnace

тра з відповідними показниками азотвмісних центрів у складі різних матриць [1] дає змогу припустити, що досліджуваний спектр обумовлений радикалами NO_4^{2-} . Даний радикал, на нашу думку, входить до структури біогенного гідроксилапатиту, тобто за відповідного режиму термообробки відбувається ізоморфне заміщення фосфору в структурі гідроксилапатиту на азот ($\text{P} \rightarrow \text{N}$). Це можна пояснити таким чином: оскільки електронні конфігурації азоту ($2s^2 2p^3$) і фосфору ($3s^2 3p^3$) подібні, а іонний радіус N^{5+} ($11 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$) менший за іонний радіус P^{5+} ($34 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$), то, ймовірно, азот може легко входити у позицію фосфору в структурі біогенного гідроксилапатиту. Необхідно зауважити, що для природних (біогенних) апатитів такий ізоморфізм відсутній. Отже, ізоморфне заміщення фосфору на азот у структурі апатиту є специфічним для нанооб'єктів, яким є біогенний гідроксилапатит.

Для зразків біогенного гідроксилапатиту, відпаленого в умовах надлишку кисню (у великій муфельній шафі) не було зареєстровано сигналів ЕПР, тобто за такого способу термообробки азотвмісні радикали у зразках біогенного гідроксилапатиту не утворюються. Отже, утворення радикала NO_4^{2-} відбувається внаслідок термообробки в умовах нестачі кисню. Азот у даному випадку, на нашу думку, поступає з органічної складової кістки.

Було також досліджено залежність інтенсивності спектрів ЕПР азотвмісного радикала від температури відпалювання (рис. 2). Показано, що максимальна інтенсивність спектра азотвмісного радикала спостерігалася за температури відпалювання $800\text{--}850^\circ\text{C}$.

Отримані результати є дуже цікавими, але потребують подальших досліджень зразків за допомогою інших методів.

Висновки. Одержані результати вказують, що внаслідок термообробки в умовах нестачі кисню в біогенному гідроксилапатиті формуються азотвмісні радикали NO_4^{2-} . Термообробка в умовах надлишку кисню не призводить до утворення таких радикалів. Показано, що інтенсивність спектрів ЕПР азотвмісних радикалів (пропорційна кількості радикалів) залежить також від температури термообробки. Діапазон значень температури обробки від 800 до 850°C був найоптимальнішим для формування максимальної кількості азотвмісних радикалів. Зроблено висновок, що даний азотвмісний радикал входить до структури біоген-

ного гідроксилапатиту за рахунок ізоморфного заміщення фосфору в структурі гідроксилапатиту на азот ($\text{P} \rightarrow \text{N}$). Ці факти мають важливе значення для подальшого дослідження механізмів ізоморфних заміщень в апатиті, а також для вирішення інших дотичних проблем мінералогії та наномінералогії.

Роботу виконано за часткової підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень України (проект № Ф40.7/041).

Автор висловлює подяку професору О.Б. Брику за постановку задачі та корисні критичні зауваження і М.М. Багмуту — за реєстрацію ЕПР спектрів та обговорення результатів.

1. Брик А.Б., Шпак А.П., Клименко А.П. и др. ЭПР азотсодержащих ион-радикалов в биогенных и синтетических фосфатах кальция // Минерал. журн. — 2006. — 28, № 1. — С. 20—31.
2. Кораго А.А. Введение в биоминералогию. — СПб.: Недра, 1992. — 280 с.
3. Шпак А.П., Карбовский В.Л., Трачевский В.В. Апатиты. — Киев: Академперіодика, 2002. — 414 с.

Надійшла 14.07.2011

Н.А. Дудченко

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО РАДИКАЛА В ОБРАЗЦАХ БИОГЕННОГО ГИДРОКСИЛАПАТИТА ПО ДАННЫМ ЭПР

Биогенный гидроксилapatит из костей коров был подвергнут термической обработке в условиях недостатка и избытка кислорода в температурном диапазоне ($700, 750, 800, 850, 900^\circ\text{C}$). Показано, что при термообработке биогенного гидроксилapatита в условиях недостатка кислорода в образцах образуются азотсодержащие радикалы (NO_4^{2-}). При термообработке его в условиях избытка кислорода такие радикалы не образуются. Показано, что максимальная интенсивность спектра ЭПР азотсодержащих радикалов или максимальное их количество наблюдается при отжиге в температурном диапазоне $800\text{--}850^\circ\text{C}$. Сделан вывод, что данный азотсодержащий центр входит в структуру биогенного гидроксилapatита за счет изоморфного замещения фосфора в структуре гидроксилapatита азотом ($\text{P} \rightarrow \text{N}$). Полученные результаты могут быть использованы при исследованиях механизмов изоморфных замещений в апатите.

N.O. Dudchenko

SPECIALITIES OF FORMATION OF NITROGEN RADICAL IN THE SAMPLES OF BIOGENIC HYDROXYLAPATITE BY ESR DATA

The most abundantly produced phosphate mineral in organisms is hydroxylapatite. It is the mineral present in ver-

tebrate bones and teeth. For the most part, healthy mineralized tissues are hierarchical composites composed principally of carbonate-substituted hydroxylapatite, closely associated with a collagen matrix. Biogenic hydroxylapatite from the bones of cows was exposed to thermal treatment under lack and excess of oxygen in temperature range (700, 750, 800, 850, 900 °C). It was shown, that during thermal treatment of biogenic hydroxylapatite under oxygen lack nitrogen radicals (NO_4^{2-}) are formed in the samples. Such radicals don't formed by thermal treat-

ment of biogenic hydroxylapatite at oxygen excess. It was shown, that maximal intensity of nitrogen radicals ESR spectrum or maximal quantity of nitrogen radicals occurs in temperature range 800—850 °C. It was concluded, that this nitrogen centre is localized in the structure of biogenic hydroxylapatite in phosphorus position due to isomorphous substitution of phosphorus in hydroxylapatite structure by nitrogen ($\text{P} \rightarrow \text{N}$). Obtained results could be useful when studying the mechanisms of isomorphous substitutions in apatite.