

PACS numbers: 61.05.Qr, 61.72.jj, 71.35.Ee, 76.30.Rn, 82.56.Ub, 87.64.kh, 87.80.Lg

Электронно-дырочные парамагнитные центры в биоминералах по данным ЭПР

А. Б. Брик, А. М. Калиниченко, В. Л. Карбовский*,
Е. А. Калиниченко, Н. Н. Багмут, А. В. Сторожук,
Н. Л. Антощук**

*Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины,
просп. Акад. Палладина, 34,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

**Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

***Стоматологическая поликлиника Дарницкого района,
ул. Вербицкого, 3,
02121 Киев, Украина*

Методом ЭПР с использованием данных ПМР и компьютерного моделирования проведено исследование кислородных, карбонатных и азотных парамагнитных центров в биоминералах (эмаль зуба человека, зубы и кости животных). В зубной эмали выявлено шесть кислородных и четыре карбонатных центров. Установлено наличие новых для биоапатита эмали кислородных центров $\text{OH}^- - \text{O}^- - \text{HO}^-$ и $\text{OH}^- - \text{O}^- - \text{OH}^-$, проявление которых наблюдается при более низких температурах отжига, чем в кости и синтетических карбонатапатитах. Предполагается, что структурные изменения в биоапатите, приводящие к проявлению этих центров, обусловлены как переходом апатита из нанокристаллического в макрокристаллическое состояние, так и изоморфными замещениями в кальциевых и гидроксильных позициях. По данным компьютерного моделирования, при замещениях карбонат-ионами в ближайшем окружении устойчивость O^- -центров с одним или двумя близко расположенными протонами снижается, в меньшей степени — при замещениях А-типа. Установлено, что в апатите эмали имеются высокотемпературные CO_2^- -радикалы, предположительно, захватываемые структурой апатита, и CO_3^- -радикалы, вероятнее всего, изначально входящие в фосфорные позиции. Показано, что в апатите зубной эмали азотсодержащие парамагнитные центры проявляются при отжиге до 900°C , в отличие от апатита кости, в котором такие центры проявляются при отжиге до 700°C . Предполагается, что эти центры обусловлены NO_2^- - или $-\text{C}_2\text{NO}-$ радикалами, которые образуются при деструкции органического матрикса.

Методом ЕПР з використанням даних ПМР і комп'ютерного моделювання виконано дослідження кисневих, карбонатних і азотних парамагнетних центрів у біомінералах (емаль зуба людини, зуби і кістки тварин). У зубному емалі виявлено шість кисневих і чотири карбонатних центри. Встановлено наявність нових для біоапатиту емалю кисневих центрів $\text{OH}^- \text{O}^- \text{HO}^-$ і $\text{OH}^- \text{O}^- \text{OH}^-$, які проявляються за нижчих температур відпалу, ніж у кістці і синтетичних карбонат-апатитах. Припускається, що структурні зміни в біоапатиті, що призводять до прояву цих центрів, обумовлені як переходом біоапатиту з нанокристалічного в макрокристалічний стан, так й ізоморфними заміщеннями в кальційових і гідроксильних позиціях. Виходячи з даних комп'ютерного моделювання, при заміщеннях карбонат-йонами в найближчому оточенні стійкість O^- -центрів з одним або двома близько розташованими протонами знижується, у меншій мірі — при заміщеннях А-типу. Встановлено, що в апатиті емалю є високотемпературні CO_2^- -радикали, які, ймовірно, захоплюються структурою апатиту, та CO_3^- -радикали, які, найімовірніше, спочатку входять у фосфорні позиції. Показано, що в апатиті зубного емалю азотовмісні парамагнетні центри виявляються при відпалі до 900°C , на відміну від апатиту кістки, в якому такі центри проявляються при відпалі до 700°C . Припускається, що ці центри обумовлені NO_2^{2-} - або $-\text{C}_2\text{NO}-$ радикалами, які утворюються при деструкції органічного матриксу.

The oxygen, carbonate and nitric paramagnetic centres in biominerals (the human tooth enamel, teeth and bones of animals) are studied by the electron paramagnetic resonance (EPR) method using the data of the proton magnetic resonance (PMR) method, and the computer simulation. Six oxygen and four carbonate centres are found in the dental enamel. The $\text{OH}^- \text{O}^- \text{HO}^-$ and $\text{OH}^- \text{O}^- \text{OH}^-$ oxygen centres are revealed as new for enamel bioapatite. These centres are observed at lower annealing temperatures in comparison with those for bone bioapatite and synthetic carbonatapatites. As supposed, the structural changes in the bioapatite resulting in appearance of these centres are caused by both the transition of bioapatite from the nanocrystalline state to the macrocrystalline one and the isomorphic substitutions in calcium and hydroxyl positions. The computer-simulation data demonstrate that the stability of O^- -centres with one or two nearest protons is reduced due to the carbonate ions substitutions in the nearest surroundings, and to a lesser degree when the A-type substitutions take place. As established, there are high-temperature CO_2^- -radicals probably trapped by the apatite structure, and CO_3^- -radicals most likely initially located in phosphoric positions in the enamel apatite. As shown, the nitric paramagnetic centres in the dental enamel apatite manifest themselves after the annealing at 900°C , unlike the bone apatite, in which these centres are observed after the annealing at 700°C . As supposed, these centres are caused by NO_2^{2-} or $-\text{C}_2\text{NO}-$ radicals, which are formed due to the organic matrix destruction.

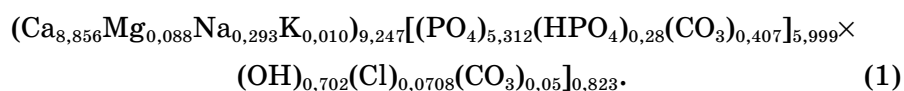
Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, кислородные, карбонатные и азотные парамагнитные центры, биоапатит.

(Получено 23 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Зубы и кости представляют собой биоминералы — высокоминерализованные минерально-органические структуры, которые различаются соотношением разных составляющих и их химическим составом. Эмаль зубов человека на 95–96% состоит из минеральной компоненты, на 1–2% — из органической и содержит 2–4% воды. В костях минеральная компонента составляет 60–70%, органическая 20–30%, вода — 10–15%. Кроме того, апатиты зубной эмали и кости, отличаются размером кристаллов (порядка 10–100 нм и 3–35 нм, соответственно) и степенью совершенства структуры.

Неорганическая компонента этих биоминералов представлена, в основном, апатитом, состав которого близок к нестехиометрическому карбонатгидроксилapatиту, и содержит примеси других минеральных фаз [1–7]. Однако химический состав этой компоненты в апатите зубной эмали и кости заметно отличается. В первом приближении кристаллохимическая формула апатита зубной эмали человека имеет вид [1]

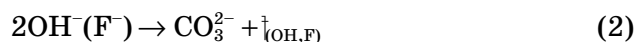


Из этой формулы видно, что апатит эмали является Са-дефицитным и содержит карбонатные ионы в фосфорных и гидроксильных позициях, причем гидроксильные позиции заселены менее чем наполовину.

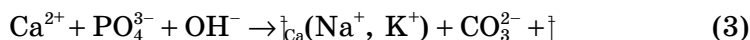
Наличие в составе биоapatита изоморфных примесей в катионных и анионных позициях приводит к искажениям кристаллической структуры и образованию различных дефектов. Наиболее распространенными парамагнитными дефектами в биоapatите и его синтетических аналогах являются O^- и карбонатные центры [2–6 и др.].

Кислородные центры возникают вследствие наличия изоморфных замещений в гидроксильных позициях структуры. Необходимо отметить, что замещение по схеме $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} +$ (гидроксильная вакансия) не приводит к появлению предцентра парамагнитного центра O^- . Предцентровая ситуация возникает при замещении $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$, поскольку при этом возникает локальный избыток отрицательного заряда и, таким образом, ион кислорода становится источником вторичных электронов при ионизации структуры γ - или рентгеновскими лучами. Замещение по первой схеме создает предцентровую ситуацию при условии, что ионы кальция вблизи кислорода будут замещены ионами щелочных металлов.

Карбонатные центры возникают вследствие внедрения карбонат-ионов или молекул углекислого газа в структуру апатита по разным схемам. Однако вхождение карбонат-ионов в структуру апатита по А-типу замещения



или по *B*-типу замещения при появлении вакансии Ca II [4, 6, 7]



не создает предцентровой ситуации. Предцентровая ситуация возникает, когда ион Ca^{2+} замещается одновалентным катионом [4, 7]. Нетрудно убедиться, что предцентровая ситуация для CO_3^- -центра возникает, при замещении *A*-типа по схеме $\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$, а для CO_3^{3-} -центра — при замещении *B*-типа по схеме $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$. Предцентром для CO_2^- -центра является или карбонат-ион в гидроксильной колонне [6] (*A*-тип замещения) или молекула CO_2 , внедренная в структуру апатита: $\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{OH}^-$.

В последнее время в биоапатите и его синтетических аналогах выявлены азотные парамагнитные центры [8, 9]. Модели этих центров, причины их появления и места локализации остаются дискуссионными.

Несмотря на многочисленные исследования зубной эмали с использованием рентгеноструктурного, нейтрон-дифракционного, ИК-спектроскопического и других методов исследования, многие детали структуры и состава зубной эмали и ее неорганической компоненты изучены недостаточно. Это относится и к электронно-дырочным центрам в биоминералах. Несмотря на длительную историю исследования этих центров в биоминералах и их синтетических аналогах, остается много спорных вопросов относительно моделей, типов, количества, температурной стабильности центров и их предцентров.

Целью данной работы было исследование характеристик различных типов O^- -центров, карбонатных и азотных центров в некоторых биоминералах (эмаль зуба человека, зубы, кости животных), а также установление причин их появления и возможной роли в процессах метаболизма кальцифицированных тканей.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования. Были использованы образцы порошкообразной эмали, выделенные из зубов нескольких людей — образец 1 (интегральная проба), образцы бедренной кости телят — образец 2, зуб (клык) крысы — образец 3. Образцы 1 и 2 отжигались в интервале температур 20–1000°C, образец 3 был высушен при 30°C.

Методы исследования. Исследование парамагнитных центров в вышеперечисленных образцах биогенного апатита проводилось методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и протонного магнитного резонанса (ПМР). Для определения возможных структур O^- -центров и их устойчивости в карбонатапатитах разного

состава был использован метод компьютерного моделирования.

Для регистрации спектров ЭПР все образцы после термической обработки облучались рентгеновскими лучами (доза $\approx 10^4$ Гр). Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306 ($\lambda = 3,2$ см) при 77 и 300 К. Спектры ПМР регистрировали на радиоспектрометре непрерывных колебаний РЯ-2301 ($U_0 = 16,0$ МГц) при комнатной температуре.

Метод компьютерного моделирования был использован для вычисления энергии связи с решеткой и определения наиболее вероятного месторасположения иона кислорода в составе гидроксильной группы, иона O^{2-} (предцентра O^- -центра) и иона O^- на месте гидроксильной группы. Была рассмотрена идеальная структура гексагонального ГАП и наличие в ближайшем окружении иона кислорода карбонат-ионов в структурных положениях, возможных при замещениях карбонат-ионами А- и В-типов, при 300 К.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Данные ПМР

Спектр ПМР исходного образца 1 состоит из трех достаточно хорошо разрешенных компонент (рис. 1), причем компонента 3 имеет дублетную форму. Величина дублетного расщепления для компоненты 3 равна $\Delta B_3 = 0,8$ мТл, что близко к дублетному расщеплению 1,08 мТл для молекул, содержащих два протона (H_2O , CH_2 и др.),

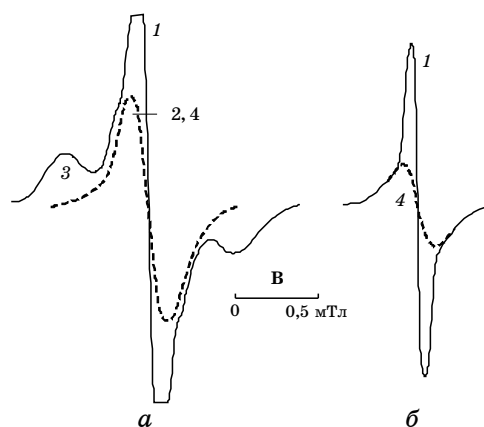


Рис. 1. Спектры ПМР зубной эмали: исходный (а) и отожженный при $T = 420^\circ\text{C}$ (б) образцы. Цифрами обозначены компоненты спектра: 1, 2, 4 — компоненты, обусловленные различными протонсодержащими группами; 3 — дублетная компонента, обусловленная молекулами кристаллизационной воды.

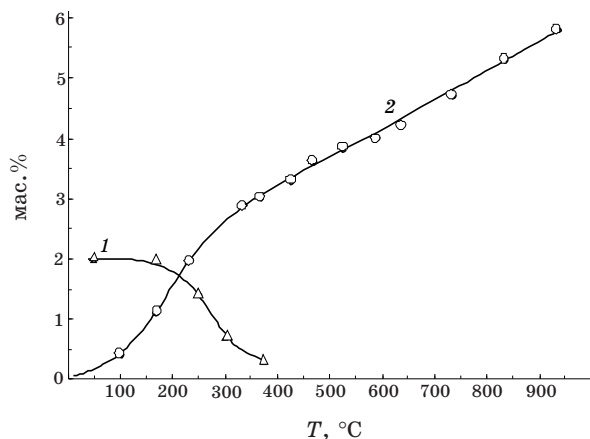


Рис. 2. Изменение концентрации молекул кристаллизационной воды по данным ПМР (1) и потери массы при прокаливании (2) для образца зубной эмали (в масс. %).

жестко закрепленных в кристаллической структуре [10]. Интенсивность дублета снижается в интервале температур 200–400°C (рис. 2). Кроме того, при прокаливании эмали в этом температурном интервале на холодной части пробирки наблюдалась конденсация воды. Таким образом, этот дублет можно отнести к молекулам кристаллогидратной воды, поскольку было установлено, что карбонизация органической составляющей эмали начинается при $T \geq 400^\circ\text{C}$ [11]. Из данных ПМР следует, что в эмали содержится приблизительно 2 масс. % связанной воды (рис. 2).

Прогрев образца до 420°C приводит к исчезновению дублетной компоненты, и в спектре проявляется две компоненты с ширинами линий $\Delta B_1 = 0,1$ и $\Delta B_2 = 0,25$ мТл, которые исчезают при прогреве образца в интервале 850–1000°C. По данным ПМР, гидроксильная составляющая апатита эмали равна 0,4 масс. %.

На кривой потерь массы при прокаливании (п.п.п.) (рис. 2) отчетливо проявляется перегиб при 320°C, что указывает на два разных источника потерь массы. До этой температуры основной вклад в п.п.п. вносят молекулы воды, а при более высоких температурах — декарбонизация органического матрикса и апатита. Данные ПМР о количестве слабосвязанной воды согласуются с данными о потерях массы при прокаливании (п.п.п.) до 400°C, которые составляют 3,2 масс. %, поскольку в эти потери входят и молекулы слабосвязанной воды, и другие летучие компоненты. Учитывая, что декарбонизация органического матрикса эмали заканчивается при прогреве до 850°C [11], п.п.п. в интервале 850–1000°C (1,05%) обусловлены карбонатной и гидроксильной составляющей апатита эмали. Исходя из данных ПМР о количестве гидроксильной состав-

ляющей апатита эмали, карбонатная составляющая равна 0,65 масс.%. Следует отметить, что при такой оценке количество карбоната значительно меньше, чем следует из формулы (1). Вместе с тем, если предположить, что все потери массы в интервале 730–1030°C обусловлены карбонатом, то тогда его количество будет соответствовать формуле (1) по кривой п.п.п. (рис. 2).

3.2. Данные ЭПР

Кислородные центры. В спектре ЭПР эмали, зарегистрированного при $T = 77$ К в районе g -фактора 2,03–2,09, хорошо различаются шесть компонент, обусловленные O^- -центрами (рис. 3). Изменяя температуру отжига образцов и температуру регистрации спектров, можно выявить все эти компоненты, параметры которых, полученные в настоящей работе, приведены в табл. 1. Для сравнения в табл. 1 указаны параметры спектров ЭПР и структуры $O^-(1)$ - и $O^-(3)$ -

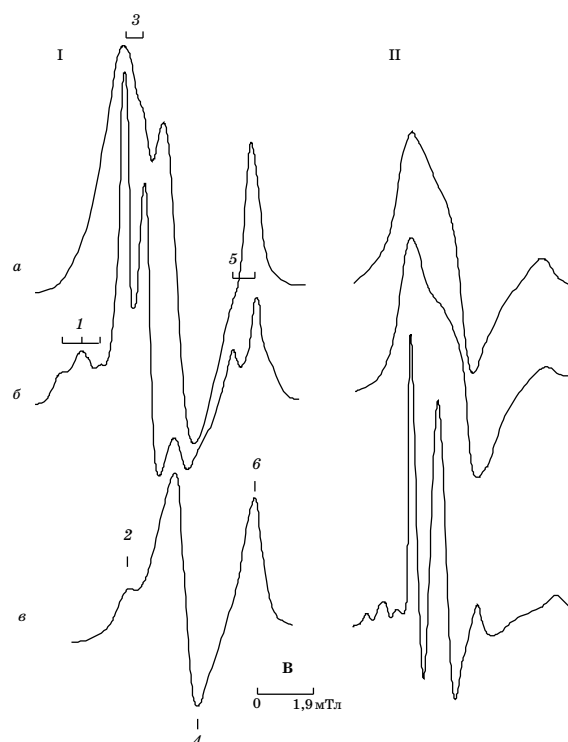


Рис. 3. Спектры ЭПР O^- -центров в зубной эмали (I) и кости (II): *a* — исходные образцы; *b* — образцы, отожженные при 560°C (I) и 600°C (II); *c* — образцы, отожженные при 1000°C (I) и 900°C (II). Цифрами обозначены номера центров. Спектры зарегистрированы при 77 К.

центров по литературным данным. Необходимо отметить, что в табл. 1 приведены вероятные структуры кислородных $O^-(2)$ -, $O^-(4)$ - $O^-(6)$ -центров. При определении этих структур исходили из следующих предположений: параметры спектра наблюдаемого центра (величины g -факторов, наличие или отсутствие констант сверхтонкого взаимодействия и их величины) должны быть близки к известным центрам, кроме того, при изоморфных замещениях должна создаваться предцентровая ситуация.

Триплет линий 1, который проявляется при регистрации спектров ЭПР при низких температурах (< 150 К), характеризуется соотношением интенсивностей приблизительно 1:2:1 (табл. 1). При прогреве образцов до 473 К триплет исчезает.

Дублет линий 3 (с приблизительно такой же величиной сверхтонкого расщепления) проявляется при тех же температурах, что и триплет 1 (табл. 1), однако, в отличие от триплета, заметен в спектрах ЭПР исходных образцов и исчезает из спектров ЭПР образцов, прогретых при достаточно высоких температурах (рис. 3).

Компоненты $O^-(1)$ и $O^-(3)$ -центров имеют практически одинаковые параметры для зубной эмали и кости, но проявляются при разных температурах отжига этих биоминералов: максимальная интенсивность этих центров наблюдается у эмали, отожженной при 560°C , и кости, отожженной при 700°C (рис. 4).

Компонента $O^-(2)$ -центра проявляется в спектре зубной эмали, отожженной до 1000°C , однако ее не удалось выявить в спектре кости. Проследить изменение интенсивности этой компоненты при прокаливании биоминерала не представлялось возможным, поскольку компонента $O^-(2)$ -центра перекрывается компонентами от $O^-(1)$ и $O^-(3)$ -центров.

Интенсивность компоненты спектра ЭПР от $O^-(4)$ -центра, зарегистрированного при 77 и 300 К, имеет небольшой минимум при отжиге эмали до 560°C и практически возрастает до исходной у образца, прогретого при 1000°C (рис. 3, спектр ЭПР при 300 К не приведен).

Дублет линий 5 в спектре ЭПР зубной эмали проявляется приблизительно при тех же температурах, что и триплет 1 и дублет 3 (рис. 3), однако имеет несколько большую величину сверхтонкого расщепления (табл. 1). Интенсивность этого сигнала в спектре эмали изменяется синхронно с интенсивностями $O^-(1)$ и $O^-(3)$ -центров в зависимости от температуры отжига образцов (рис. 4). В спектре кости этот центр не обнаружен (рис. 3).

Интенсивность компоненты от $O^-(6)$ -центра практически не изменяется во всем температурном интервале для эмали и имеет отчетливо выраженный максимум для кости, отожженной при 350°C . **Карбонатные центры.** Компоненты спектров ЭПР исследовавшихся образцов в районе g -фактора 2,00–2,02 обусловлены карбонатными ион-радикалами, параметры которых, определенные в данной работе, приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Параметры спектров ЭПР электронно-дырочных центров в биоминералах.

Парамагнитный центр обозначение	Биоинерал, соединение	g			A_{\perp} , мГл	A_{\parallel} , мГл	$T_{\text{наблюд.}}$, К
		g_1	g_2	g_3			
Данные, полученные в настоящей работе							
Кислородные центры							
O ⁻ (1)	ОН ⁻ -O ⁻ -НО ⁻	2,0802	2,0802	≈ 2,00	0,60 (¹ H)	н/о	77
O ⁻ (2)	СО ₂ ⁻ -O ⁻ -ОН ^{-*}	2,0698	2,0698	≈ 2,00	н/о	н/о	77, 300
O ⁻ (3)	ОН ⁻ -O ⁻ -ОН ⁻	2,0671	2,0671	≈ 2,00	0,65 (¹ H)	н/о	77
O ⁻ (4)	-O ⁻ -O ^{2-*}	2,0583	2,0583	≈ 2,00	н/о	н/о	77, 300
O ⁻ (5)	ОН ⁻ -O ⁻ -O ^{2-*}	2,0438	2,0438	≈ 2,00	0,75 (¹ H)	н/о	77
O ⁻ (6)	-O ⁻ -O ^{2-*} СО ₃ ²⁻	2,0410	2,0410	≈ 2,00	2,0094	—	77, 300
Карбонатные центры							
СО ₃ ⁻ (1)	Са ²⁺ + РО ₄ ³⁻ → Са + СО ₃ ⁻	2,0180	2,0103	2,0068	—	—	77, 300
СО ₃ ⁻ (2)	СО ₃ ⁻ + Н ₂ О	2,0128	2,0075	2,0075	—	—	77, 300
СО ₃ ⁻ (3)	Са ²⁺ + РО ₄ ³⁻ → Са + СО ₃ ⁻	2,0184	2,0094	2,0094	—	—	77
СО ₂ ⁻	СО ₂ → ОН ⁻	2,0037	2,0037	1,9973	—	—	77
Азотные центры							
NO	-C ₂ NO или NO ₂ ^{2-*}	2,0063	2,0063	2,0023	0,23 (¹⁴ N)	3,83	77, 300

Продолжение Табл. 1.

Парамагнитный центр		Биоминерал, соединение	g_1	g_2	g_3	A_{\perp} , мТл	A_{\parallel} , мТл	$T_{наблюд.}$, К
обозначение	Структура							
Литературные данные								
Кислородные центры								
O(1)	OH ⁻ - O ⁻ - NO ⁻	биоапатит [9]	н/о	н/о	2,0808	н/о	0,705	77
		Са, К, Ла-ГАП, синтет. [12]	2,0830	2,0830	2,00	0,66	н/о н/о	20
		Са-ГАП, природн. [13]	2,0831	2,0831	2,00	0,53		77
O(3)	OH ⁻ - O ⁻ - OH ⁻	Са-ГАП, синтет., биоапатит [9]	2,0551	2,0551	2,0016	< 0,03	0,28	77, 300
		Са, К, Ла-ГАП, синтет. [12]	2,0679	2,0679	2,00	0,624	< 0,1	77
		биоапатит [9]	2,0693	2,0693	2,00	0,75		20
		Са, К, Ла-ГАП, синтет. [12]	2,07122,070	2,07122,070	2,0023	0,66	< 0,1	77
	O ⁻ - NO ⁻	биоапатит [14]	7	7	2,00	0,60	< 0,1	77
		биоапатит [14]	2,066	2,066	2,00	0,68	< 0,1	77
Карбонатные центры								
CO ₃ ⁻ (1) iso	CO ₃ ⁻ + H ₂ O	Са-карбонат-ГАП, природн. [3, 4]	2,0020	2,0076	2,0185	-	-	293
CO ₃ ⁻ (1) aniso	CO ₃ ⁻ + OH ⁻		2,0087	2,0087	2,0185	-	-	77
CO ₃ ⁻ (2) iso	CO ₃ ⁻ + H ₂ O		2,0098	2,0098		-	-	293
CO ₃ ⁻ (2) aniso	CO ₃ ⁻ + OH ⁻ - F ⁻		2,0067	2,0115	2,0172	-	-	77
CO ₃ ⁻ (3) aniso	CO ₃ ⁻ + F ⁻ - OH ⁻		2,0045	2,0058	2,0140	-	-	77, 293
Азотные центры								
NO	-C ₂ NO	органические соединения, [22] KNO ₃ [23]	2,0087	2,0061	2,0024	0,78 (¹⁴ N)	3,01	77
	NO ₂ ²⁻		2,0080	2,0010	2,004	0,35 (¹⁴ N)	3,2	300

Примечание: Значения E_b даны относительно $E_b(\text{C1s}) = 285,0$ эВ. Погрешность измерений — 0,1 эВ.

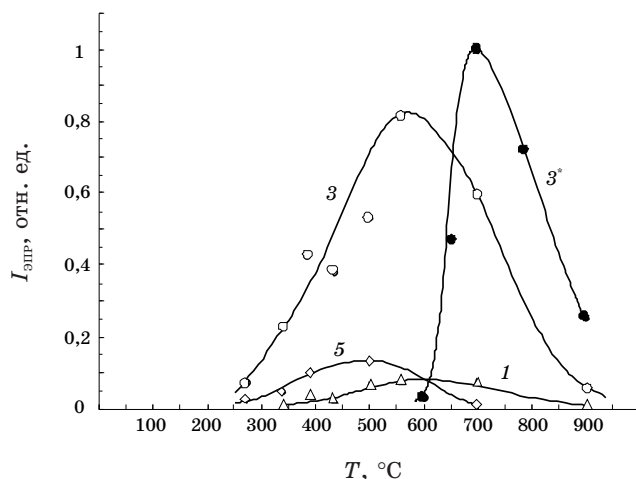


Рис. 4. Изменение интенсивностей сигналов ЭПР от кислородных центров, содержащих один/два близкорасположенных протона, при прокаливании зубной эмали и кости. Цифрами обозначены номера центров (центр O (3^*) — в кости). Спектры зарегистрированы при 77 К.

При анализе спектров ЭПР, обусловленных CO_3^- -парамагнитными центрами в биоминералах, возникают трудности, поскольку компоненты от различных типов таких центров перекрываются, что наблюдалось и в данной работе (рис. 5). Кроме того, отдельные компоненты спектра этих центров перекрываются с компонентами CO_2^- , CO_3^{3-} и азотных центров.

В спектре ЭПР исходного образца зубной эмали отчетливо проявляются три линии, обусловленных $\text{CO}_3^-(1)$ и $\text{CO}_3^-(2)$ -центрами (рис. 5). Прогрев образца при различных температурах позволил определить, что первый центр имеет орторомбическую симметрию, а второй — аксиальную. После прогрева образца эмали до 340°C компонента от $\text{CO}_3^-(2)$ -центра исчезла, а интенсивность компонента от $\text{CO}_3^-(1)$ -центра — возросла (рис. 5). Следует отметить, что при повышении температуры отжига образцов уменьшение интенсивности второго центра сопровождается ростом интенсивности первого центра (рис. 6).

Температурная зависимость интенсивности компонента от CO_2^- -радикалов содержит два участка, что указывает на наличие в структуре биоапатита двух типов ионов CO_2^- , удаляющихся из структуры в температурных интервалах $200\text{--}300$ и $450\text{--}700^\circ\text{C}$, соответственно (рис. 6).

В спектре ЭПР кости, зарегистрированном при 77 К, проявляется компонента с параметрами, близкими для $\text{CO}_3^-(1)$ -радикалов (табл. 1). Эта компонента не выявлена в спектре кости, полученном без облучения, и в спектре эмали, отожженной до 1000°C (рис. 7).

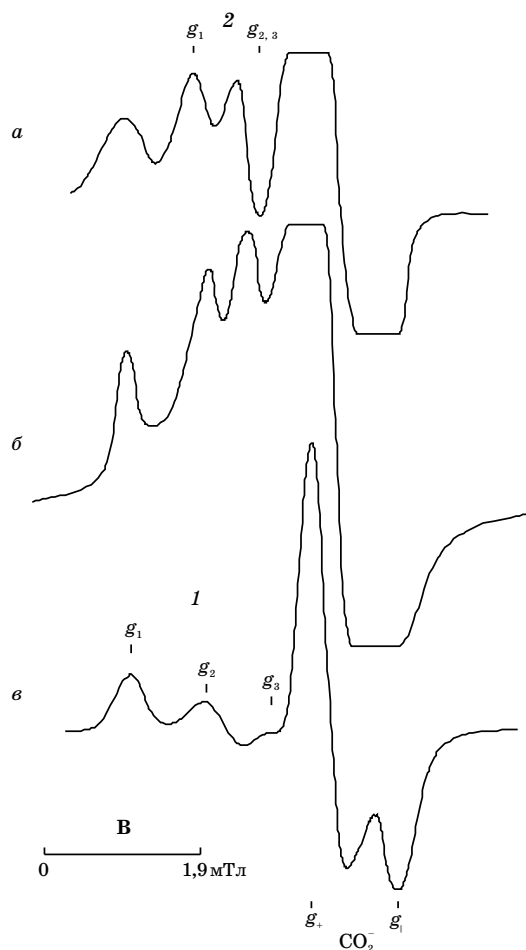


Рис. 5. Спектры ЭПР карбонатных центров в зубе крысы (*a*) и эмали зуба человека — исходной (*б*) и отожженной при 340°C (*в*). Цифрами обозначены номера центров. Спектры зарегистрированы при 77 К.

Интенсивность этой компоненты возрастает при увеличении температуры отжига от 600 до 900°C, практически синхронно с ростом интенсивности компонент от азотных центров. Парамагнитные центры, обуславливающие эту компоненту, обозначены $\text{CO}_3^-(3)$.

Типы карбонатных центров и их параметры для зуба крысы полностью совпадают с таковыми для эмали зуба человека (рис. 5).

Азотные центры. На рисунке 7 приведены спектры ЭПР от азотных центров в зубной эмали и кости, зарегистрированные при $T = 77$ К. Доказательством того, что триплет обусловлен азотным центром, является его присутствие в спектре, полученном на образце апатита кости без облучения (рис. 7). Цифра 1 обозначает параллельные

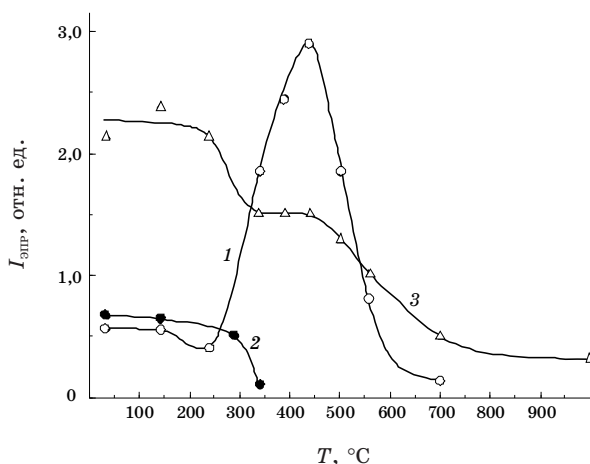


Рис. 6. Температурные зависимости интенсивностей сигналов ЭПР от парамагнитных центров CO_3^- (1), CO_3^- (2) и CO_2^- в зубной эмали: кривые 1–3, соответственно. Спектры зарегистрированы при 77 К.

компоненты триплета, обусловленного азотным центром в апатите кости, а цифра 2 — перпендикулярные. Следует заметить, что снижение температуры регистрации спектра до $T = 77$ К (спектры, полученные при 300 К, на рис. 7 не приведены) привело к существенному сужению компонент азотного центра, что позволило более точно определить величины g -факторов и констант сверхтонкого взаимодействия, которые приведены в табл. 1.

В спектре зубной эмали компонента 2 не проявлялась вследствие наличия интенсивной компоненты от CO_2^- -радикалов. Однако поскольку другие компоненты спектра азотных центров эмали совпали с компонентами спектра кости, величины g_{\perp} и A_{\perp} для эмали было принято считать равными таковым для кости.

3.3. Компьютерное моделирование

Методика вычислений. Энергию взаимодействия иона кислорода с ионами решетки ГАП рассчитывали в виде суммы энергий кулоновского взаимодействия и взаимодействия на коротких расстояниях в форме потенциала ВМН (Born–Mayer–Huggins term) [15]

$$U = \sum_i \sum_j \left\{ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_0 q_j}{r_j} + w(\rho_0 + \rho_j) \exp\left(\frac{R_0 + R_j}{\rho_0 + \rho_j}\right) \exp\left(-\frac{r_j}{\rho_0 + \rho_j}\right) - \frac{C_0 C_j}{r_j^6} \right\}, \quad (4)$$

где j обозначает тип иона; i — суммирование по ионам в границах

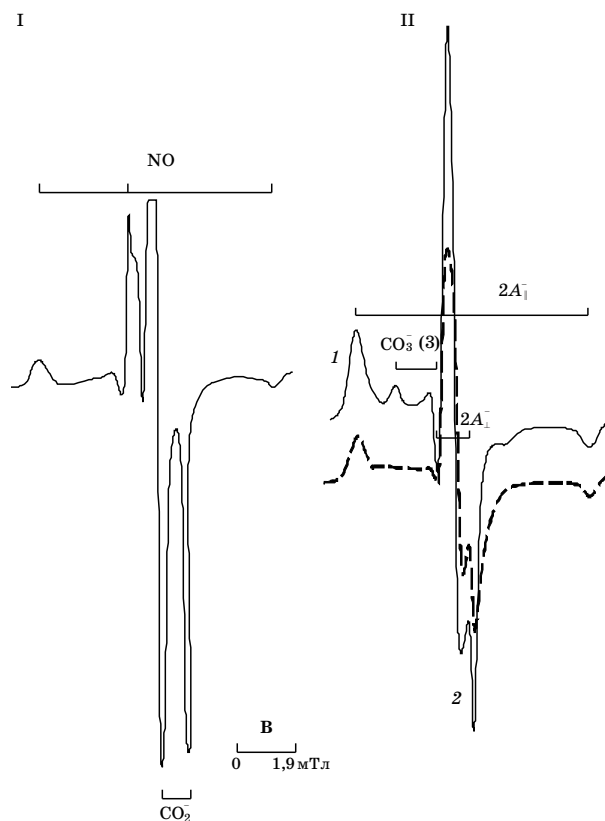


Рис. 7. Спектры ЭПР азотных центров в зубной эмали, отожженной до 1000°C (I), и кости, отожженной до 900°C (II). Штриховая кривая — спектр, полученный для необлученного образца. Спектры зарегистрированы при 77 К. Пояснения к цифрам 1, 2 — в тексте.

рассматриваемого объема решетки; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная; r_j — расстояние между ионом кислорода и i -ым ионом; q_j — заряд иона j -го типа, $w = 1,1552 \cdot 10^{-19}$ Дж/Å, ρ_j , R_j , C_j — параметры ВМН для иона j -го типа, нижний индекс 0 (кроме ϵ_0) обозначает постоянные для иона кислорода.

Были использованы кристаллографические координаты ионов и параметры решетки гексагонального ГАП, приведенные в [16], эффективные заряды и параметры ВМН для ионов апатита — в [15]. Параметры ВМН для иона O^- принимались равными таковым для иона O^{2-} .

Расположение ионов O^{2-} и H^+ в гидроксильных группах моделировали методом Монте-Карло, предполагая, что направления ОН-связей в гексагональном ГАП равновероятны [17, 18]. Были использованы кристаллографические координаты ионов O^{2-} и H^+ гид-

роксильных групп в апатите, приведенные в [18]. При замещениях А-типа при низкой концентрации карбонат-ионов были использованы кристаллографические координаты ионов CO_3^{2-} -группы, приведенные в [6], при более высокой концентрации и при замещениях В-типа — в [7].

Для ионов карбонатной группы были использованы эффективные заряды, приведенные в [6]. Для вычисления энергии взаимодействия на коротких расстояниях и энергии Ван-дер-Ваальса ионов кислорода карбонатной группы были использованы параметры потенциала Buckingham для этих ионов в структуре кальцита [19]. Следует отметить, что характерные частоты ИК-колебаний карбонатных групп в карбонатапатитах с разным типом замещения и кальците приблизительно совпадают [6, 7, 19]. Кроме того, параметры ионов кислорода в CO_3^{2-} -группе в кальците [19] почти равны аналогичным параметрам по данным других авторов — эффективные заряды практически равны таковым в CO_3^{2-} -группе в апатите [6], а параметры потенциала взаимодействия на коротких расстояниях [19] — близки к таковым для ионов кислорода фосфорной группы в апатите [15]. Энергия взаимодействия на коротких расстояниях ионов углерода и кислорода на расстояниях, больших 3 \AA , в кальците пренебрежимо мала [19], поэтому было предположено, что этими вкладками в энергию взаимодействия иона углерода CO_3^{2-} -группы с рассматриваемым ионом кислорода в апатите (расположенном на заведомо большем расстоянии — не менее 5 \AA [6, 7]) можно пренебречь.

Кулоновское взаимодействие учитывали для ионов, расположенных в объеме $12 \times 14 \times 16$ элементарных ячеек гексагонального ГАП. Соотношение размеров такого объема структуры и элементарной ячейки ГАП приблизительно равны, что позволяет более точно определять энергию взаимодействия выделенного иона (находящегося приблизительно в центре объема) с ионами структуры [15]. Предварительно было установлено, что энергия кулоновского взаимодействия рассматриваемого иона кислорода с ионами решетки ГАП этого объема практически равна таковой для объема $28 \times 32 \times 36$ элементарных ячеек. Взаимодействие на коротких расстояниях учитывали для ионов, расположенных в объеме $12 \times 14 \times 16$ элементарных ячеек ГАП. Рассматривали ион кислорода гидроксильной группы, расположенной приблизительно на половине высоты вертикальной оси (колонны ОН-групп), проходящей через центры оснований соответствующих прямоугольных призм.

Энергия взаимодействия иона кислорода с ионами структуры была рассчитана в узлах сетки $0,02 \times 0,02 \times 0,035 \text{ (\AA}^3\text{)}$ в объеме прямоугольного параллелепипеда $0,2 \times 0,2 \times 0,85 \text{ (\AA}^3\text{)}$. Колонна гидроксильных групп, в которой расположен рассматриваемый ион кислорода, проходит через центры оснований этого параллелепипеда. Рассматривали ион кислорода, расположенный в выделенной гидроксильной группе, во

ТАБЛИЦА 2. Энергия взаимодействия (эВ) иона кислорода в некоторых типах O^- -центров с ионами решетки апатита.

Структура, обозначенная { }	Кислородный центр		
	{ } $HO^-O^-HO^-$	{ } $OH^-O^-HO^-$	{ } O^-HO^-
Идеальная гексагональная структура			
- $HO^-HO^-OH^-$ -	-7,241	-8,55	-
- $HO^-HO^-□^-$ -	-9,358	-10,67	-
А-тип замещения			
- $HO^-CO_3^{2-}$ -	-5,41/-5,33	-6,68/-6,54	-4,94/4,55
- $CO_3^{2-}□^-$ -	-8,11/-8,06	-9,46/-9,4	неуст.
В-тип замещения			
- $HO^-HO^-□^-CO_3^{2-}$ -	-4,25	-5,49	-
- $HO^-□^-OH^-CO_3^{2-}$ -	-5,64	-6,83	-
- $HO^-□^-□^-CO_3^{2-}$ -	-	-	-6,89
- $HO^-□^-□^-CO_3^{2-}$ -	-	-	неуст.
- $HO^-OH^-□^-CO_3^{2-}$ -	-	-	-4,81

Примечание: □ — гидроксильная вакансия, неуст. — неустойчивая структура.

фрагменте структуры ... $\text{HO}^- - \text{HO}^- - \text{OH}^- - \text{HO}^- - \text{HO}^- - \text{HO}^-$... при возможных замещениях карбонат-ионами в левой части (относительно рассматриваемого иона кислорода) этого фрагмента.

Полученные поверхности потенциальной энергии (ППЭ) были исследованы на наличие точек локальных экстремумов [20] для определения наиболее вероятного расположения рассматриваемого иона кислорода и его энергии связи с ионами решетки.

По полученным данным, ППЭ рассматриваемого иона кислорода (иона O^{2-} в составе гидроксильной группы и ионов O^{2-} и O^- на месте этой группы) при некоторых структурных окружениях имеют отчетливый локальный минимум ($U < 0$). Этот минимум соответствует расположению рассматриваемого иона кислорода на вертикальной оси (в колонне гидроксильных групп) с той же стороны плоскости ионов Са II, что и в составе ОН-группы в идеальной структуре ($\approx 0,201c \approx 1,38 \text{ \AA}$). При замещениях карбонат-ионами этот минимум несколько смещается (на $\approx 0,2 \text{ \AA}$) в сторону от плоскости ионов Са II. Состояние рассматриваемого иона кислорода в таких локальных структурах является устойчивым. При некотором структурном окружении такие минимумы отсутствуют, что соответствует неустойчивому состоянию иона кислорода.

В таблице 2 приведены полученные данные об энергии взаимодействия иона кислорода (минимумы на ППЭ) в некоторых типах O^- -центров при возможных замещениях карбонат-ионами в ближайшем окружении (в некоторых случаях — при низких/высоких концентрациях карбонат-ионов, соответственно). Необходимо заметить, что при замещениях А-типа из структуры уходит две гидроксильные группы (см. (2)), а карбонат-ион внедряется в колонну гидроксильных групп в месте расположения появившихся гидроксильных вакансий [4, 6, 7], что соответствующим образом отображено в левой колонке табл. 2. При замещениях В-типа из структуры уходят гидроксильная и фосфорная группы, расположенные рядом (и ион Са II; см. (3)), а карбонат-ион приблизительно занимает плоскость фосфорного тетраэдра [7]. Поэтому в левой колонке табл. 2 карбонат-ион расположен напротив соответствующей гидроксильной вакансии.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные результаты показывают, что в спектрах ЭПР исследованных биоминералов проявляется большое количество электронно-дырочных парамагнитных центров (ПЦ). Изучены типы и характеристики ПЦ, связанных с ионом кислорода, и ион-радикалы, в состав которых входят атомы углерода и азота, характерные для исследованных образцов биогенного апатита. Все вышеупомянутые химические элементы присутствуют в органической компоненте биоминерала, а атомы кислорода и углерода — и в

неорганической составляющей, поэтому возникает вопрос о местах локализации этих центров, механизмах образования и возможных причинах их появления. Вероятными являются и взаимозависимости появления разных типов парамагнитных центров в исследованных биоминералах.

Триплет 1 обусловлен взаимодействием электрона с двумя равноудаленными протонами. Этот центр был обнаружен в природных монокристаллических образцах апатитов с разным соотношением F:OH [13] и в гексагональном апатите с небольшими количествами примесных ионов и/или вакансий ионов и в биоапатите [9, 12] (табл. 1).

Центр $O^-(3)$ наблюдается в гексагональном Са-ГАП стехиометрического состава [9] и в частично замещенных Са-ГАП, в том числе, в карбонатапатитах и биоапатите [9, 12, 14] (табл. 1). Такой сигнал обусловлен взаимодействием неспаренного электрона иона O^- с близкорасположенным протоном ОН-группы, причем ион O^- расположен в гидроксильном окружении (табл. 1).

Исходя из полученных в настоящей работе данных, была предложена вероятная структура $O^-(5)$ (табл. 1). Несколько меньшая величина *g*-фактора, по сравнению с таковой для $O^-(3)$ -центра, может указывать на то, что электрон в $O^-(5)$ -центре в большей степени локализован на ионе O^- [12]. Таким образом, центр $O^-(5)$ должен содержать ион O^{2-} вместо одной гидроксильной группы, что обусловит большее смещение электронной плотности к иону O^- , и гидроксильную группу с близкорасположенным протоном, что объясняет наличие дублетной структуры сигнала (табл. 1).

Из полученных данных видно, что интенсивность кислородных центров, в ближайшем окружении которых находится один или два протона ($O^-(1)$ -, $O^-(3)$ -, $O^-(5)$ -центры), прямо коррелирует с кристаллизацией и упорядочением структуры биоапатита эмали и кости. Максимальная концентрация таких центров наблюдается при меньших температурах отжига более упорядоченной структуры биоапатита эмали (рис. 4).

Из данных, полученных методом компьютерного моделирования, следует, что при замещениях карбонат-ионами в ближайшем окружении O^- -центра с одним/двумя близкорасположенными протонами энергия связи иона O^- с решеткой, то есть, и устойчивость центра, снижается (табл. 2). Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что наименее устойчивые O^- -центры будут при наличии карбонат-иона в ближайшем возможном структурном положении и при замещениях В-типа, по сравнению с замещениями А-типа. Эти результаты соответствуют экспериментальным данным об уменьшении количества кислородных центров при повышении концентрации карбонат-ионов в структуре [14], хотя определенное значение при этом, по-видимому, имеет и снижение общего количества гидроксильных групп в структуре.

Центр с параметрами, подобными $O^-(2)$ -центру, был обнаружен

ранее в синтетических карбонатапатитах *A*- и *B*-типов и в биоапатите [5]. Было отмечено, что формирование предцентров таких центров и CO_2 -радикалов в гидроксильных позициях структуры взаимосвязаны: при высоких температурах молекулы CO_2 , диффундирующие в структуру, занимают гидроксильные вакансии, которые образуются при разложении структурных гидроксильных групп с выделением молекул воды [5]. Расположенные рядом парамагнитные ионы O^- и CO_2 образуются, когда при облучении ион O^{2-} в структуре апатита теряет электрон, который захватывается расположенной рядом молекулой CO_2 [5]. Исходя из полученных в настоящей работе и литературных данных, была предложена вероятная структура $\text{O}^-(2)$ -центра (табл. 1).

Параметры сигнала от $\text{O}^-(4)$ -центра очень близки к параметрам центра, который отнесен к кислородному центру со структурой $\text{O}^- - \text{OH}^-$ [12] или O^- [14]. Поскольку параметры сигнала от $\text{O}^-(4)$ -центра не зависят от температуры отжига образцов, то можно предположить, что вместо гидроксильной группы должен быть расположен ион O^{2-} (табл. 1).

Было установлено, что концентрация $\text{O}^-(3)$ -центров снижается, а концентрация O^- -центров с гидроксильной вакансией (подобных $\text{O}^-(4)$ -центрам) — возрастает с ростом концентрации примесных ионов в синтетических гидроксилapatитах при гетеровалентных замещениях в кальциевых позициях [12] и в синтетическом карбонатапатите *B*-типа — с ростом концентрации карбонат-ионов [14]. Результаты, полученные в данной работе, показывают, что в определенной мере эта закономерность выполняется и для биоминералов. В апатите кости основная декарбонизация приводит к росту концентрации $\text{O}^-(3)$ -центров.

Вместе с тем, в апатите кости имеется небольшое количество карбонатных центров $\text{CO}_3^-(3)$, концентрация которых возрастает практически синхронно с ростом концентрации $\text{O}^-(3)$ -центров. Для апатита эмали также имеются температурные интервалы, на которых наблюдаются высокие концентрации карбонатных и кислородных гидроксилсодержащих центров (рис. 4 и 6). Учитывая данные, полученные на синтетических образцах, можно сделать вывод, что и в биоминералах концентрации кислородных центров зависят от степени замещения гидроксиллов карбонат-ионами и ионов кальция — ионами щелочных металлов, концентрация которых достаточна для того, чтобы влиять на образование и стабилизацию парамагнитного центра. Взаимосвязь концентраций центров $\text{O}^-(3)$, $\text{O}^-(4)$ и $\text{CO}_3^-(1)$ в зубной эмали могут представлять значительный интерес с медицинской точки зрения.

Необходимо отметить, что было выдвинуто предположение [14], что центр, подобный $\text{O}^-(4)$, образуется в результате замещения по схеме $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ с образованием двух анионных и одной катионной вакансии и, что такой процесс является начальной стадией зуб-

ного кариеса. Эта схема, как упоминалось выше, соответствует В-типу замещения, и обычно записывается в виде [3, 4]

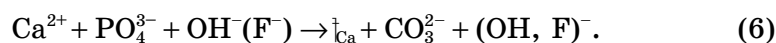


а при определенных условиях карбонат-ионы, внедренные в структуру, являются предцентрами для CO_3^{2-} -центров.

Центр с параметрами, подобными $\text{O}^-(6)$ -центру, был обнаружен в синтетическом карбонатапатите В-типа и в биоапатите после отжига при 200°C , причем отжиг образцов приводил к увеличению интенсивностей сигналов ЭПР, в биоапатите — с максимумами при $T \approx 300$ и 600°C [5]. Было отмечено, что в биоапатите предцентры парамагнитных ионов CO_2^- находятся в местоположениях гидроксильных групп [5]. Поэтому можно предположить, что предцентр $\text{O}^-(6)$ -центра должен быть расположен рядом с гидроксильной вакансией, появившейся при замещении В-типа (см. (3)). Такие вакансии присутствуют в определенном количестве в карбонатапатите В-типа, однако их количество в биоапатите должно значительно возрастать при отжиге образцов, вследствие разрушения структурных гидроксильных групп и проникновения молекул CO_2 и/или карбонат-ионов, образовавшихся при разложении органической составляющей, в структуру с фиксацией, в частности, в виде карбонат-ионов в местоположениях фосфорных тетраэдров. Соответственно, исходя из вышеприведенных данных, была предположена вероятная структура $\text{O}^-(6)$ -центра (табл. 1).

Температурные зависимости интенсивности компонент от $\text{CO}_3^-(1)$ - и $\text{CO}_3^-(2)$ -центров (рис. 6) указывают на то, что в эмали имеется два типа ион-радикалов CO_3^- с высокой ($\geq 700^\circ\text{C}$) и низкой температурами декарбонизации, соответственно. Следует отметить, что $\text{CO}_3^-(2)$ -радикалы выделяются из структуры эмали одновременно с молекулами воды, жестко закрепленными в структуре, которые в спектре ПМР проявляются дублетной компонентой. Поэтому можно предположить, что предцентрами $\text{CO}_3^-(2)$ -центров являются ионы CO_3^{2-} , локализованные на поверхности нанокристаллов апатита в водной среде, а $\text{CO}_3^-(1)$ -центров — расположенные в структурных позициях апатита.

В данной работе были выявлены высокотемпературные CO_3^- -радикалы, локализованные в структуре биоапатита кости. Можно предположить, что кристаллохимическая формула апатита кости близка по структуре к таковой для биоапатита эмали, и, в частности, содержит кальциевые вакансии, тогда предцентровая ситуация для этого радикала будет иметь вид



Это позволяет предположить, что часть высокотемпературных CO_3^- -

радикалов локализована в фосфорных позициях. Полученные результаты указывают на то, что эти радикалы изначально локализованы в фосфорных позициях, а в спектрах ЭПР полностью не проявляются из-за несовершенства структуры наночастиц апатита.

Температурная зависимость интенсивности компоненты от CO_2^- радикалов (рис. 6) указывает на то, что в зубной эмали имеются низко- и высокотемпературные молекулы CO_2 , с температурами декарбонизации около 300 и 550 К, соответственно.

Можно предположить, что низкотемпературные ионы CO_2^- и CO_3^- (2)-центры, исчезающие из спектра ЭПР эмали приблизительно в одном и том же температурном интервале, должны быть расположены на поверхности нанокристаллов апатита, а их концентрации могут быть взаимосвязаны. В подтверждение этого можно привести следующие соображения.

Известно [21], что небольшое количество растворенного в воде CO_2 присутствует в виде угольной кислоты H_2CO_3 , и еще меньше образуется ионов CO_3^{2-} при диссоциации этой кислоты в воде. Скорость, с которой CO_2 приходит в равновесие с H_2CO_3 и продуктами ее диссоциации в водных растворах, сравнительно низкая, но имеет большое физиологическое значение [21]. Исходя из этого, можно предположить, что в биоапатите достаточно долго может существовать водный раствор CO_2 , «замороженный» между нанокристаллами апатита и фибриллами коллагена, то есть реакция



будет в значительной степени смещена вправо. Соответственно, концентрации молекул CO_2 и ионов CO_3^{2-} , находящихся на поверхности нанокристаллов апатита в водной среде, должны быть взаимосвязаны. На возможность такого «замораживания» водного раствора CO_2 указывают и данные по концентрации CO_2^- и CO_3^- (2)-радикалов и температурах их декарбонизации (рис. 6). Из рисунка 6 и данных ПМР следует, что все три компонента в реакции (7) уходят из структуры эмали одновременно.

Кроме того, в эмали имеются и высокотемпературные молекулы CO_2 , присутствующие в структуре при отжиге до 1000°C. Для синтетических апатитов и образцов биоапатита было установлено, что CO_2^- радикалы, параметры которых близки к полученным в настоящей работе, локализованы в гидроксильных позициях структуры апатита [5]. Поэтому можно предположить, что, вероятнее всего, и в исследованных образцах биоапатитов эти молекулы (предцентры CO_2^- радикалов), занимают гидроксильные вакансии структуры.

Необходимо отметить, что концентрации и низкотемпературных, и высокотемпературных CO_2^- радикалов значительно больше концентрации CO_3^- радикалов.

Важным результатом является идентичность карбонатных цен-

тров зубной эмали (образец 1) и зуба крысы (образец 3), так как это позволяет проводить эксперименты по моделированию процессов развития зубного кариеса и мерах по его устранению.

Выявленные в данном исследовании азотные центры в эмали образуются при более высоких температурах, чем в кости. В спектре кости этот центр проявляется при ее отжиге до 700°C, а в эмали — до 900°C. Эти данные косвенно подтверждают, что источником азотных центров в биоминералах являются либо продукты разложения органического матрикса, либо фрагменты этого матрикса присутствуют в его структуре изначально, но не проявляются в спектрах ЭПР из-за несовершенства структуры биоапатита. Полипептиды являются основным компонентом органического матрикса, который образует с апатитом единый органоминеральный комплекс. В кости органической составляющей почти на порядок больше, чем в эмали и с этим можно связать проявление азотных центров при кристаллизации апатита кости. Для апатита эмали связь между азотными центрами и степенью кристалличности не такая однозначная. Исходя из характера проявления кислородных и карбонатных центров, усовершенствование структуры апатита эмали происходит при температурах 400–700°C, а азотные центры проявляются у эмали, отожженной до 900–1000°C. Дальнейшие исследования позволят уточнить как модель азотных центров в биоминералах, так и их связь с процессами образования биоминералов как единого органо-минерального комплекса.

5. ВЫВОДЫ

1. В зубной эмали установлено наличие новых для биоапатита кислородных центров $\text{OH}^- - \text{O}^- - \text{HO}^-$ и $\text{OH}^- - \text{O}^- - \text{OH}^-$, проявление которых наблюдается при более низких температурах отжига, чем в кости и синтетических карбонатапатитах. Предполагается, что внутриструктурные изменения в биоапатите, приводящие к проявлению этих центров, обусловлены как переходом биоапатита из нанокристаллического в макрокристаллическое состояние, так и изоморфными замещениями в кальциевых и гидроксильных позициях. По данным компьютерного моделирования, при замещениях карбонат-ионами в ближайшем окружении устойчивость O^- -центров с одним/двумя близкорасположенными протонами снижается.
2. Установлено, что в апатите эмали имеются высокотемпературные CO_2^- и CO_3^- радикалы. Предполагается, что CO_2^- -радикалы захватываются структурой апатита, а CO_3^- — изначально входят в фосфорные позиции. Это представляет интерес с медицинской точки зрения, так как имеются данные, указывающие на то, что эти радикалы способствуют развитию зубного кариеса.
3. Показано, что в апатите зубной эмали человека азотсодержащие парамагнитные центры проявляются при отжиге до 900°C, в отли-

чие от апатита кости, в котором эти центры проявляются при отжиге до 700°C. Предполагается, что эти центры обусловлены NO_2^- или $-\text{C}_2\text{NO}-$ радикалами, которые образуются при деструкции органического матрикса или изначально присутствуют в структуре апатита в виде пептидных фрагментов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Shi, A. Klocke, M. Zhang, and U. Bismayer, *American Mineralogist*, **88**: 1866 (2003).
2. P. Moens, F. Callens, and P. Mattys, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**: 2653 (1994).
3. L. Gylinskaya and Yu. Zanin, *Zh. Strukt. Khim.*, **39**: 821 (1998).
4. L. Gylinskaya, *Inorg. Mat.*, **41**: 503 (2004).
5. А. Брик, А. Шпак, В. Карбовский и др., *Минерал. журнал*, **27**: 5 (2005).
6. D. Scharm, J. Terra, A. Rossi, and D. Ellis, *Phys. Rev. B*, **63**: 024107 (2001).
7. M. Fleet, X. Liu, and P. King, *American Mineralogist*, **89**: 1419 (2004).
8. А. Брик, А. Шпак, А. Клименко и др., *Минерал. журнал*, **28**: 20 (2006).
9. А. Шпак, А. Калиниченко, В. Карбовский и др., *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **2**, вып. 2: 590 (2004).
10. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм* (Москва: ИЛ, 1963).
11. А. Brik, G. Kenner, O. Atamanenko et al., *Минерал. журнал*, **23**: 44 (2001).
12. А. Шпак, Е. Калиниченко, В. Карбовский и др., *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **2**, вып. 1: 153 (2004).
13. Л. Гилянская, *Журн. структурной химии*, **42**: 446 (2001).
14. H. Tochon-Danguy, M. Reoffroy, and C. Baud, *Archs Oral Biol.*, **25**: 357 (1980).
15. S. Hauptmann, H. Dufner, and J. Brickmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**: 635 (2003).
16. J. Hughes, M. Cameron, and K. Crowley, *American Mineralogist*, **74**: 870 (1989).
17. D. Zahn, O. Hochrein, and Z. Anorg, *Allgem. Chem.*, **632**: 79 (2006).
18. N. Leeuw, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**: 3865 (2002).
19. D. Fisler, J. Gale, and R. Cygan, *American Mineralogist*, **85**: 217 (2000).
20. Р. Миняев, *Усп. химии*, **63**: 939 (1994).
21. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, *Современная неорганическая химия* (Москва: Мир: 1968).
22. П. Эткинс, М. Саймон, *Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов* (Москва: Мир: 1970).
23. Дж. Вертц, Дж. Болтон, *Теория и практические приложения метода ЭПР* (Москва: Мир: 1973).