

УДК 549.753.1:548.32:543.442.2:543.429.22/.23

А.Б. Брик¹, О.В. Франк-Каменецкая², В.А. Дубок³, Е.А. Калиниченко¹,
М.А. Кузьмина², М.Л. Зорина², Н.А. Дудченко¹, А.М. Калиниченко¹, Н.Н. Багмут¹

¹ Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: abrik@igmof.gov.ua

² Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. проф. образования "С.-Петербург. гос. ун-т"
199034, г. Санкт-Петербург, Россия, Университетская наб., 7/9

³ Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, ул. Кржижановского, 3

ОСОБЕННОСТИ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ В СИНТЕТИЧЕСКИХ КАРБОНАТФТОРАПАТИТАХ

С помощью рентгеноструктурных и спектроскопических (ЯМР, ИКС, ЭПР) методов исследованы закономерности изоморфных замещений в катионных и анионных позициях в структуре фторапатита (ФАП). Методом обратного соосаждения синтезированы ФАП с разным содержанием F, Ca, Na, CO_3^{2-} и OH-групп. При частичных замещениях $\text{Ca} \rightarrow \text{Na}$, $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ и одинаковом содержании F параметр элементарной ячейки a уменьшается, а параметр c увеличивается. Снижение содержания F приводит к обратным закономерностям: a увеличивается, а c уменьшается. Аналогичная закономерность наблюдается в апатитах в изоморфном ряду $\text{F} \rightarrow \text{OH}^-$: рост параметра a и снижение параметра c . Определены характеристики спектров ЯМР ядер ^{31}P , ^{19}F и ^1H , а также их зависимость от особенностей структуры и состава исследованных образцов. Благодаря использованию комплекса спектроскопических методов показано, что углерод входит в структуру синтезированных апатитов в виде ионов CO_3^{2-} (в основном B -тип замещения) и нейтральных молекул CO_2 , замещающих вакантные позиции F в каналах структуры.

Ключевые слова: синтез, карбонатфторапатит, ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, рентгеноструктурный анализ, инфракрасная спектроскопия.

Введение. Карбонатфторгидроксилапатиты достаточно широко распространены в неживой природе и в высокоминерализованных тканях живых организмов. Они встречаются в различных породах [3, 11, 13, 15, 16 и др.] и их кристаллохимия в той или иной мере отражает их генезис. В синтетических и биологических карбонатсодержащих апатитах концентрация карбоната находится в диапазоне 1—9 мас. % [4, 5, 8, 10, 17 и др.]. Роль ионов CO_3^{2-} в биологической минерализации твердых тканей до сих пор до конца не выяснена. Известно, что наличие карбоната в апатите

увеличивает его реакционную способность и растворимость — свойства, наиболее важные для процесса ре- и деминерализации твердых биологических тканей [17]. Ионы CO_3^{2-} могут замещать ионы OH^- (F^-) в каналах структуры апатита вдоль оси [001] (A -тип замещения) и ионы PO_4^{3-} (B -тип замещения) [4, 6, 9, 10, 13, 18, 19 и др.]. При B -типе замещения с увеличением содержания CO_3^{2-} параметр элементарной ячейки a уменьшается, параметр c немного увеличивается. Замещение A -типа приводит к существенному росту параметра a и незначительному снижению параметра c .

До конца не выяснена и роль молекул H_2O в природных и синтетических карбонатапатитах, хотя известно, что они входят в структуру именно таких соединений. Это существенно,

© А.Б. БРИК, О.В. ФРАНК-КАМЕНЕЦКАЯ,
В.А. ДУБОК, Е.А. КАЛИНИЧЕНКО,
М.А. КУЗЬМИНА, М.Л. ЗОРИНА, Н.А. ДУДЧЕНКО,
А.М. КАЛИНИЧЕНКО, Н.Н. БАГМУТ, 2013

т. к. апатиты кристаллических пород представляют собой в основном фторапатиты (ФАП), а синтетические и биогенные апатиты формируются в водной среде.

Проведены многочисленные исследования структуры и состава абиогенных природных, биологических и синтетических карбонат-apatитов с применением разных физических методов [2, 7, 11, 13, 14, 16, 18, 19 и др.]. Определены места локализации ионов CO_3^{2-} , идентифицированы различные карбонатсодержащие ион-радикалы (CO_2^- , CO_3^- , CO_3^{3-}), фтор- и гидроксилсодержащие кислородные парамагнитные центры ($\text{F}^- - \text{O}^- - \text{F}^-$, $\text{OH}^- - \text{O}^- - \text{OH}^-$, $\text{OH}^- - \text{O}^-$ и др.). Однако особенности сложного изоморфизма карбонат-apatитов остаются дискуссионными и недостаточно изученными. Одна из причин этого — разобщенность исследователей, использующих спектроскопические и дифракционные методы исследования, что не позволяет дать совместную взаимодополняющую интерпретацию полученных результатов.

Синтез аналогов биоapatитов и изучение особенностей их строения важны и с научной, и с прикладной точки зрения. Получение максимально подобных биоapatиту по структуре и составу синтетических аналогов существенно для их ассимиляции в биологических тканях.

Целью данной работы было изучение ионных замещений в анионных и катионных позициях синтетических карбонатфторапатитов (КФАП) и сопутствующих дефектов, в том числе вхождение молекул H_2O в структуру, с помощью методов ЭПР и ЯМР с привлечением данных порошковой рентгенографии и ИК-спектроскопии.

Объекты и методы исследования. *Объекты исследования* — монофазные образцы ФАП с содержанием CO_2 0—4,03 мас. %, синтезированные методом обратного осаждения [10] (табл. 1). Синтез апатитов проводили при температуре 90—100 °С. В 1 М раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ добавляли по каплям при непрерывном перемешивании 0,1 М раствор гидрокарбоната и гидрофосфата натрия ($\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_3$), в ряде случаев — совместно с гидрокарбонатом и гидрофосфатом аммония ($\text{NH}_4\text{HCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$). Добавляемый раствор содержал NaF в таком количестве, чтобы отношение F/P составляло 0,4—0,5. Значения pH на уровне 8—10 поддерживали, добавляя раствор NaOH или NH_4OH . После завершения осаждения раствор выдерживали в течение 2 ч при температуре 90—100 °С, затем осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при $T = 110$ °С в течение суток.

Все образцы были исследованы с помощью методов рентгеновской порошковой дифрактометрии, инфракрасной спектроскопии (ИКС) и различных химических методов. Рентгеновские исследования по методу порошка (фазовый анализ, определение параметров элементарной ячейки) проводили на дифрактометре ДРОН (Cu-K α или Co-K α , графитовый монохроматор). Параметры элементарной ячейки определяли по методу наименьших квадратов по 10—14 рефлексам. В качестве внутреннего эталона применяли германий. Дальнейшие исследования (ИКС, определение элементного состава) проводили на монофазных образцах. ИК-спектры апатитов были сняты в области 400—1700 cm^{-1} на спектрометре с разрешени-

Таблица 1. Фазовый состав, параметры элементарной ячейки и химический состав апатитов

Table 1. Phase composition, parameters of elementary cell and chemical composition of apatites

Номер образца	Параметры элементарной ячейки,		Химический состав, мас. %							Относительное количество замещения В-типа, %
	<i>a</i>	<i>c</i>	CO_2	F	CaO	P_2O_5	Na_2O	NH_3	Σ	
C-44	9,375(1)	6,890(1)	0	4,65	H/o	H/o	—	—	—	0
A-1	9,360(1)	6,901(1)	H/o	2,6	"	"	H/o	—	—	100
A-2	9,323(1)	6,915(1)	"	4,6	"	"	"	—	—	100
C-60	9,332(1)	6,902(1)	2,42	3,5	54,43	37,45	0,04	H/o	98,52	93
C-61	9,322(1)	6,899(1)	4,03	3,5	54,62	35,41	0,56	"	97,32	93
C-62	9,314(1)	6,899(1)	2,71	3,3	54,60	35,64	1,05	0,021	97,94	94
C-63	9,328(1)	6,899(1)	2,13	4,2	56,62	35,44	0,04	0,086	98,15	92

Примечание. H/o — не определяли, "—" — отсутствует.

Note. H/o — was not determined, "—" — is absent.

ем 2 см^{-1} . Образцы готовили, нанося порошковую суспензию на подложки из КВг, толщину слоя проверяли по пропусканию Р–О связи (1200 см^{-1}) вне полосы поглощения и в максимуме поглощения этой полосы (80 и 20–25 % соответственно).

Для определения содержания Са, Р, Na в апатите использовали рентгеноспектральный микроанализ с электронным возбуждением спектра на сканирующих электронных микроскопах *Camscan-4* и *АТВ-55* (аналитики Ю.Л. Крейцер, М.Р. Павлов). Определение содержания углерода и азота проводили с применением газообъемного метода при прокаливании образца до $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ в токе кислорода, фтора — метода селективных электродов с внутренним стандартом (аналитик С.Н. Зими́на).

Основные методы исследования — ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^{19}F и ^{31}P были сняты на импульсном спектрометре с Фурье-преобразованием *AVANCE-400 (Bruker)* по стационарной и *MAS (magic angle spinning)* методике. Спектры *MAS* ЯМР были получены при частоте вращения образцов 5 кГц. Химические сдвиги (в миллионных долях — ppm) линий ЯМР ^1H измеряли относительно тетраметилсилана (ТМС), линий от других ядер — относительно частоты Лармора при установках постоянного магнитного поля, как и для ТМС. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ–1306 (диапазон длин волн $\lambda = 3,2 \text{ см}$) для образцов, предварительно облученных γ -лучами изотопа Co^{60} (доза облучения $D = 5 \text{ Мрад}$).

Экспериментальные результаты и их обсуждение. *Порошковая рентгенография.* Результаты РФА позволили отобрать монофазные образцы и определить параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) синтезированных апатитов (табл. 1). Значения ПЭЯ ФАП, синтезированного при отсутствии в растворе ионов CO_3^{2-} (обр. С-44), приблизительно равны ПЭЯ стехиометрического ФАП (СФА) ($a = 9,3684$, $c = 6,8841 \text{ \AA}$, *JCPDS* № 15-0876). Для остальных синтезированных апатитов (обр. А-1, А-2, С-60, С-61, С-62, С-63) значения параметра $a = 9,314\text{--}9,360$ и меньше, чем у СФА и обр. С-44, значения параметра $c = 6,899\text{--}6,915$ — больше соответствующего параметра СФА и обр. С-44. Таким образом, исходя из параметров элементарной ячейки установлено, что апатиты, осажденные из растворов с ионами

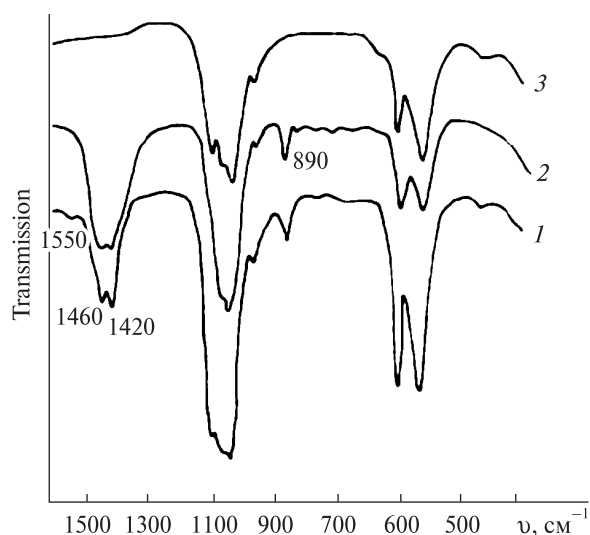


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных апатитов: 1–3 — обр. С-63, А-2 и С-44 соответственно

Fig. 1. IR-spectra of synthesized apatites: 1–3 — the samples of С-63, А-2 and С-44, correspondingly

CO_3^{2-} — это карбонатапатиты *B*- или преимущественно *B*-типа (ионы CO_3^{2-} замещают только или преимущественно ионы PO_4^{3-}). Предположив, что состав синтезированных апатитов близок к стехиометрическому (вакансии $\square\text{Ca}$ отсутствуют) и исходя из значений параметра c , их можно расположить в ряд по убыванию содержания CO_3^{2-} *B*-типа следующим образом: А-2 \gg С-60 \approx А-1 $>$ С-61 \approx С-62 \approx С-63 (максимальное значение параметра соответствует максимальному содержанию ионов CO_3^{2-}). Исходя из значений параметра a такой ряд составить невозможно, поскольку значения этого параметра зависят и от содержания CO_3^{2-} (уменьшаются), и от содержания молекул H_2O , ОН-групп и крупных катионов NH_4^+ (увеличиваются).

ИК-спектроскопия. На ИК-спектрах обр. А-1 и А-2 присутствуют интенсивные линии 880 , 1420 и 1460 см^{-1} (рис. 1), обусловленные колебаниями CO_3^{2-} -ионов *B*-типа. На спектрах обр. С-60, С-61, С-62 и С-63 присутствует и слабая полоса 1550 см^{-1} , что свидетельствует о наличии в этих апатитах незначительного количества CO_3^{2-} -ионов *A*-типа в каналах структуры. При этом относительное количество CO_3^{2-} -ионов *B*-типа (C_B), определенное по соотношению интегральных интенсивностей соответствующих линий на ИК-спектрах, $\geq 92 \%$ (обр. С-63, рис. 1).

Данные химических анализов. В исследованных апатитах содержится 2,6–4,65 мас. % F

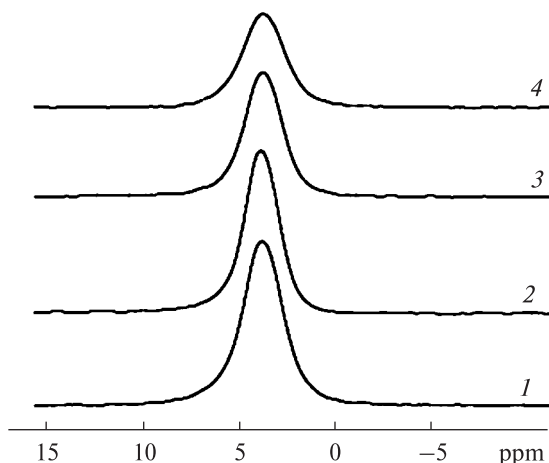


Рис. 2. Спектры MAS ЯМР ³¹P апатита с разным содержанием CO₂ и F: 1–4 — обр. А1, С-44, С-60 и С-61 соответственно

Fig. 2. Spectra of ³¹P MAS NMR of apatites with different amounts of CO₂ and F: 1–4 — the samples of А1, С-44, С-60 and С-61, correspondingly

(табл. 1), что во многих образцах (С-44, А-2, С-63) существенно превышает содержание F в СФА (3,37 мас. % F). В обр. С-62 и А-1 содержание F меньше, чем в СФА, что позволяет предполагать присутствие в каналах структуры этих апатитов ионов OH⁻ и/или молекул H₂O. В апатитах смешанного типа (обр. С-60, С-61, С-62, С-63) содержится 2–4 мас. % CO₃²⁻. Для этих образцов соотношение (Ca + Na + NH₄)/(P + C_B) ≈ 1,67 (содержание всех компонент дано в формульных единицах), что приблизительно равно соответствующей величине для СФА. Это свидетельствует о практически полном отсутствии в синтезированных апатитах □Ca.

Обратная корреляция между содержанием углерода в апатитах смешанного типа и значениями параметра *c* отсутствует. Как было показано выше, вакансии □Ca в этих апатитах отсутствуют, а значения C_B практически равны

(табл. 1), поэтому отсутствие этой корреляции можно объяснить тем, что углерод в ряде исследованных образцов (например С-61, С-62) присутствует не только в виде изоморфной примеси (иона CO₃²⁻ В-типа), но и в других формах. Как будет показано, результаты ЯМР и ЭПР исследований подтверждают это предположение.

Данные ЯМР. Спектры MAS ЯМР ³¹P образцов апатита с разным содержанием CO₂ и F (обр. С-44, А-1, С-60 и С-61) представляют собой одиночные линии с одинаковым химическим сдвигом δ = 3,73 ppm и заметно отличающимися значениями ширины линий на половине высоты Δν_{1/2} (рис. 2; табл. 2). Видно, что увеличение общего содержания углерода (независимо от формы его нахождения) приводит к увеличению ширины линии (что свидетельствует о снижении кристалличности образцов), однако ν_{1/2} не зависит от содержания F.

При увеличении содержания CO₂ спектры MAS ЯМР ¹⁹F заметно меняются (рис. 3; табл. 2). Спектр бескарбонатного ФАП (обр. С-44) представлен одной достаточно узкой компонентой на δ = -101,5 ppm. Появление в структуре углерода приводит к смещению этой компоненты в сторону меньших значений δ (более высоких частот), расщеплению на две компоненты и заметному их уширению. Увеличение содержания CO₂ до 4,03 мас. % (обр. С-61) приводит к максимальным сдвигу и уширению обеих компонент. Уменьшение содержания F в обр. А-1 относительно обр. А-2 приводит к уширению линии F, однако величина δ остается практически такой, как в беспримесном ФАП. Смещение линий ЯМР ¹⁹F на меньшие значения указывает на снижение электронного экранирования ядер F, расщепление на две компоненты — появление двух неэквивалентных позиций F [12]. Появление двух компонент соответствует увели-

Таблица 2. Параметры спектров MAS ЯМР ¹H, ¹⁹F и ³¹P апатитов
Table 2. Spectrums parameters of ¹H, ¹⁹F and ³¹P MAS NMR of apatites

Номер образца	¹ H		¹⁹ F		³¹ P	
	I(H ₂ O)	I(OH)	δ	Δν _{1/2}	δ	Δν _{1/2}
	отн. ед.		ppm			
С-44	0,54	0,26	-101,5	3,2	3,73	2,09
А-1	1	1	-101,7	4,7	3,73	2,36
С-60	0,2	0,2	-101,7 -98,7	~4,0 ~4,6	3,73	2,36
С-61	0,2	0,2	-99,0 -97,0	~4,0 ~6,6	3,73	2,64

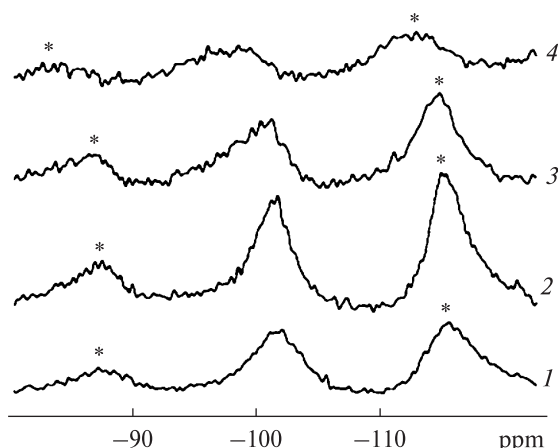


Рис. 3. Спектры MAS ЯМР ^{19}F апатита с разным содержанием CO_2 и F: 1–4 — обр. А1, С-44, С-60 и С-61 соответственно. Звездочками обозначены вращательные сателлиты

Fig. 3. Spectra of ^{19}F MAS NMR of apatites with different amounts of CO_2 and F: 1–4 — the samples of А1, С-44, С-60 and С-61, correspondingly. The spinning sidebands are marked by asterisks

чению содержания CO_2 . По-видимому, компоненты на $\delta = -101,5 \div -99,0$ ppm, присутствующие на спектре бескарбонатного апатита, обусловлены наличием ионов F^- в каналах (структурные позиции F1), компоненты на $\delta = -98,7 \div -97,0$ ppm — вероятнее всего, ионов F^- , локализованных вблизи ионов CO_3^{2-} и замещающих один из тетраэдрических ионов кислорода, что приводит к образованию анионов $[\text{CO}_3\text{F}]^{3-}$ (позиция F2).

Спектры MAS ЯМР ^1H исследованных апатитов состоят из двух компонент, обусловленных протонами молекул H_2O ($\delta = 6,35$ ppm) и протонами OH-групп на $\delta = 2,1\text{--}2,4$ ppm (рис. 4; табл. 2). Величина сдвигов этих компонент хорошо согласуется с данными [7] для молекул H_2O и OH-групп в структуре апатита. Количество OH-групп и молекулярной H_2O максимально в КФАП, в котором количество F недостаточно, чтобы занять полностью по-

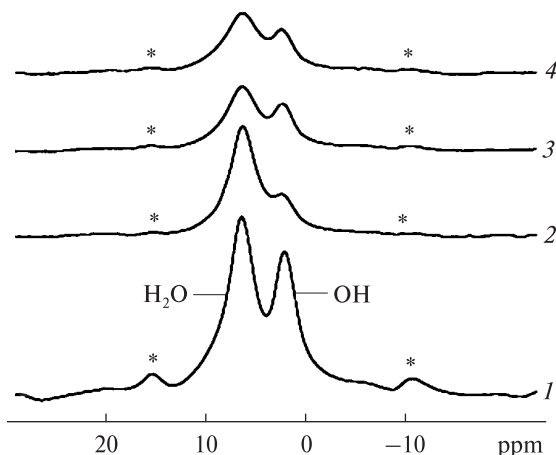


Рис. 4. Спектры MAS ЯМР ^1H апатита с разным содержанием CO_2 и F: 1–4 — обр. А1, С-44, С-60 и С-61 соответственно. Звездочками обозначены вращательные сателлиты

Fig. 4. Spectra of ^1H MAS NMR of apatites with different amounts of CO_2 and F: 1–4 — the samples of А1, С-44, С-60 and С-61, correspondingly. The spinning sidebands are marked by asterisks

зиции ионов F^- в каналах структуры (обр. А-1, табл. 2). Гидроксильные группы обр. А-1 проявляются в спектре ЯМР ^1H на $\delta = 2,12$ ppm и, по-видимому, входят в структуру апатита. В бескарбонатном апатите (обр. С-44) количество OH-групп в четыре раза меньше, чем в обр. А-1. В обр. С-44 OH-группы, вероятнее всего, локализованы на поверхности наноразмерных кристаллитов апатита, поскольку содержание F в этом образце выше, чем в СФА. В остальных образцах КФАП количество OH-групп приблизительно одинаково, поскольку интенсивность (и ширина) соответствующих компонент в спектрах ЯМР также приблизительно одинаковая. Величина химических сдвигов для протонов OH-групп в синтезированных КФАП разная. Если не учитывать значение δ для обр. С-44, то можно отметить тенденцию увеличения химического сдвига и расщепления линии от

Таблица 3. Относительное содержание адсорбированных и структурных молекул H_2O и OH-групп в апатитах

Table 3. Relative amounts of the adsorbed and structural H_2O molecules and OH-groups in apatites

Номер образца	$\text{H}_2\text{O}_{\text{алс}}$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{стр}}$	ОН-группы	CO_2 , мас. %	Номер образца	$\text{H}_2\text{O}_{\text{алс}}$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{стр}}$	ОН-группы	CO_2 , мас. %
С-44	0,60	0	0	0	С-61	0,50	0,35	0,40	4,03
А-1	1	1	1	+	С-62	0,60	0,50	0,66	2,71
А-2	0,83	0,74	0,77	+	С-63	0,52	0,35	0,52	2,13
С-60	0,74	0,35	0,57	2,42					

Примечание. По данным стационарного ЯМР ^1H в обр. А-1 содержится, мас. %: $\text{H}_2\text{O}_{\text{стр}}$ — ~1; OH-групп — ~0,1. Note. By the data of NMR ^1H the sample А-1 contains, мас. %: $\text{H}_2\text{O}_{\text{стр}}$ — ~1; OH-groups — ~0,1.

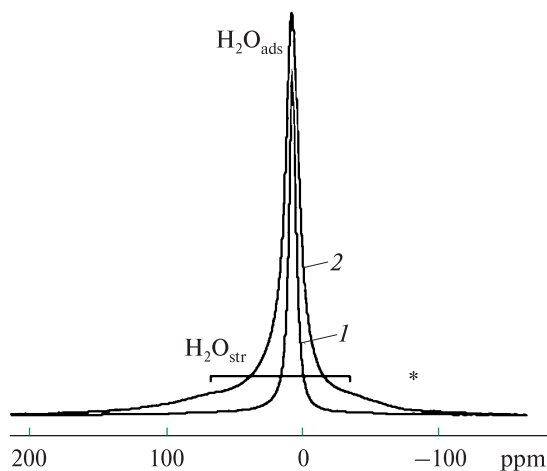


Рис. 5. Спектры стационарного ЯМР ^1H апатита с разным содержанием CO_2 и F: обр. С-44 (1) и А-1 (2). Указано положение дублета $\text{H}_2\text{O}_{\text{стр}}$

Fig. 5. Spectra of stationary ^1H NMR of apatites with different amounts of CO_2 and F: the samples of С-44 (1) and А-1 (2). The position of $\text{H}_2\text{O}_{\text{стр}}$ doublet is indicated

ОН-групп на две компоненты с ростом содержания CO_2 . Для обр. С-60 и С-61 с одинаковым содержанием F, но существенно разным содержанием CO_2 компонента от ОН-групп расщепляется на две компоненты — $\delta = 2,12$ и $\delta_1 = 2,43$ ppm (рис. 4; табл. 3), причем в спектре обр. С-61 с максимальным количеством CO_2 практически вся интенсивность сосредоточена на δ_1 . Таким образом, для КФАП отмечается тенденция образования двух типов распределения атомов F и двух типов распределения ОН-групп.

Химический сдвиг компонент от молекул H_2O исследованных образцов не зависит от их состава. Наблюдается тенденция увеличения ширины линии $\nu_{1/2}$ с ростом содержания CO_2 . Это может быть обусловлено уменьшением плотности апатита с ростом содержания CO_2 [3], т. е. увеличением подвижности молекул H_2O , адсорбированных на поверхности.

Стационарные спектры ЯМР ^1H исследованных образцов представлены, по крайней мере, тремя компонентами (рис. 5; табл. 3). Отчетливо проявляются две компоненты от молекул H_2O , различающихся фиксацией в структуре — узкая компонента на $\delta = 7,9$ ppm от адсорбированных молекул и дублет на $\delta \approx \approx 20$ ppm, с дублетным расщеплением $\Delta\nu \approx \approx 34$ кГц от структурных молекул. Параметры дублета близки к известному пейковскому дублету для молекул H_2O в структуре гипса [1]. Кроме того, в районе $\delta = 2,4-3,0$ ppm наблюдаются слаборазрешенные компоненты от ОН-групп. Количество структурных молекул H_2O максимально в обр. А-1 ($\approx 1,0$ мас. %). Минимальное содержание таких молекул наблюдается в карбонатапатитах смешанного типа и на уровне тенденции коррелирует с содержанием ОН-групп (табл. 3). В бескарбонатном апатите (обр. С-44) такие молекулы не обнаружены. В общем, при росте содержания F количество молекул H_2O , жестко фиксированных в структуре, уменьшается, при росте содержания CO_2 увеличивается.

Данные ЭПР. В спектрах ЭПР исходных образцов сигналы от парамагнитных ионов или ион-радикалов не обнаружены. После облучения образцов γ -лучами в спектрах проявляются кислородные парамагнитные центры (ПЦ) в С-, N-, F-содержащих ион-радикалах (табл. 4). Значения концентрации N-содержащих центров максимальны в бескарбонатном фторапатите (обр. С-44) и в Na-содержащих КФАП В-типа (обр. А-1, А-2). Ранее такие центры наблюдались в синтетических апатитах, полученных из CaNO_3 [2], что было объяснено незначительным остатком этой фазы в осадках. Количество радикалов CO_2^- максимально в Na, NH_4 -содержащем КФАП смешанного типа с максимальным в этой группе содержанием CO_2 (обр. С-61).

Таблица 4. Интенсивность (отн. ед.) сигналов ЭПР от парамагнитных центров в апатитах

Table 4. Intensity (in relative units) of EPR signals from paramagnetic centers in apatites

Номер образца	NO_3^{2-}	CO_2^-	CO_3^-	$\text{F}^- - \text{O}^- - \text{F}^-$	Номер образца	NO_3^{2-}	CO_2^-	CO_3^-	$\text{F}^- - \text{O}^- - \text{F}^-$
С-44	2,39	Н/о	Н/о	0,70	С-61	0,78	46,77	9,67	0,18
А-1	2,04	10,14	"	0,19	С-62	0,65	25,69	11,28	0,06
А-2	2,64	2,65	"	0,18	С-63	0,90	17,59	10,52	0,17
С-60	0,59	26,51	9,16	0,31					

Примечание. Н/о — не определяли.

Note. Н/о — was not determined.

Для таких апатитов наблюдается прямая зависимость между содержанием CO_2 и концентрацией радикалов CO_2^- . Параметры спектра ЭПР этого радикала указывают на замещение $\text{CO}_2^- \rightarrow \text{F}^-$ в каналах структуры апатита [11]. Такое замещение подтверждается и увеличением содержания CO_2^- при снижении содержания F (табл. 4). Вхождение нейтральных молекул CO_2 в каналы структуры апатита не приводит к образованию апатита А-типа по схеме $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{F}^-$. Концентрация радикалов CO_3^- в исследованных апатитах существенно не зависит от химического состава образцов.

Концентрация наиболее типичного для природных апатитов ПЦ $\text{F}^- - \text{O}^- - \text{F}^-$ максимальна в бескарбонатном ФАП (обр. С-44). В КФАП зависимость количества этого ПЦ от состава образцов не прослеживается. Так, в обр. А-1 и А-2 содержание F различается почти вдвое, однако концентрация ПЦ практически одинакова (табл. 4). Минимальное содержание этого центра установлено в образце с максимальным содержанием Na (обр. С-62), что хорошо соответствует модели образования такого центра, т. к. вхождение Na в структуру апатита приводит к уменьшению положительного заряда и не создает предпосылок для вхождения более отрицательного аниона.

Еще один характерный для природных апатитов ПЦ $\text{OH}^- - \text{O}^-$ в исследованных образцах не обнаружен, возможно, из-за интенсивного центра NO_3^{2-} .

Выводы. Результаты исследования, проведенного с помощью комплекса методов (РФА, ИКС, ЯМР, ЭПР), показали, что синтезированные по методу обратного соосаждения ФАП — это карбонатапатиты В или преимущественно В-типа (относительное количество ионов CO_3^{2-} В-типа $\geq 92\%$) практически стехиометрического состава.

По результатам ЯМР и ЭПР исследований установлено, что углерод входит в структуру синтезированных апатитов не только в виде ионов CO_3^{2-} , замещающих преимущественно ионы PO_4^{3-} , но и в виде нейтральных молекул CO_2 , замещающих ионы фтора в каналах структуры. По мере увеличения содержания оксидов углерода в структуре степень кристалличности синтезированного материала уменьшается. С помощью резонансных методов показано, что ионы F^- локализованы и в каналах и замещают один из тетраэдрических ионов кислорода, что приводит к образованию

анионов $[\text{CO}_3\text{F}]^{3-}$ и позволяет объяснить характерное для части синтезированных апатитов содержание F выше стехиометрического.

С помощью метода ЯМР установлено, что в бескарбонатном ФАП структурные молекулы H_2O отсутствуют, однако они содержатся в разном количестве во всех карбонатсодержащих апатитах. Прямой корреляции между количеством структурных молекул H_2O и содержанием CO_2 не установлено.

Особенности изоморфизма синтезированных апатитов влияют на значения параметров элементарной ячейки и приводят к отсутствию корреляции между этими значениями и содержанием ионов CO_3^{2-} .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ГФФИ Украины (проекты Ф40.7/041 и Ф53.6/026) и РФФИ (проекты 11-05-90425-Укр_ф_а и 13-05-90432-Укр_ф_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963. — 551 с.
2. Брик А.Б., Шпак А.П., Карбовский В.Л. и др. ЭПР наноразмерных частиц в биогенных и синтетических карбонатсодержащих апатитах // *Мінерал. журн.* — 2005. — **27**, № 1. — С. 5—26.
3. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы: Пер. с англ. — М.: Мир, 1966. — Т. 5. — 408 с.
4. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. — Киев: Наук. думка, 1998. — 297 с.
5. Россеева Е.В., Франк-Каменецкая О.В., Шварц У., Книп Р. Изоморфные замещения в структуре карбонатсодержащих фторапатитов, полученных при биомиметическом синтезе // *Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 7.* — 2009. — № 3. — С. 35—48.
6. Франк-Каменецкая О.В., Голубцов В.В., Пухур О.Л. и др. Нестехиометрический апатит твердых тканей зубов человека (возрастные изменения) // *Зап. ВМО.* — 2004. — № 5. — С. 104—114.
7. Cho G., Wu Y., Ackerman J.L. Detection of Hydroxyl Ions in Bone Mineral by Solid-State NMR Spectroscopy // *Science.* — 2003. — **300**, No 5. — P. 1123—1127.
8. Elliott J.C., Bollet-Quivogne F.R.G., Anderson P. et al. Acidic demineralization of apatites studied by scanning X-ray microradiography and microtomography // *Miner. Mag.* — 2005. — **69**, No 5. — P. 643—652.
9. Elliott J.C., Holcomb D.W., Young R.A. Infrared determination of the degree of substitution of hydroxyl by carbonate ions in human dental enamel // *Calcif. Tissue Int.* — 1985. — **35**, No 2. — P. 372—378.
10. Frank-Kamenetskaya O., Kol'tsov A., Kuz'mina M. et al. Ion substitutions and non-stoichiometry of carbonated apatite-(CaOH) synthesised by precipitation and hydrothermal methods // *J. Mol. Str.* — 2011. — **992**. — P. 9—18.

11. *Gilinskaya L.G.* Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Carbonate Centers in Natural Apatites // *Inorg. Mat.* — 2005. — **41**, No 5. — P. 503–508.
12. *Mac Kenzie K.J.D., Smith M.E.* Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials. — Amsterdam; London; Tokio: Pergamon, 2002. — 727 p.
13. *Pan Y., Fleet M.E.* Compositions of the Apatite-Group Minerals: Substitution Mechanisms and Controlling Factors // *Revs in Mineralogy and Geochemistry.* — 2002. — **48**, No 1. — P. 13–49.
14. *Panda R.N., Hsieh M.F., Chung R.J., Chin T.S.* FTIR, XRP, SEM and Solid — State NMR investigation of carbonate-containing hydroxyapatite nanoparticles synthesized by hydroxide-gel technique // *J. Phys. and Chem. Solids.* — 2003. — **64**, No 2. — P. 193–199.
15. *Piccoli P.M., Candela P.A.* Apatite in Igneous Systems // *Revs in Mineralogy and Geochemistry.* — 2002. — **48**, No 1. — P. 255–292.
16. *Regnier P., Lasaga A.C., Berner R.A. et al.* Mechanism of CO_3^{2-} substitution in carbonate-fluorapatite: Evidence from FTIR-spectroscopy, ^{13}C NMR and quantum mechanical calculations // *Amer. Miner.* — 1994. — **79**. — P. 809–818.
17. *Rosseeva E.V., Buder J., Simon P. et al.* Synthesis, characterization and morphogenesis of carbonated fluorapatite — gelatine nanocomposites: a complex biomimetic approach toward the mineralization of hard tissues // *Chem. Mater.* — 2008. — **20**, No 19. — P. 6003–6013.
18. *Schramm D.U., Rossi A.M.* Electron spin resonance (ESR) studies of CO_2^- radicals in irradiated A and B-type carbonate-containing apatites // *Appl. Radiat. Isot.* — 2000. — **52**, No 5. — P. 1085–1091.
19. *Tochon-Danguy H.J., Reoffroy M., Vaund C.A.* Electron-spin resonance study of the effects of carbonate substitutions in synthetic apatites from human teeth // *Archs. Oral Biol.* — 1980. — **25**, No 2. — P. 357–361.

Поступила 10.04.2013

О.Б. Брик, О.В. Франк-Каменецка, В.А. Дубок, О.А. Калініченко, М.А. Кузьміна, М.Л. Зоріна, Н.О. Дудченко, А.М. Калініченко, М.М. Багмут

ОСОБЛИВОСТІ ІЗОМОРФНИХ ЗАМІЩЕНЬ У СИНТЕТИЧНИХ КАРБОНАТФТОРАПАТИТАХ

За допомогою рентгеноструктурних і спектроскопічних (ЯМР, ІКС, ЕПР) методів досліджено закономірності ізоморфних заміщень у катіонних і аніонних позиціях у структурі фторапатиту (ФАП). Методом зворотного співосадження синтезовано ФАП з різним вмістом F, Ca, Na, CO_3^{2-} і OH-груп. За часткового заміщення $\text{Ca} \rightarrow \text{Na}$, $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ і однакового вмісту F параметр елементарної комірки a зменшується, а параметр c збільшується. Зниження вмісту F призводить до зворотних закономірностей: a — збільшується,

а c — зменшується. Аналогічна закономірність спостерігається в апатитах в ізоморфному ряду $\text{F} \rightarrow \text{OH}$: ріст параметра a і зниження параметра c . Визначено характеристики спектрів ЯМР ядер ^{31}P , ^{19}F та ^1H , а також їх залежність від особливостей структури і складу досліджених зразків. Внаслідок застосування комплексу спектроскопічних методів показано, що вуглець входить до структури синтезованих апатитів у вигляді іонів CO_3^{2-} (переважно B-тип заміщення) і нейтральних молекул CO_2 , що заміщують вакантні позиції F в каналах структури.

Ключові слова: синтез, карбонатфторапатит, ядерний магнітний резонанс, електронний парамагнітний резонанс, рентгеноструктурний аналіз, інфрачервона спектроскопія.

A.B. Brik, O.V. Frank-Kamenetskaya, V.A. Dubok, E.A. Kalinichenko, M.A. Kuz'mina, M.L. Zorina, N.O. Dudchenko, A.M. Kalinichenko, N.N. Bagmut

THE FEATURES OF ISOMORPHIC SUBSTITUTIONS IN SYNTHETIC CARBONATEFLUORAPATITES

The isomorphous substitutions in cationic and anionic positions in the fluorapatite (FAP) structure have been investigated by X-ray diffraction and spectroscopy (NMR, IR-spectroscopy, EPR) methods. FAP with different content of F, Ca, Na, CO_3^{2-} and OH-groups have been synthesized by the method of reverse coprecipitation. The elementary cell parameter a diminishes, parameter c increases at the partial substitutions of $\text{Ca} \rightarrow \text{Na}$, $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ and the same F content. The decrease of F content results in reverse correlations: a increases, but c diminishes. Analogous correlation is observed in apatites in the isomorphous row of $\text{F} \rightarrow \text{OH}$: the parameter a increases and the parameter c decreases. The increase of CO_2 content results in the noticeable increases of the half height line width ($\Delta\nu_{1/2}$) with the same chemical shift in the ^{31}P MAS NMR spectra of apatites of different composition. That is explained by the apatite density decrease. Two bands in the ^{19}F MAS NMR spectra are caused by F atoms in nonequivalent structural positions: components on $\delta \approx -101$ ppm (F1 — F atoms in the structural columns) and ≈ -98 ppm (F2). The F2 atoms, more possibly, are localized near CO_3^{2-} ions and are substituted for one of tetrahedron oxygens that results in formation of $[\text{CO}_3\text{F}]^{3-}$ anions and explains F surplus in carbonateapatites. It is shown by the complex of spectroscopy methods, that carbon is included in the structure of synthesized apatites as CO_3^{2-} ions (mainly, B-type substitution) and neutral molecules of CO_2 , substituting for vacant F positions in the structural channels. The characteristics of ^1H MAS NMR spectra for studied samples have determined.

Keywords: synthesis, carbonatefluorapatite, nuclear magnetic resonance, electron paramagnetic resonance, X-ray analysis, infrared spectroscopy.