

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.012:[546.264:661.842.455]

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ
ДВУХФАЗНЫХ КАРБОНАТ-ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

© 2022 г. И. Е. Глазов^а, *, В. К. Крутько^а, О. Н. Мусская^а, А. И. Кулак^а

^аИнститут общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: che.glazov@mail.ru

Поступила в редакцию 23.05.2022 г.

После доработки 29.06.2022 г.

Принята к публикации 07.07.2022 г.

Жидкофазным синтезом при pH 9, Ca/P 1.67 и концентрации CO_3^{2-} -ионов 0.60–0.90 моль/л в варьируемых условиях выделения осадков получены двухфазные карбонат-фосфаты кальция, состоящие из аморфного карбонат-фосфата кальция и карбонат-гидроксиапатита. Жидкофазное формирование двухфазных карбонат-фосфатов кальция включает частичное превращение аморфной фазы в смесь карбонат-гидроксиапатита и кальцита с последующим вымыванием кальцита и структурных Ca^{2+} , CO_3^{2-} -ионов при длительной декантации. Идентификация двухфазных карбонат-фосфатов кальция требует комплексного анализа спектроскопическим методом для выявления механизмов карбонатного замещения, дифрактометрическим методом для установления степени аморфизации апатитной фазы и термическими методами для обнаружения эффектов кристаллизации аморфной фазы. Варьирование условий получения позволяет регулировать содержание аморфного карбонат-фосфата кальция и структурных CO_3^{2-} -ионов в двухфазных карбонат-фосфатах кальция, что определяет их резорбируемость и термическую устойчивость.

Ключевые слова: кальцит, аморфный фосфат кальция, карбонат-гидроксиапатит, низкотемпературное формирование фосфатов кальция, двухфазные фосфаты кальция

DOI: 10.31857/S0044457X22600876

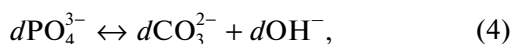
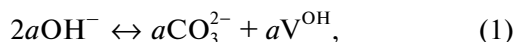
ВВЕДЕНИЕ

Начиная с 20-х годов прошлого века [1], для замещения поврежденной костной ткани используют биоматериалы на основе фосфатов кальция (ФК), таких как гидроксиапатиты (ГА), за счет их биоактивности и отсутствия иммунной реакции организма [2, 3]. Наименее растворимым из ФК является термодинамически устойчивый стехиометрический ГА $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [4, 5] с $K_{\text{пр}}(25^\circ\text{C}) = 117.3$ [3]. Минерал костной ткани – костный апатит – является более резорбируемым по сравнению со стехиометрическим ГА, поскольку включает резорбируемые фазы аморфных ФК (АФК) $\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 3.0–4.5$ [6–9], а также дополнительные ионы [10] – 4.8–7.4 мас. % CO_3^{2-} , 0.9–1.0 мас. % Na^+ , 0.60–0.72 мас. % Mg^{2+} и др. Баланс между скоростью резорбции неорганического биоматериала и скоростью формирования костного апатита [11] определяет степень биоактивности биоматериала, поэтому значительный интерес вызывают способы управления его резорбируемостью. Одним из таких способов является синтез двухфазных ФК, у которых биоактивность и растворимость определяется содержанием ГА и более резорбируемых фаз ФК [12].

Большинство известных двухфазных ФК включают высокотемпературные фазы кристаллических ГА и α -/ β -трикальцийфосфатов $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Вместе с тем известно, что низкотемпературные ФК, включая аморфизированный ГА, характеризуются высокой удельной поверхностью до 158 м²/г [13], которая обуславливает их повышенную степень химической и биологической активности. Перспективными для использования в сочетании с ГА являются вышеупомянутые АФК, из которых наиболее распространенный и термодинамически устойчивый – аморфный трикальцийфосфат, который может быть представлен классическими кластерами Познера $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 3.0–4.5$ [6] и характеризуется величиной $K_{\text{пр}}(25^\circ\text{C}) = 25.5$ [2]. Полученные данные [4] свидетельствуют о возможности частичной стабилизации аморфного трикальцийфосфата в структуре ГА в неравновесных условиях жидкофазного синтеза. Низкотемпературные двухфазные ФК образуются при незначительных отклонениях от условий синтеза стехиометрического ГА, хотя в литературе мало данных о целенаправленном получении таких систем.

Другим способом управления резорбируемостью ФК является внедрение в структуру дополнительных ионов [10], например, получение карбонатзамещенных ФК (карбонат-ФК) с высокой степенью биоактивности, которая обусловлена присутствием CO_3^{2-} -ионов наподобие костного апатита. Жидкофазное формирование карбонат-ФК сопровождается промежуточным образованием карбонатзамещенных АФК (карбонат-АФК), которые являются [14] смесью АФК и аморфного карбоната кальция $\text{CaCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [15]. Предположительно, такая смесь является твердым раствором, поскольку данные ЯМР свидетельствуют о равномерном распределении CO_3^{2-} -ионов в структуре карбонат-АФК [16]. Карбонат-АФК характеризуются повышенной устойчивостью к низкотемпературному превращению по сравнению с индивидуальными АФК [17] и аморфным карбонатом кальция [18]. Отношение Са/Р в карбонат-АФК составляет 1.51–1.68 [19] в зависимости от количества вводимых CO_3^{2-} -ионов. Термическая кристаллизация при 800°C карбонат-АФК с отношением Са/Р 1.51–1.68 сопровождается превращением в однофазный ГА либо его смесь с α -трикальцийфосфатом [16].

В водных растворах карбонат-АФК [20] с течением времени превращается в карбонатзамещенный ГА (карбонат-ГА) общей формулой $\text{Ca}_{10-b-c}(\text{PO}_4)_{6-b-2c-d}(\text{CO}_3)_{a+b+2c+d}(\text{OH})_{2-2a-b+d}$, которая учитывает возможные механизмы карбонатного замещения [21]:



где CO_3^{2-} -ионы замещают: (1) – OH^- -ионы по А-типу [21–23]; (2)–(4) – PO_4^{3-} -ионы по Б-типу [21–24]; V – вакансии (V^{Ca} – катионные; V^{OH} – анионные).

Внедрение CO_3^{2-} -ионов в Б-положения решетки апатита приводит к увеличению свободной энергии [21] и растворимости карбонат-ГА Б-типа по сравнению со стехиометрическим ГА [25]. Одним из способов получения карбонат-ГА с преимущественным Б-типом замещения является жидкофазное осаждение из Ca^{2+} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} -содержащих растворов. Согласно исследованию [26], осажденный из водных растворов карбонат-ГА Б-типа является более аморфизированным по сравнению со стехиометрическим ГА и по степени кристалличности близок к двухфазным системам на основе АФК и апатитного трикальций-

фосфата $\text{Ca}_9\text{HPO}_4(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ [4]. Некоторые исследователи [27, 28] указывают на существование в структуре низкотемпературных карбонат-ГА областей аморфного окружения CO_3^{2-} -ионов, причины возникновения которых неясны.

Предположительно, аморфное окружение CO_3^{2-} -ионов и повышенная аморфизация апатитной фазы обусловлены особенностями жидкофазного формирования карбонат-ГА.

Цель работы – исследование процесса превращения карбонат-АФК в карбонат-ГА в реакционной среде при pH 9, Са/Р 1.67 и идентификация промежуточных продуктов превращения – двухфазных карбонат-ФК, пригодных для разработки костных имплантатов с повышенной степенью биоактивности и контролируемой резорбируемостью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение ФК осуществляли взаимодействием растворимых солей Ca^{2+} ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), HPO_4^{2-} ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Carl Roth) и CO_3^{2-} ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, база 1 химреактивов, РФ) при комнатной температуре [29]; величину pH регулировали добавлением раствора аммиака (ч. д. а., база 1 химреактивов, РФ).

Серия 1. Аморфные фазы серии 1 осаждали при pH 9 [4] путем быстрого (~ 0.1 моль/с) смешивания реагентов при отношении Са/Р 1.50. Карбонат-АФК синтезировали в присутствии 0.6 моль/л CO_3^{2-} -ионов, а АФК получали без введения дополнительных CO_3^{2-} -ионов. Осадки аморфных фаз сразу отделяли на фильтре, промывали дистиллированной водой. Низкотемпературное превращение подавляли обезвоживанием этанолом и прогревом при 400°C в течение 2 ч. Для идентификации аморфных фазы прогревали на воздухе при $650\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 2–5 ч.

Серия 2. Карбонат-ГА получали выдерживанием геля стехиометрического ГА в 0.06/0.60/6.30 моль/л растворах CO_3^{2-} с pH 9 в течение 5 сут с последующим промыванием дистиллированной водой и декантацией до pH 7.5. Синтез стехиометрического ГА проводили по известной методике [4] медленным взаимодействием реагентов при pH 11 и Са/Р 1.67; осадок после созревания в течение 4 сут промывали дистиллированной водой и декантацией до pH 7.0–7.5. Для идентификации, отмытые осадки высушивали при 60°C до постоянной массы ксерогелей и термообработывали на воздухе при 800°C в течение 5 ч.

Серия 3. Двухфазные карбонат-ФК получали согласно методике осаждения карбонат-ГА [26] медленным смешиванием реагентов при скоро-

сти $\sim 10^{-5}$ моль/с, рН 9, Са/Р 1.67 и 0.6–0.9 моль/л CO_3^{2-} -ионов. Осадки после созревания от 30 мин до 4 сут выделяли фильтрованием либо после созревания в течение 4 сут отделяли многократной декантацией дистиллированной водой до рН 7.0–7.5. Для идентификации двухфазные карбонат-ФК высушивали при 60°C до постоянной массы ксерогелей и термообработывали на воздухе при 800°C в течение 5 ч.

На ИК-Фурье-спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) получали ИК-спектры образцов в диапазоне 400–4000 cm^{-1} с использованием таблеток бромида калия (2 мг образца на 800 мг бромида калия). Нормирование ИК-спектров и разложение полос осуществляли с использованием программного обеспечения Origin 2018 (OriginLab). Итерации процедуры разложения проводили до соблюдения критерия согласия $\chi^2 < 10^{-9}$. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошковых образцов проводили на дифрактометре Advance D8 (Bruker, Германия) при $\text{CuK}\alpha$ 1.5405 Å. Фазовый состав, размер кристаллитов и параметры решетки ФК оценивали с использованием программного обеспечения Profex 5.0.0 [30]. Дифрактограммы ФК сравнивали с литературными данными для АФК [3, 4] и стандартами COD v.210114: ГА #01-074-0565; α -трикальцийфосфат #04-010-4348; β -трикальцийфосфат #04-008-8714; кальцит CaCO_3 #04-008-0788, оксид кальция СаО #04-007-9734. Дифференциально-термический анализ (ДТА) и дифференциально-термическую гравиметрию (ДТГ) осуществляли на совмещенном термическом анализаторе STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия) в токе воздуха 50 мл/мин при скорости нагрева 10°C/мин; масса навески образцов составляла 50 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование механизмов карбонатного замещения в структуре ФК осуществляют методом ИК-спектроскопии по расщеплению характеристических полос колебаний CO_3^{2-} -ионов [22], из которых полосы асимметричных валентных колебаний при 1550–1400 cm^{-1} являются наиболее интенсивными и не перекрываются характеристическими полосами колебаний PO_4^{3-} -ионов при 1040–430 cm^{-1} .

Замещение по А-типу на ИК-спектрах проявляется в виде дублетов A^1 [21, 22] и A^2 [23], различия между которыми обусловлены способом замещения CO_3^{2-} -ионов в каналах OH^- -ионов апатитной структуры. На ИК-спектрах карбонат-ГА с преимущественным А-типом замещения проявляются полосы A^1 при 1545, 1465 cm^{-1} , а дублет A^2 при 1571, 1506 cm^{-1} – на ИК-спектрах карбонат-

ГА смешанного АБ-типа, полученных гидротермальным синтезом при 2–4 ГПа [23]. В случае Б-типа, полосы при 1470, 1420 cm^{-1} соответствуют внедрению в решетку только CO_3^{2-} -ионов по механизмам (2), (3), а полосы при 1450, 1420 cm^{-1} – карбонатному замещению по механизму (4) с дополнительным внедрением OH^- -ионов [21, 24]. ИК-спектры карбонат-ГА, полученных жидкофазным осаждением, дополнительно содержат полосы при 1495, 1390 cm^{-1} колебаний CO_3^{2-} -ионов в “лабильном” (аморфном) окружении [27, 28]. Полагаем, что данное лабильное окружение представляет собой включения аморфной фазы в апатитной структуре, поэтому предварительно исследовали окружение CO_3^{2-} -ионов в структуре аморфных фаз серии 1: АФК (образец сравнения) и карбонат-АФК (компонент двухфазных карбонат-ФК).

На ИК-спектре образцов АФК, которые выделяли в условиях дегидратации этанолом и прогревом при 400°C, (рис. 1а, кривая 1) представлены полосы при 1053, 953, 586 cm^{-1} колебаний О–Р–О ионов PO_4^{3-} в аморфном окружении. Полоса при 723 cm^{-1} валентного колебания Р–О–Р ионов $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ указывает на отклонение мольного отношения Са/Р для АФК от 1.50 [4]. Полосы при 1550–1400 cm^{-1} колебаний CO_3^{2-} -ионов в структуре АФК не подвергали разложению, поскольку их малая интенсивность обуславливает высокую погрешность результатов разложения.

На ИК-спектрах карбонат-АФК после 400°C (рис. 1а, кривая 2) представлены полосы при 1053, 953, 723, 586 cm^{-1} колебаний О–Р–О и Р–О–Р в аморфном окружении. Полосы колебаний О–Н на ИК-спектрах карбонат-АФК отсутствуют, что соответствует карбонатному замещению без дополнительного внедрения OH^- -ионов при рН 9. Состав карбонат-АФК можно описать формулой $\text{Ca}_{9-3y}(\text{PO}_4)_{6-6y}(\text{CO}_3)_{6y}$, где $0 \leq y \leq 1$ по аналогии с работой [16]. Полосы при 1600–1350 и 866 cm^{-1} обусловлены колебаниями CO_3^{2-} -ионов в карбонат-АФК, а при 3000–2800 cm^{-1} представлены их обертоны. В данной работе опробованы различные модели разложения составной карбонатной полосы при 1600–1350 cm^{-1} , которые оценивали по воспроизводимости и соответствию литературным данным. Критериями отнесения полос колебаний CO_3^{2-} -ионов к аморфному окружению являются их высокая интенсивность и корреляция с литературными данными [14, 22]. Расщепление карбонатных полос на ИК-спектрах карбонат-АФК исследовали на примере трех одинаковых синтезов. По результатам разложения составной полосы при 1600–1350 cm^{-1} на пять

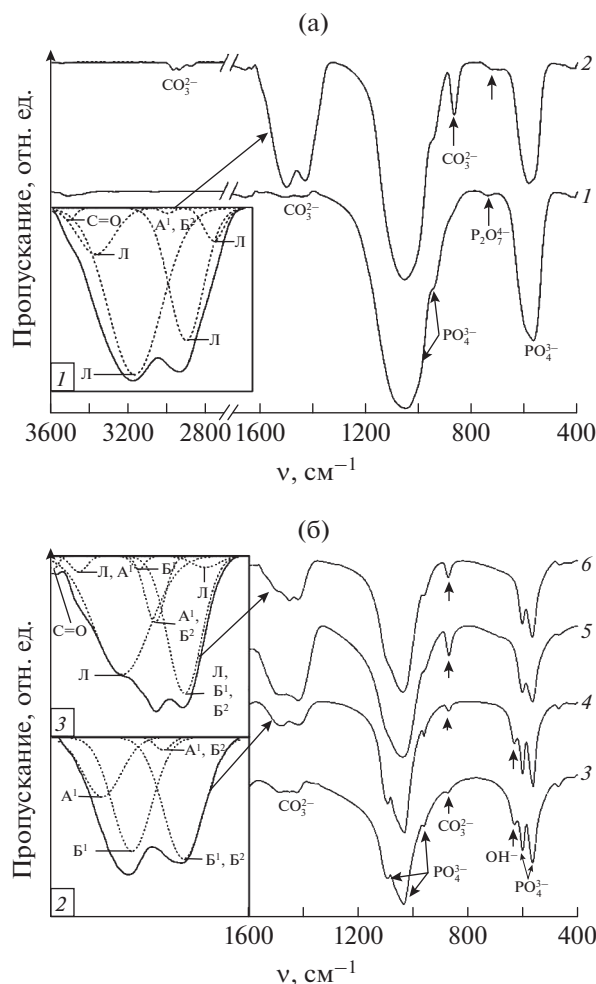


Рис. 1. ИК-спектры ФК после 400°C (а) и 60°C (б): 1 – АФК (серия 1); 2 – карбонат-АФК (серия 1); 3 – стехиометрический ГА (серия 2); 4 – карбонат-ГА (серия 2); 5 – двухфазные карбонат-ФК (серия 3), созревание 30 мин, фильтрование; 6 – двухфазные карбонат-ФК (серия 3), созревание 4 сут, декантация. Л – колебания О–С–О в аморфном окружении; А¹, Б¹, Б² – колебания О–С–О в апатитной решетке; С=О – полосы карбонильных колебаний CO_3^{2-} -иона.

либо семь составляющих получены наборы полос, у которых положение и интенсивность либо не воспроизводятся, либо не согласуются с литературой. Установлено, что наиболее достоверной является шестиполосная модель разложения (рис. 1а, врезка 1; табл. 1), согласно которой карбонатная полоса при 1600–1350 cm^{-1} включает следующие составляющие:

1) при 1554–1548, 1502–1493, 1426–1418, 1388–1377 cm^{-1} колебаний CO_3^{2-} -ионов в аморфном окружении с суммарным вкладом S_p не менее 99%;

2) при 1484, 1446–1443 cm^{-1} (малоинтенсивные полосы) колебаний CO_3^{2-} -ионов в Б-положениях апатитной решетки, свидетельствующие о частичном превращении карбонат-АФК;

3) при 1600–1594 cm^{-1} колебаний карбонильной связи С=О в структуре CO_3^{2-} -иона [31]. Предположительно, данная полоса может быть дополнена вкладом колебаний Н–О–Н адсорбированной воды, что объясняет варьирование ее интенсивности в различных синтезах карбонат-АФК (табл. 1).

Положение наиболее интенсивных полос колебаний CO_3^{2-} -ионов на ИК-спектрах карбонат-АФК в некоторых работах [22] соотносят с карбонатным замещением по А, Б-типам в апатитной структуре. В нашем случае, данные полосы относятся именно к колебаниям CO_3^{2-} -ионов в аморфном окружении, поскольку вид полос PO_4^{3-} -ионов на ИК-спектрах свидетельствует о преимущественно аморфной структуре карбонат-АФК (рис. 1а, кривая 2).

Содержание CO_3^{2-} -ионов в образцах для удобства отождествляли с общей площадью S_0 карбонатных полос на ИК-спектрах (табл. 1), которая пропорциональна количеству CO_3^{2-} -ионов и степени карбонатного замещения [32]. В условиях жидкофазного синтеза первичное зародышеобразование [33] карбонат-АФК определяет варьирование значений S_0 от 78 до 132 отн. ед. Результаты ИК-спектроскопического анализа свидетельствуют о способности карбонат-АФК вмещать большое количество CO_3^{2-} -ионов за счет высокой гибкости структуры аморфных кластеров.

Вторым, более устойчивым компонентом двухфазных карбонат-ФК является карбонат-ГА. Изучение механизмов карбонатного замещения в апатитной решетке осуществляли на примере однофазных апатитов серии 2: стехиометрического ГА и карбонат-ГА, который получен выдерживанием стехиометрического ГА в растворе CO_3^{2-} -ионов. ИК-спектры апатитов интерпретировали в области 1600–400 cm^{-1} , в которой представлены основные полосы колебаний ионов в апатитной структуре. На ИК-спектрах стехиометрического ГА и карбонат-ГА серии 2 после 60°C (рис. 1б, кривые 3, 4) представлены полосы при 1090, 1040, 956, 603, 566 cm^{-1} колебаний О–Р–О, при 633 cm^{-1} колебаний О–Н, при 1521–1420 и 871 cm^{-1} колебаний CO_3^{2-} -ионов. Четырехполосная модель разложения обеспечивает достоверное разложение карбонатной полосы на ИК-спектрах апатитов серии 2 (табл. 1). Согласно результатам разложения, механизм замещения Б², соответствующий

Таблица 1. Полосы ассиметричных валентных колебаний O–C–O на ИК-спектрах карбонат-ФК

Карбонат-АФК (серия 1) после 400°C								
Тип полосы	шестиполосная модель разложения							
	синтез 1		синтез 2		синтез 3			
	ν , см^{-1}	S_p , %	ν , см^{-1}	S_p , %	ν , см^{-1}	S_p , %		
Л	1388	8	1377	4	1379	11		
Л	1426	34	1418	29	1418	27		
Б ²	–	–	1446	<1	1443	<1		
Б ¹	1484	1	–	–	–	–		
Л	1502	49	1495	56	1493	64		
Л	1554	9	1553	10	1548	8		
C=O	1599	6*	1594	1*	1600	15*		
S_o , отн. ед.	78		98		132			
Однофазные апатиты (серия 2) после 60°C								
ФК	четыреполосная модель разложения							
	стехиометрический ГА		карбонат-ГА					
$[\text{CO}_3^{2-}]$, моль/л	–		0.06		0.60		6.3	
Тип полосы	ν , см^{-1}	S_p , %	ν , см^{-1}	S_p , %	ν , см^{-1}	S_p , %	ν , см^{-1}	S_p , %
Б ¹ , Б ²	1420	22	1423	42	1422	42	1410	34
А ¹ , Б ²	1448	30	1450	5	1445	2	1437	5
Б ¹	1489	43	1484	43	1479	37	1476	46
А ¹	1521	6	1519	10	1512	19	1516	15
S_o , отн. ед.	9		15		23		24	
Двухфазные карбонат-ФК (серия 3) после 60°C								
Способ выделения	восьмиполосная модель разложения				семиполосная модель разложения			
	фильтрование				декантация			
Созревание	30 мин		4 сут		4 сут			
$[\text{CO}_3^{2-}]$, моль/л	0.60		0.60		0.60		0.90	
Тип полосы	ν , см^{-1}	S_p , %	ν , см^{-1}	S_p , %	ν , см^{-1}	S_p , %	ν , см^{-1}	S_p , %
К	1369	1	1368	1	–	–	–	–
Л	1390	9	1389	7	1393	2	1385	6
Л, Б ¹ , Б ² , К	1420	29	1417	27	1418	35	1414	25
А ¹ , Б ²	1454	1	1455	1	1453	10	1449	11
Б ¹	1473	1	1473	<1	1473	1	1476	<1
Л	1496	57	1493	62	1493	50	1496	54
Л	1547	2	1557	2	1545	2	1552	4
C=O	1587	6*	1592	9*	1576	1*	1580	3*
S_o , отн. ед.	94		94		39		76	

Примечание. Л – в аморфной структуре; А¹, Б¹, Б² – в решетке карбонат-ГА; К – в структуре кальцита (при выделении фильтрованием); C=O – полосы карбонильных колебаний CO_3^{2-} -иона (* вклад не учитывали); S_p – вклад полосы в S_o ; S_o – суммарная площадь карбонатных полос при 1600–1350 см^{-1} .

Таблица 2. Данные РФА апатитов после термообработки

Прогрев при 60°C					
параметр		размер кристаллитов в направлениях, нм		отношение параметров решетки <i>a/c</i>	
Соединение	[CO ₃ ²⁻], М	[100]	[001]		
Стехиометрический ГА	0.00	12	30	1.369	
	0.06	12	27	1.368	
Карбонат-ГА серии 2	0.60	12	29	1.369	
	6.30	12	26	1.369	
Карбонат-ФК серии 3, созревание 30 мин, фильтрование	0.60	6	8	1.372	
Карбонат-ФК серии 3, созревание 4 сут, фильтрование	0.60	5	12	1.372	
Карбонат-ФК серии 3, созревание 4 сут, декантация	0.60	6	10	1.373	
	0.90	4	8	1.378	
Кристаллизация при 800°C					
параметр		размер кристаллитов вдоль граней, нм		содержание фаз, мас. %	
Соединение	[CO ₃ ²⁻], М	[100]	[001]	CaCO ₃	CaO
Стехиометрический ГА	0.00	41	57	–	–
	0.06	41	49	–	<1
Карбонат-ГА серии 2	0.60	44	55	–	<1
	6.30	41	52	–	1
Карбонат-ФК серии 3, созревание 30 мин, фильтрование	0.60	53	59	6	4
Карбонат-ФК серии 3, созревание 4 сут, фильтрование	0.60	53	53	14	1
Карбонат-ФК серии 3, созревание 4 сут, декантация	0.60	53	58	–	2
	0.90	42	48	–	5

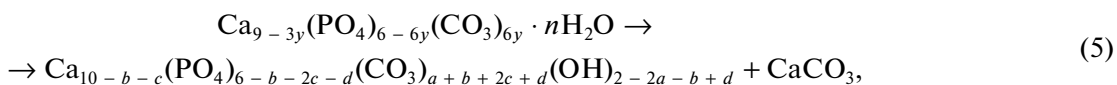
полосе при 1450–1437 см⁻¹, выражен незначительно по сравнению с механизмом Б¹, а полоса при 1521–1512 см⁻¹ со вкладом 6–19% соответствует А¹-типу замещения в структуре низкотемпературного карбонат-ГА [34]. В карбонат-ГА серии 2 механизмы А¹, Б¹-типов вносят больший вклад в карбонатное замещение (рис. 1б, врезка 2), чем в случае стехиометрического ГА. Соответственно, в структуре апатитов серии 2 преобладает Б-тип карбонатного замещения, у которого суммарный вклад полос при 1489–1476, 1422–1410 см⁻¹ в составную карбонатную полосу достигает 85%.

Стехиометрический ГА содержит около 9 отн. ед. CO₃²⁻-ионов (*S*₀), которые инкорпорируются в апатитную решетку в сильнощелочной реакционной среде [4]. Выдерживание стехиометрического ГА в CO₃²⁻-содержащем растворе сопровождается увеличением содержания в нем CO₃²⁻-ионов до 24 отн. ед. (табл. 1), что значительно меньше по сравнению с карбонат-АФК. Предположительно такие различия обусловлены влиянием следующих факторов: 1) в условиях ионного обмена превращается только поверхностный слой частиц апатитов без изменения фаз в объеме [35]; 2) кри-

сталлическая решетка ГА вмещает небольшое количество CO_3^{2-} -ионов, поскольку является более жесткой по сравнению с лабильной кластерной структурой АФК.

В отличие от аморфных фаз серии 1, двухфазные карбонат-ФК серии 3 осаждали в условиях созревания от 30 мин до 4 сут без дополнительного обезвоживания, что способствовало частично-му превращению карбонат-АФК в карбонат-ГА. На ИК-спектрах двухфазных карбонат-ФК серии 3 после 60°C (рис. 1б, кривые 5, 6) представлены полосы колебаний PO_4^{3-} -ионов в структуре ГА, а полоса колебаний OH^- -ионов не наблюдается за счет присутствия карбонат-АФК в отличие от апатитов серии 2 (рис. 1б, кривые 3, 4). Согласно полученным ранее данным [4], формированию двухфазных систем АФК/ГА в отсутствие CO_3^{2-} -ионов способствуют неравновесные условия жидкофазного синтеза при быстром взаимодействии реагентов (~ 0.1 моль/л) и малом времени созревания (30 мин). В присутствии CO_3^{2-} -ионов подобные двухфазные системы формируются даже в равновесных условиях медленного взаимодействия реагентов ($\sim 10^{-4}$ моль/л) и длительного созревания (4 сут), что может быть связано с повышенной термодинамической устойчивостью карбонат-АФК по отношению к АФК.

Для разложения карбонатной полосы двухфазных карбонат-ФК серии 3, выделенных фильтрованием (рис. 1б, кривая 5), использовали восьми-полосную модель разложения (табл. 1), в рамках которой наиболее интенсивными являются полосы при $1557\text{--}1547$, $1496\text{--}1493$, $1420\text{--}1417$, $1390\text{--}1389$ cm^{-1} , которые вносят наибольший вклад в карбонатное замещение до 97% и обусловлены преимущественно колебаниями CO_3^{2-} -ионов в структуре карбонат-АФК. Полосы колебаний O—C—O кальцита, образование которого подтверждают данные РФА (рис. 3а, кривая 3), на ИК-спектрах наблюдаются при $1369\text{--}1368$ cm^{-1} и вносят вклад в составную полосу при $1420\text{--}1417$ cm^{-1} [36]. Полосы карбонатного замещения в апатитной структуре на ИК-спектрах наблюдаются при 1473 , $1455\text{--}1454$ cm^{-1} и характеризуются незначительным суммарным вкладом до 3%. Дополнительно, ИК-спектры двухфазных карбонат-ФК серии 3 после фильтрования и прогрева при 60°C содержат полосу при $1592\text{--}1587$ cm^{-1} карбонильных колебаний CO_3^{2-} -ионов. Установлено, что в условиях жидкофазного синтеза без предварительной дегидратации карбонат-АФК превращается в смесь карбонат-ГА и кальцита согласно схеме (5):



где $0 \leq y \leq 1$; a, b, c, d — вклады механизмов (1)–(4) в карбонатное замещение.

Увеличение времени созревания до 4 сут не способствует изменению окружения CO_3^{2-} -ионов в структуре двухфазных карбонат-ФК серии 3, что может указывать на относительно быстрое формирование устойчивой апатитной оболочки, предотвращающей дальнейшее превращение карбонат-АФК в объеме. Для двухфазных карбонат-ФК серии 3, промытых декантацией, семиполосная модель разложения обеспечивает удовлетворительный результат разложения составной карбонатной полосы (рис. 1б, врезка 3, табл. 1). После многократной декантации происходит удаление кальцита из двухфазных карбонат-ФК, на ИК-спектрах которых (рис. 1б, кривая 6) исчезает малоинтенсивная полоса при $1369\text{--}1368$ cm^{-1} . Декантация приводит к незначительному уменьшению вклада S_p полос колебаний CO_3^{2-} -ионов в аморфной структуре до 89%, что указывает на диффузию CO_3^{2-} -ионов из объемной аморфной фазы к поверхностному апатитному слою.

В двухфазных карбонат-ФК серии 3, выделенных фильтрованием, содержание CO_3^{2-} -ионов не меняется в диапазоне времени созревания 30 мин — 4 сут и составляет 94 отн. ед. (табл. 1), что сопоставимо с таковым в индивидуальных карбонат-АФК. Декантация способствует значительному вымыванию CO_3^{2-} -ионов и уменьшению их содержания до 39 отн. ед., что может быть связано с нарушением условий равновесия “поверхность частиц карбонат-ФК — надосадочная жидкость” при многократной замене маточного раствора на дистиллированную воду. Увеличение концентрации CO_3^{2-} -ионов в реакционной среде от 0.60 до 0.90 моль/л способствует увеличению количества структурных CO_3^{2-} -ионов до 76 отн. ед.

По данным ИК-спектроскопии, в условиях жидкофазного осаждения из Ca^{2+} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} -содержащих растворов образуются двухфазные системы на основе карбонат-АФК и карбонат-ГА, в которых большая часть CO_3^{2-} -ионов заключена в аморфном окружении. Многократная деканта-

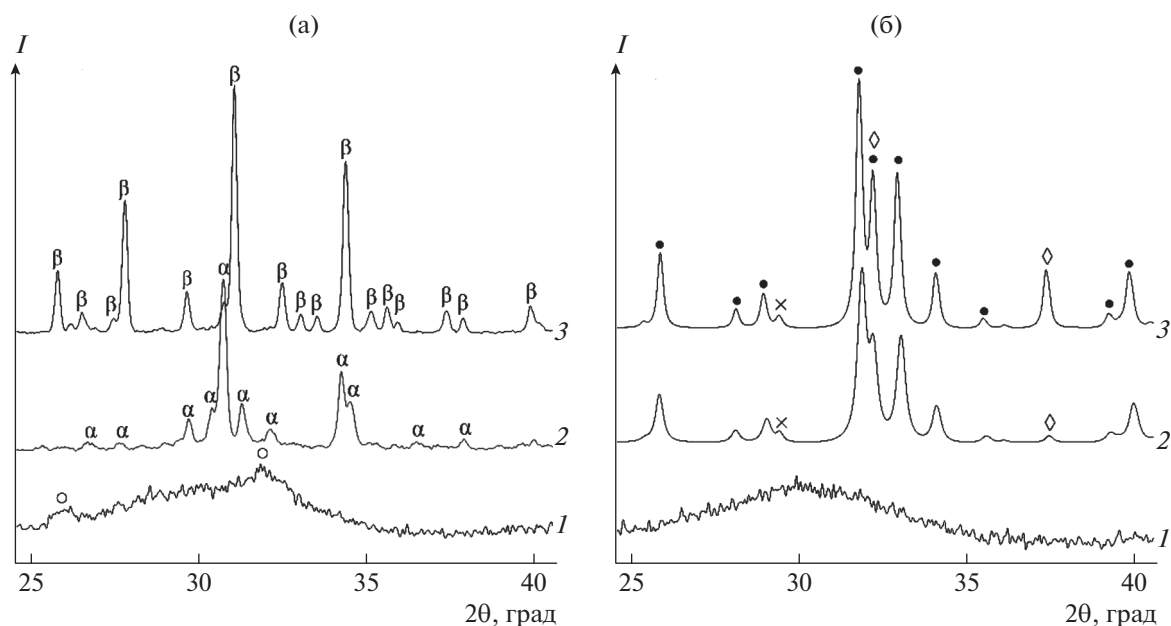


Рис. 2. Дифрактограммы АФК (а) и карбонат-АФК (б) после прогрева ($^{\circ}\text{C}$): 1 – 400; 2 – 650; 3 – 800. \circ – аморфизированный апатит; α/β – модификации трикальцийфосфата; \bullet – ГА; \times – кальцит; \diamond – CaO.

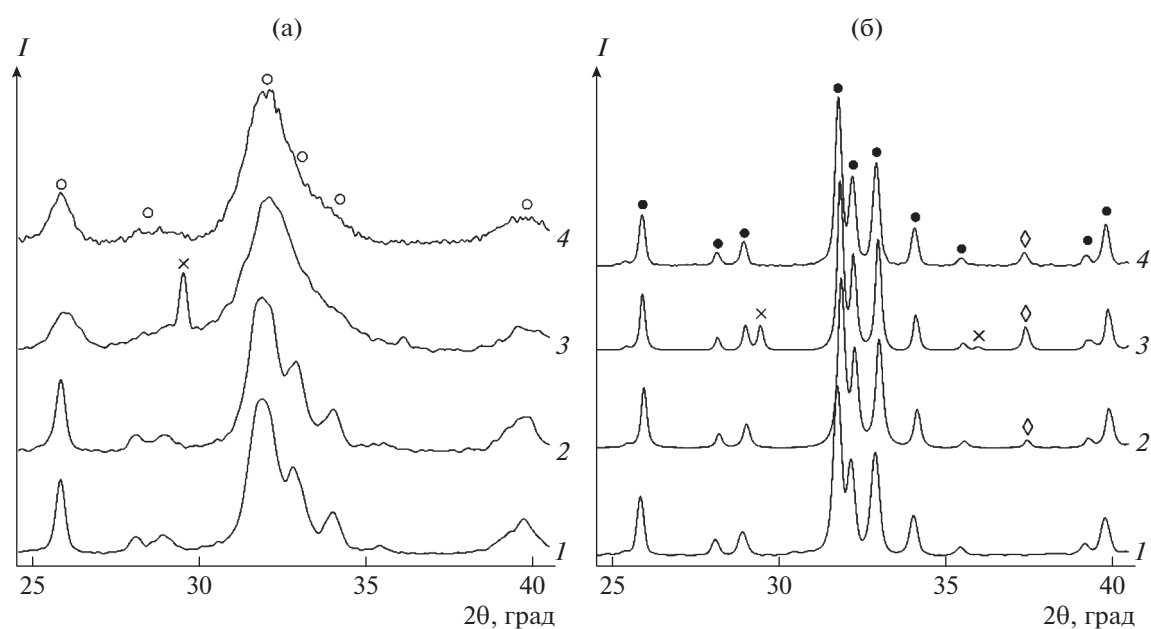


Рис. 3. Дифрактограммы апатитов после 60°C (а) и 800°C (б): 1 – стехиометрический ГА (серия 2); 2 – карбонат-ГА (серия 2); 3 – двухфазные карбонат-ФК (серия 3), созревание 30 мин, фильтрование; 4 – двухфазные карбонат-ФК (серия 3), созревание 4 сут, декантация. \circ – аморфизированный апатит; \times – кальцит; \bullet – ГА; \diamond – CaO.

ция способствует вымыванию структурных CO_3^{2-} -ионов, за счет чего удаляется кальцит и уменьшается вклад карбонат-АФК в карбонатное замещение. Однако положение полос колебаний CO_3^{2-} -ионов в аморфном окружении можно отнести к полосам карбонатного замещения в структуре

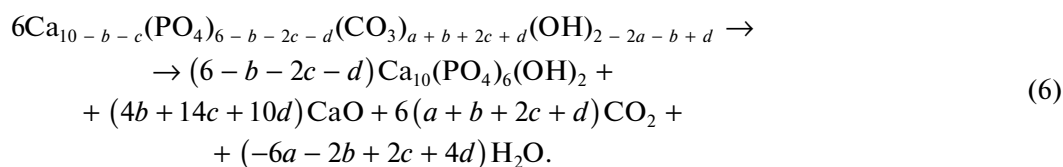
карбонат-ГА, поэтому результаты ИК-спектроскопии карбонат-ФК необходимо дополнить данными об их фазовом составе.

Дифрактограмма АФК после 400°C (рис. 2а, кривая 1) содержит рентгеноаморфное гало АФК при 2θ 25–35° [7] и уширенные рефлексы апатита

при 2θ 25.9°, 31.8°, которые указывают на частичное превращение АФК в апатитный трикальцийфосфат [4]. При 650°C АФК кристаллизуется в метастабильный при комнатной температуре α -трикальцийфосфат (рис. 2а, кривая 2), что согласуется с правилом ступеней Освальда [6]. Прогрев при 800°C способствует переходу основного количества α -трикальцийфосфата в термодинамически стабильный β -трикальцийфосфат (рис. 2а, кривая 3). Способность АФК превращаться в α -трикальцийфосфат обуславливает возможность идентификации методом РФА двухфазных систем на основе стехиометрического ГА и АФК после их кристаллизации при 800°C в смесь ГА/ α -трикальцийфосфат.

На дифрактограмме карбонат-АФК после 400°C (рис. 2б, кривая 1) наблюдается рентгеноаморфное гало АФК без признаков апатита, что обусловлено повышенной устойчивостью

карбонат-АФК по сравнению с АФК. За счет равномерного распределения CO_3^{2-} -ионов в структуре карбонат-АФК, его дифрактограмма после 400°C не содержит рефлексы фазы кальцита, которая может формироваться в структуре низкотемпературных карбонат-ГА [26, 38, 39]. После 650°C карбонат-АФК кристаллизуется в апатит, содержащий 2 мас. % кальцита (рис. 2б, кривая 2) по аналогии со схемой низкотемпературного превращения (5). Предположительно, данная схема подходит для описания как жидкофазных, так и термических превращений карбонат-АФК, в отличие от АФК. Прогрев карбонат-АФК при 650°C дополнительно сопровождается образованием 1 мас. % СаО за счет протекания конкурирующих реакций разложения кальцита и карбонат-ГА согласно уравнению реакции (6):



По-видимому, кристаллизация аморфной фазы и разложение карбонатсодержащих соединений при 650°C протекают не полностью, так как после прогрева при 800°C карбонат-АФК (рис. 2б, кривая 3) увеличивается содержание кальцита до 3 мас. % и содержание СаО до 6 мас. %.

На дифрактограммах стехиометрического ГА после 60°C (рис. 3а, кривая 1) представлены уширенные рефлексы при 2θ 25.8°, 28.1°, 28.9°, 31.8°, 32.9°, 34.1°, 39.9° фазы ГА с размером кристаллитов 12 нм в направлении [100] и 30 нм в направлении [001] (табл. 2). Карбонат-ГА серии 2, полученный выдерживанием стехиометрического ГА в CO_3^{2-} -содержащем растворе (рис. 3а, кривая 2), по степени кристалличности и параметрам решетки практически не отличается от исходного стехиометрического ГА (табл. 2), что указывает на отсутствие значительных искажений сформированной апатитной решетки после внедрения CO_3^{2-} -ионов.

Двухфазные карбонат-ФК серии 3, осажденные из водных растворов, после 60°C (рис. 3а, кривые 3, 4) представлены фазой апатита, которая характеризуется пониженной кристалличностью и отклонением расчетного отношения параметров решетки a/c (табл. 2) на 0.3–0.8% от стехиометрического ГА. Низкую кристалличность (аморфизацию) и искажение решетки низкотемпературных карбонат-ГА связывают [23, 38–40]

исключительно с влиянием CO_3^{2-} -ионов, обуславливающим уменьшение размера формирующихся кристаллитов и возникновение напряжений в решетке апатитов. Расчетный размер кристаллитов может уменьшаться за счет присутствия истинно аморфных фаз. Касательно расчетных параметров решетки, на примере однофазных карбонат-ГА серии 2 показано, что введение CO_3^{2-} -ионов в решетку ГА не сопровождается значительным ее искажением. Поэтому полагаем, что присутствие карбонат-АФК вносит существенный вклад в аморфизацию и искажение апатитной решетки. В двухфазных системах серии 3 с малым временем созревания 30 мин после фильтрования 60°C (рис. 3а, кривая 3) дополнительно присутствует 6 мас. % кальцита, который образуется за счет частичного жидкофазного превращения карбонат-АФК согласно схеме (5). Содержание кальцита практически не уменьшается в двухфазных карбонат-ФК после 4 сут созревания при выделении на фильтре, а многократная (15–20 раз) декантация карбонат-ФК (рис. 3а, кривая 4) способствует удалению кальцита за счет вымывания Ca^{2+} , CO_3^{2-} -ионов.

По данным РФА после 60°C, присутствие дополнительной фазы карбонат-АФК в составе двухфазных карбонат-ФК обуславливает наблюдаемую на дифрактограммах аморфизацию апатита и искажение его решетки. Данные признаки не могут достоверно указывать на присутствие

карбонат-АФК в двухфазных системах, поэтому дополнительно исследовали термические превращения ФК и карбонат-ФК при 800°C [41].

Термообработка стехиометрического ГА и карбонат-ГА серии 2 при 800°C (рис. 3б, кривые 1, 2) сопровождается постепенной кристаллизацией до 41–44 нм в направлении [100] и 49–57 нм в направлении [001] (табл. 2). Стехиометрический ГА кристаллизуется без изменения фазового состава, а карбонат-ГА серии 2 разлагается с образованием ГА и 1 мас. % СаО согласно уравнению реакции (6). В случае карбонат-ГА серии 2, с увеличением концентрации CO_3^{2-} -ионов в реакционной среде возрастает количество СаО, образующегося после 800°C, что соответствует большему содержанию CO_3^{2-} -ионов в Б-положениях решетки карбонат-ГА.

Аморфизированные карбонат-ГА/карбонат-АФК серии 3 после 800°C (рис. 3б, кривые 3, 4) кристаллизуются до 42–53 нм в направлении [100] и 48–58 нм в направлении [001] (табл. 2), что соответствует большему увеличению степени кристалличности при 800°C по сравнению с однофазными апатитами серии 2. Предположительно, дополнительной кристаллизации двухфазных карбонат-ФК серии 3 способствует твердофазное превращение карбонат-АФК согласно схеме (5). В составе двухфазных карбонат-ФК серии 3, выделенных фильтрованием, после 800°C образуется до 14 мас. % кальцита за счет кристаллизации карбонат-АФК и до 4 мас. % СаО за счет разложения карбонатсодержащих соединений, при общем отношении Са/Р до 1.82. Двухфазные карбонат-ФК серии 3, выделенные декантацией, после прогрева содержат до 5 мас. % СаО при отношении Са/Р до 1.74. Наблюдаемое уменьшение отношения Са/Р двухфазных карбонат-ФК серии 3 подтверждает предположение о вымывании Ca^{2+} , CO_3^{2-} -ионов в процессе длительной декантации.

По данным РФА, присутствие карбонат-АФК обуславливает аморфизацию и искажение решетки карбонат-ГА в составе двухфазных карбонат-ФК. Использование метода РФА является недостаточным для идентификации двухфазных систем карбонат-ГА/карбонат-АФК, которые после прогрева превращаются в смесь ГА и СаО, как и однофазные карбонат-ГА серии 2. Поэтому образцы дополнительно исследовали методом ДТА, позволяющим регистрировать присутствие АФК в смесях [4, 6].

На термограммах всех образцов (рис. 4) в диапазоне температур 20–500°C ход кривых подчиняется общим закономерностям. Эндотермические эффекты на кривых ДТА при 20–200°C обусловлены удалением адсорбированной воды, а широкие экзотермические эффекты при 200–500°C соответствуют структурным процессам ре-

лаксации напряжений ФК [42] и изменения теплопроводности образцов [43]. По данным ДТГ, такие структурные процессы не сопровождаются значительным изменением массы, что позволяет отличать их от проявлений дегидратации и фазовых превращений. Общее уменьшение массы образцов при 25–500°C обусловлено преимущественно дегидратацией и составляет 4.2% для аморфных фаз серии 1 (рис. 4а, кривые 1, 2), 7.1–8.8% для апатитов серии 2 (рис. 4б, кривые 3, 4) и 12.7–16.8% для двухфазных карбонат-ФК (рис. 4б, кривые 5, 6).

Увеличение температуры нагрева до 500–1000°C сопровождается фазовыми превращениями ФК. На кривой ДТА образца АФК (рис. 4а, кривая 1) экзотермический эффект при 600–900°C свидетельствует о кристаллизации аморфной фазы в α -трикальцийфосфат, которая сопровождается убылью массы 1.3% при 630–800°C с экстремумом на кривой ДТГ при 661°C за счет удаления воды из структуры кластеров АФК [6, 8]. В отличие от широких термических эффектов на кривых ДТА образцов, выраженные экстремумы на кривых ДТГ соответствуют максимальной скорости термического превращения и позволяют оценивать зависимость термической устойчивости фаз ФК от их условий получения. В случае карбонат-АФК (рис. 4а, кривая 2), интенсивный экзоэффект на кривой ДТА соответствует кристаллизации карбонат-АФК согласно схеме (5), а его асимметричная форма обусловлена параллельным эндотермическим разложением карбонатсодержащих соединений при 750–850°C. Интенсивный экзоэффект термической кристаллизации карбонат-АФК является характеристическим признаком его присутствия в двухфазных карбонат-ФК. Ход кривой ДТГ карбонат-АФК свидетельствует об уменьшении массы при 500–665°C с выраженным экстремумом (556°C) удаления кластерной воды из структуры карбонат-АФК и при 665–1000°C с интенсивным экстремумом (788°C) удаления CO_2 из структур кальцита и карбонат-ГА с общим уменьшением массы карбонат-АФК до 10.5%. Предположительно именно низкая термическая устойчивость аморфных карбонатов кальция [44] обуславливает снижение температуры кристаллизации АФК при введении CO_3^{2-} -ионов в его структуру.

Кривые ДТА однофазных апатитов серии 2 (рис. 4б, кривые 3, 4) характеризуются присутствием широкого экзоэффекта при 600–1000°C кристаллизации ГА. В случае карбонат-ГА серии 2 (рис. 4б, кривая 4) данный термический эффект характеризуется асимметричной формой за счет наложения эндоэффекта разложения карбонат-ГА. Общее уменьшение массы апатитов при 500–1000°C обусловлено удалением CO_2 из их структуры и составляет для стехиометрического ГА 0.3%, для карбонат-ГА серии 2 – 0.6–1.7%, в зависимо-

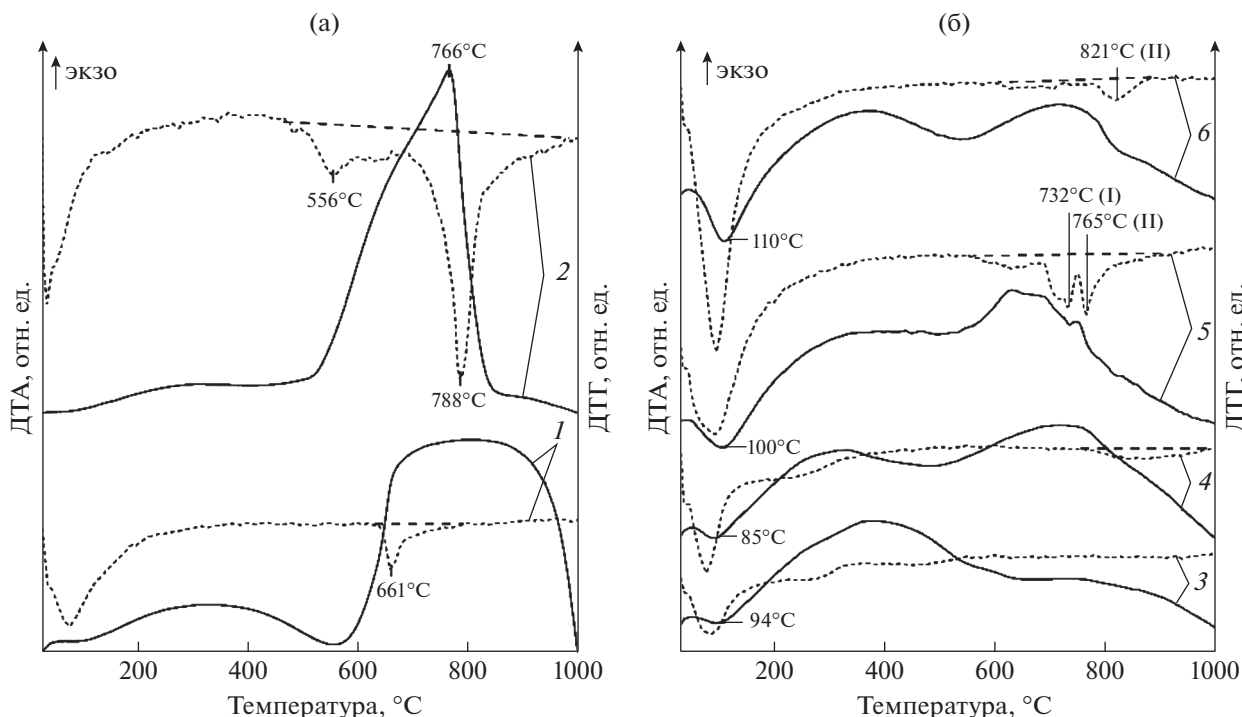


Рис. 4. Кривые ДТА (сплошные линии) и ДТГ (прерывистые линии) синтезов ФК после 400°С (а) и 60°С (б): 1 – АФК (серия 1); 2 – карбонат-АФК (серия 1); 3 – стехиометрический ГА (серия 2); 4 – карбонат-ГА (серия 2); 5 – двухфазные карбонат-ФК (серия 3), созревание 30 мин, фильтрование; 6 – двухфазные карбонат-ФК (серия 3), созревание 4 сут, декантация.

сти от содержания CO_3^{2-} -ионов. Данные ДТА/ДТГ указывают на явные различия между процессами кристаллизации/разложения однофазных карбонат-ГА с малоинтенсивным экзоэффектом, постепенным уменьшением массы (рис. 4б, кривые 3, 4) и карбонат-АФК с интенсивным асимметричным экзоэффектом, резким уменьшением массы (рис. 4а, кривая 2).

На кривых ДТА двухфазных карбонат-ФК серии 3 (рис. 4б, кривые 5, 6) представлен интенсивный экзоэффект при 550–800°С кристаллизации карбонат-АФК в карбонат-ГА/кальцит согласно схеме (5). Предположительно, именно выделение теплоты в результате данной реакции способствует дополнительной кристаллизации апатитной фазы двухфазных карбонат-ФК серии 3 при 800°С (табл. 2). Ассиметричная форма экзоэффекта кристаллизации аморфной фазы обусловлена эндотермическим удалением CO_3^{2-} -ионов из структуры образцов при 700–830°С. Общая убыль массы двухфазных карбонат-ФК при 500–1000°С составляет 3.1–5.6% и зависит от содержания CO_3^{2-} -ионов в реакционной среде, способность выделения. Согласно данным ДТГ, уменьшение массы обусловлено удалением воды из структуры карбонат-АФК при 560–770°С и удалением CO_2 из структуры карбонатсодержащих

соединений при 670–1000°С. Ход кривых ДТГ указывает на резкое уменьшение массы двухфазных карбонат-ФК, выделенных фильтрованием, при 690–750 и 750–810°С, а для промытых декантацией – при 780–870°С. Данные области резкого уменьшения массы обусловлены разложением кальцита [44], поскольку разложение карбонат-ГА протекает постепенно, как показано на примере однофазных апатитов серии 2. Для удобства термические превращения кальцита в структуре карбонат-ФК описывали по данным о положениях выраженных экстремумов на кривых ДТГ, которые зависят от происхождения фазы кальцита:

1) при 714–732°С разлагается “низкотемпературный” кальцит(I), который образуется в результате жидкофазного превращения карбонат-АФК в составе образцов, выделенных фильтрованием (рис. 4б, кривая 5, экстремум I);

2) при 765–821°С происходит разложение “высокотемпературного” кальцита(II), образующегося при термической кристаллизации карбонат-АФК в составе двухфазных карбонат-ФК (рис. 4б, кривая 5, экстремум II). Скорость разложения “высокотемпературного” кальцита ограничена параллельно протекающей кристаллизацией карбонат-АФК, поэтому соответствующий экстремум на кривой ДТГ сдвинут в высокотемператур-

ную область по сравнению с “низкотемпературным” кальцитом.

Соответственно, положение экстремумов уменьшения массы за счет разложения “высокотемпературного” кальцита на кривых ДТГ позволяет оценивать термическую устойчивость карбонат-АФК в составе двухфазных систем. Установлено, что варьирование условий получения двухфазных карбонат-ФК серии 3 сопровождается смещением данных экстремумов: 1) с 765°C при выделении фильтрованием до 821°C при промывании декантацией; 2) с 821 до 767°C при увеличении содержания CO_3^{2-} -ионов в реакционной среде от 0.60 до 0.90 М. Соответственно, термический анализ позволяет идентифицировать двухфазные карбонат-ФК по присутствию на кривых ДТА интенсивных экзоэффектов при 550–800°C и на кривых ДТГ областей резкого уменьшения массы при 690–770°C кристаллизации карбонат-АФК и при 690–870°C разложения кальцита.

Результаты исследования свидетельствуют о формировании двухфазных систем карбонат-ГА/карбонат-АФК (серия 3) в условиях жидкофазного осаждения из Ca^{2+} , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} -содержащих растворов при pH 9.0. Механизм образования таких систем включает частичное превращение карбонат-АФК в карбонат-ГА с АБ-типом замещения и последующее частичное вымывание Ca^{2+} , CO_3^{2-} -ионов в процессе длительной декантации. Результаты ИК-спектроскопического анализа указывают на значительное содержание в двухфазных системах CO_3^{2-} -ионов, которые заключены преимущественно в структуре аморфной фазы. По данным РФА, двухфазные карбонат-ФК после 60°C значительно аморфизированы, а после нагревания до 800°C превращаются в смесь ГА/СаО с промежуточным образованием “высокотемпературного” кальцита. Методы термического анализа свидетельствуют о экзотермической кристаллизации двухфазных карбонат-ФК при 550–800°C и их эндотермическом разложении при 700–850°C; оба процесса сопровождаются резким изменением массы, которому соответствуют выраженные экстремумы кривых ДТГ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы двухфазные системы карбонат-ГА/карбонат-АФК методом жидкофазного осаждения при pH 9, Са/Р 1.67, высокой концентрации CO_3^{2-} -ионов 0.60–0.90 моль/л, временем созревания осадков от 30 мин до 4 сут, выделением фильтрованием либо декантацией. За счет присутствия резорбируемого аморфного компонента, двухфазные карбонат-ФК являются более растворимыми по сравнению с однофазными

апатитами. Жидкофазное формирование двухфазных карбонат-ФК включает стадии осаждения карбонат-АФК, частичное превращение карбонат-АФК в смесь карбонат-ГА/кальцит, вымывание кальцита и структурных Ca^{2+} , CO_3^{2-} -ионов в процессе многократной декантации. Комплексный анализ методами ИК-спектроскопии, РФА, ДТА/ДТГ позволяет идентифицировать двухфазные карбонат-ФК по характеристическим признакам присутствия карбонат-АФК, которыми являются: 1) на ИК-спектрах интенсивные полосы при 1555–1542, 1499–1493, 1417–1410, 1391–1384 cm^{-1} колебаний CO_3^{2-} -ионов в аморфном окружении; 2) на дифрактограммах значительная аморфизация и искажение решетки апатита; 3) на кривых ДТА интенсивные экзоэффекты при 550–800°C кристаллизации карбонат-АФК и на кривых ДТГ области резкого уменьшения массы при 550–800°C кристаллизации карбонат-АФК и при 700–850°C разложения кальцита. Варьирование условий получения позволяет регулировать содержание аморфного компонента и структурных CO_3^{2-} -ионов в двухфазных карбонат-ФК, что определяет их резорбируемость и термическую устойчивость. Возможность образования двухфазных карбонат-ФК обуславливает необходимость детального анализа фазового состава низкотемпературных карбонат-ГА при исследовании их физико-химических свойств.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ “Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганхимия” по заданию 2.1.04.7 на 2021–2025 гг. и гранта НАН Беларуси аспирантам № 2022-27-020 на 2022 г.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Albee F.H. // Ann. Surg. 1920. V. 71. № 1. P. 32. <https://doi.org/10.1097/0000658-192001000-00006>
2. Dorozhkin S.V. // Progr. Biomater. 2016. V. 5. № 1. P. 9. <https://doi.org/10.1007/s40204-015-0045-z>
3. Glazov I.E., Krut'ko V.K., Kulak A.I. et al. // MTComm. 2021. V. 47. № 5. P. 102224. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102224>
4. Glazov I.E., Krut'ko V.K., Musskaya O.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 2. P. 173 [Глазов И.Е., Крутько В.К., Мусская О.Н. и др. // Журн. неорг. химии. 2022. № 2. С. 193.] <https://doi.org/10.1134/S0036023622020048>

5. *Dileep Kumar V.G., Sridhar M.S., Aramwit P. et al.* // *J. Biomater. Sci. Polymer Ed.* 2022. V. 33. № 2. P. 229. <https://doi.org/10.1080/09205063.2021.1980985>
6. *Combes C., Rey C.* // *Acta Biomater.* 2010. V. 6. № 9. P. 3362. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.017>
7. *Mosina M., Locs J.* // *Key Eng. Mater.* 2020. V. 850. P. 199. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.850.199>
8. *Dorozhkin S.V.* // *Biomater. Sci.* 2021. V. 6. № 23. P. 7748. <https://doi.org/10.1039/D1BM01239H>
9. *Sakae T., Nakada H., LeGeros J.P.* // *J. Hard Tiss. Biol.* 2015. V. 24. № 2. P. 111. <https://doi.org/10.2485/jhtb.24.111>
10. *Šupová M.* // *Ceram. Intern.* 2015. V. 41. № 8. P. 9203. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.316>
11. *Schilling A.F., Linhart W., Filke S. et al.* // *Biomater.* 2004. V. 25. № 18. P. 3963. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.10.079>
12. *Dorozhkin S.V.* // *Ceram. Intern.* 2016. V. 42. № 6. P. 6529. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.062>
13. *Мусская О.Н., Крутько В.К., Кулак А.И. и др.* // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2018. № 10. С. 468. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2018.10.468>
14. *Ibsen C.J.S., Chernyshov D., Birkedal H.* // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. № 35. P. 12347. <https://doi.org/10.1002/chem.201601280>
15. *Sun S., Chevrier D.M., Zhang P. et al.* // *Ang. Chem. Intern. Ed.* 2016. V. 55. № 40. P. 12206. <https://doi.org/10.1002/anie.201604179>
16. *Yasar O.F., Liao W.C., Stevensson B. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 125. № 8. P. 4675. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10355>
17. *Greenfield D.J., Eanes E.D.* // *Calc. Tiss. Res.* 1972. V. 9. № 1. P. 152. <https://doi.org/10.1007/BF02061953>
18. *Zou Z., Yang X., Albéric M. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 23. P. 2000003. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000003>
19. *Li Y., Kong F., Weng W.* // *J. Biomed. Mater. Res. Part B.* 2009. V. 89. № 2. P. 508. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31242>
20. *Li Y., Li D., Weng W.* // *Intern. J. Appl. Ceram. Tech.* 2008. V. 5. № 5. P. 442. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02210.x>
21. *Bel Hadj Yahi F., Jemal M.* // *Thermochim. Acta.* 2010. V. 505. № 1–2. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.03.017>
22. *Brangule A., Gross K.A.* // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* 2015. V. 77. № 1. P. 012027. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/77/1/012027/meta>
23. *Fleet M.E., Liu X., King P.L.* // *Am. Mineralogist.* 2004. V. 89. № 10. P. 1422. <https://doi.org/10.2138/am-2004-1009>
24. *Elliot J.C.* // *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, 1994. P. 191.
25. *Murugan R., Ramakrishna S.* // *Acta Biomater.* 2006. V. 2. № 2. P. 201. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2005.09.005>
26. *Глазов И.Е., Крутько В.К., Мусская О.Н. и др.* // *Вестні НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2019. Т. 55. № 4. С. 391. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-391-399>
27. *Rey C., Collins B., Goechi T. et al.* // *Calc. Tiss. Intern.* 1989. V. 45. № 3. P. 157. <https://doi.org/10.1007/BF02556059>
28. *Yoder C.H., Bollmeyer M.M., Stepien K.R. et al.* // *Am. Mineralogist: J. Earth Planet. Mater.* 2019. V. 104. № 6. P. 869. <https://doi.org/10.2138/am-2019-6800>
29. *Tsuber V.K., Lesnikovich L.A., Kulak A.I. et al.* // *Pharm. Chem. J.* 2006. V. 40. № 8. P. 455. [Цубер В.К., Лесникович Л.А., Кулак А.И. и др. // *ХФЖ.* 2006. Т. 40. № 8. С. 48.] <https://doi.org/10.1007/s11094-006-0151-2>
30. *Doebelin N., Kleeberg R.* // *J. Appl. Crystallography.* 2015. V. 48. № 5. P. 1573. <https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>
31. *Tlili M.M., Ben Amor M., Gabrielli C. et al.* // *J. Raman Spectroscopy.* 2002. V. 33. № 1. P. 10. <https://doi.org/10.1002/jrs.806>
32. *Larkin P.J.* // *Infrared and Raman Spectroscopy.* 2018. P. 7. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804162-8.00002-1>
33. *Maggioni G.M., Mazzotti M.* // *Faraday Discuss.* 2015. V. 179. P. 359. <https://doi.org/10.1039/C4FD00255E>
34. *Bano N., Jikan S.S., Basri H. et al.* // *AIP Conf. Proceed.* 2019. V. 2068. № 1. P. 020100. <https://doi.org/10.1063/1.5089399>
35. *Uskoković V.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 46. P. 36614. <https://doi.org/10.1039/C4RA17180B>
36. *Zhang J., Shi C., Zhang Z.* // *Constr. Build. Mater.* 2019. V. 223. P. 566. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.024>
37. *Zyman Z.Z., Rokhmistrov D.V., Glushko V.I. et al.* // *J. Mater. Sci. Mater. Medicine.* 2009. V. 20. № 7. P. 1389. <https://doi.org/10.1007/s10856-009-3706-4>
38. *Othman R., Mustafa Z., Loon C.W. et al.* // *Proced. Chem.* 2016. V. 19. P. 539. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.050>
39. *Lafon J.P., Champion E., Bernache-Assollant D.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. № 1. P. 139. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.06.009>
40. *Sakhno Y., Iafisco M., Jaisi D.* // *JOM.* 2021. V. 73. № 4. P. 1044. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04587-0>
41. *Ishikawa K., Ducheyne P., Radin S.* // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 1993. V. 4. № 2. P. 165. <https://doi.org/10.1007/BF00120386>
42. *Bethe H.A.* // *Proc. R. Soc. London, Ser. A: Math. Phys. Sci.* 1935. V. 150. № 871. P. 552. <https://doi.org/10.1098/rspa.1935.0122>
43. *Locardi B., Pazzaglia U.E., Gabbi C. et al.* // *Biomater.* 1993. V. 14. № 6. P. 437. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(93\)90146-S](https://doi.org/10.1016/0142-9612(93)90146-S)
44. *Schmidt M. P., Ilott A.J., Phillips B.J. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. № 3. P. 938. <https://doi.org/10.1021/cg401073n>