

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ВОДЕ И РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© И. Л. Шашкова, Н. В. Китикова, А. И. Иванец*

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова, д. 9, корп. 1

* E-mail: ivanets@igic.bas-net.by; andreiiivanets@yandex.ru

Поступила в Редакцию 14 декабря 2020 г.

После доработки 26 февраля 2021 г.

Принята к публикации 22 марта 2021 г.

Изучена гидролитическая стабильность фосфатов кальция и магния в водных растворах в широком интервале рН и в присутствии электролитов NaCl и CaCl₂: гидрофосфат кальция и трикальцийфосфат устойчивы при рН 4.5–10.0, а гидроксиапатит — при рН 3.0–12.0. Увеличение отношения объема раствора к массе фосфатов от 250 до 500 мл/г приводит к росту степени гидролиза в 1.4–1.9 раза. В присутствии 0.01 М NaCl и 0.001 М CaCl₂ все образцы проявляют высокую гидролитическую устойчивость, а увеличение концентрации до 1.0 М NaCl и 0.01 М CaCl₂ приводит к протеканию процессов депротонизации гидрофосфат-ионов и превращению фосфатов магния в фосфаты кальция.

Ключевые слова: *фосфаты кальция и магния; сорбенты; гидролиз; гидролитическая устойчивость; фазовые превращения*

DOI: 10.31857/S004446182105008X

Благодаря простоте, эффективности и низкой стоимости сорбция является широко применяемой технологией удаления тяжелых металлов и радионуклидов [1]. Важное место среди используемых сорбентов занимает группа фосфатных сорбентов, в том числе фосфаты кальция и магния, характеризующиеся исключительно высокой емкостью и селективностью в процессах поглощения ионов тяжелых металлов и радионуклидов [2–4]. Преимуществом данных сорбентов является экологическая безопасность, а также возможность получения из природных минералов и возобновляемых ресурсов [5, 6].

Гидролитические свойства фосфатов кальция и магния необходимо учитывать при иммобилизации радионуклидов в фосфатные матрицы для безопасного захоронения [7]. Поведение гидроксиапатита в растворе описывается различными моделями, учитывающими параллельное протекание процессов растворения твердой фазы, комплексообразования в растворе и на поверхности твердой фазы, протекания фазовых трансформаций. Направление этих реакций может существенно изменяться в зависимости от

химического состава фосфата, морфологии частиц, состояния поверхности [8, 9].

Гидролитическая устойчивость сорбентов на основе фосфатов кальция и магния практически не исследовалась. Ранее показана взаимосвязь растворимости различных фосфатов кальция и магния с сорбционными свойствами по отношению к ионам Pb²⁺, Cr³⁺ и Fe³⁺ [10], а также возможность фазовых превращений при наличии фоновых электролитов в растворе [11].

Цель работы – исследование физико-химических закономерностей поведения индивидуальных фосфатов кальция и магния и продуктов фосфатирования природного доломита в водных растворах различного состава.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использованы дигидрат гидрофосфата кальция CaHPO₄·2H₂O, трикальцийфосфат Ca₃(PO₄)₂, гидроксиапатит Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, гексагидрат магнийаммоний

фосфата $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также гидрофосфаты Ca-Mg состава $\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ФД-1) и средние фосфаты Ca-Mg с примесью гексагидрата магнийаммоний фосфата $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ состава $\text{Ca}_{2.65}\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_{1.3}(\text{PO}_4)_4(\text{CO}_3)_{0.3} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ФД-2).

Индивидуальные фосфаты синтезировали по классическим методикам,* сорбенты ФД-1 и ФД-2 — фосфатированием термообработанного доломита [12]. CaCl_2 (х.ч.) (ООО «АО Реахим»), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (х.ч.) (ООО «АО Реахим»), водный раствор аммиака (25 мас%, х.ч.) (ООО «АО Реахим»), H_3PO_4 (65 мас%, х.ч.) (ООО «АО Реахим»), HNO_3 (65 мас%, х.ч.) (ООО «АО Реахим»), NaCl (х.ч.) (ООО «АО Реахим») использовали для синтеза вышеуказанных фосфатов и для приготовления растворов электролитов. Регулирование pH рабочих растворов проводили добавлением растворов 0.1 М HNO_3 и стандарт-титра 0.1 М NaOH (ЗАО «Уралхиминвест»).

Гидролитическую стабильность указанных фосфатов изучали:

— при отношении объема дистиллированной воды (pH 5.8) к массе навески V/m 250 и 500 мл/г и продолжительности контакта 48 ч;

— при pH растворов в интервале 3.0–12.0 ($V/m = 500$ мл/г, продолжительность контакта 48 ч);

— в присутствии электролитов 0.01 и 1.0 М NaCl , 0.001 и 0.01 М CaCl_2 , приготовленных из соответствующих реактивов при $V/m = 500$ мл/г и pH 6.0;

— при варьируемой продолжительности контакта (1.0, 3.0, 5.0, 8.0, 24.0 и 48.0 ч) сорбентов ФД-1 и ФД-2 с растворами, при pH 3.0 и 10.0 и $V/m = 500$ мл/г.

Навеску фосфатов заливали дистиллированной водой либо раствором электролита, выдерживали при комнатной температуре при периодическом перемешивании. По истечении заданного времени раствор фильтровали на бумажном фильтре «синяя лента». Осадок сушили на воздухе сначала при комнатной температуре, затем при 65°C до постоянной массы. Рентгенофазовый анализ проводили на установке ДРОН-3 (CuK_α -излучение). Фазовую идентификацию исследуемых образцов проводили с использованием базы рентгенографических порошковых стандартов JCPDS PDF2.

Гидролитическую стабильность оценивали по изменению pH растворов в процессе их взаимодействия с фосфатами, содержанию в растворе ионов PO_4^{3-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и суммарной концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Степень гидролиза по фосфат-ионам (h_p) и по катионам (h_{Cat}) рассчитывали по формулам:

$$h_p = m_p/M_p \cdot 100\%, \quad (1)$$

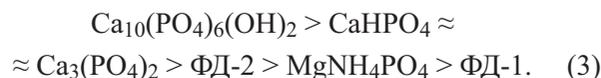
$$h_{\text{Cat}} = m_{\text{Cat}}/M_{\text{Cat}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где m_p/M_p — отношение количества фосфат-ионов, перешедших в раствор ($\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$), к содержанию фосфат-ионов в сорбенте ($\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$); $m_{\text{Cat}}/M_{\text{Cat}}$ — отношение количества катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} или $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$, перешедших в раствор ($\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$), к их содержанию в сорбенте ($\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$).

Концентрацию ионов PO_4^{3-} определяли фотоколориметрическим методом определения фосфорно-молибденового комплекса (максимум поглощения при длине волны 690 нм), образующегося при взаимодействии фосфат-ионов в кислой среде с молибдатом аммония. Концентрацию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} определяли комплексонометрическим титрованием при pH 10.0 в присутствии индикатора эриохрома черного Т.

Обсуждение результатов

По гидролитической устойчивости в водных растворах гидроксиапатит, трикальцийфосфат и гидрофосфат кальция значительно превосходят магнийаммоний фосфат и смешанные фосфаты ФД-1 и ФД-2 (рис. 1). Так, степень гидролиза магнийаммоний фосфата при V/m 500 мл/г достигает $h_{\text{Cat}} = 19.2\%$ и $h_p = 21.2\%$, а для образца ФД-1 — 22.1% и 25.7% соответственно. В этих условиях h_{Cat} фосфатов кальция изменяется в интервале 0.8–2.1%, $h_p = 2.0$ –4.9%. Высокая степень гидролиза ФД-1 обусловлена присутствием в его составе гидрофосфата магния [произведение растворимости (ПР) $7.6 \cdot 10^{-5}$], поскольку гидрофосфат кальция (ПР $2.7 \cdot 10^{-7}$) менее растворим. Гидролиз образца ФД-2 обусловлен присутствием среднего фосфата магния и магнийаммоний фосфата, характеризующихся большей растворимостью по сравнению со средним фосфатом кальция. По гидролитической устойчивости изученные образцы располагаются в следующий ряд:



При взаимодействии сорбентов с водой при pH 5.8 во всех случаях концентрация перешедших в раствор фосфат-ионов превосходит концентрацию катионов. При этом соотношение $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{PO}_4^{3-}$ в исходных фосфатах выше, чем в растворе, после 48.0 ч выдерживания соответствующих образцов. Аналогичное поведение отмечено для образцов

* Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов. Киев: Наук. думка, 1987. 216 с.

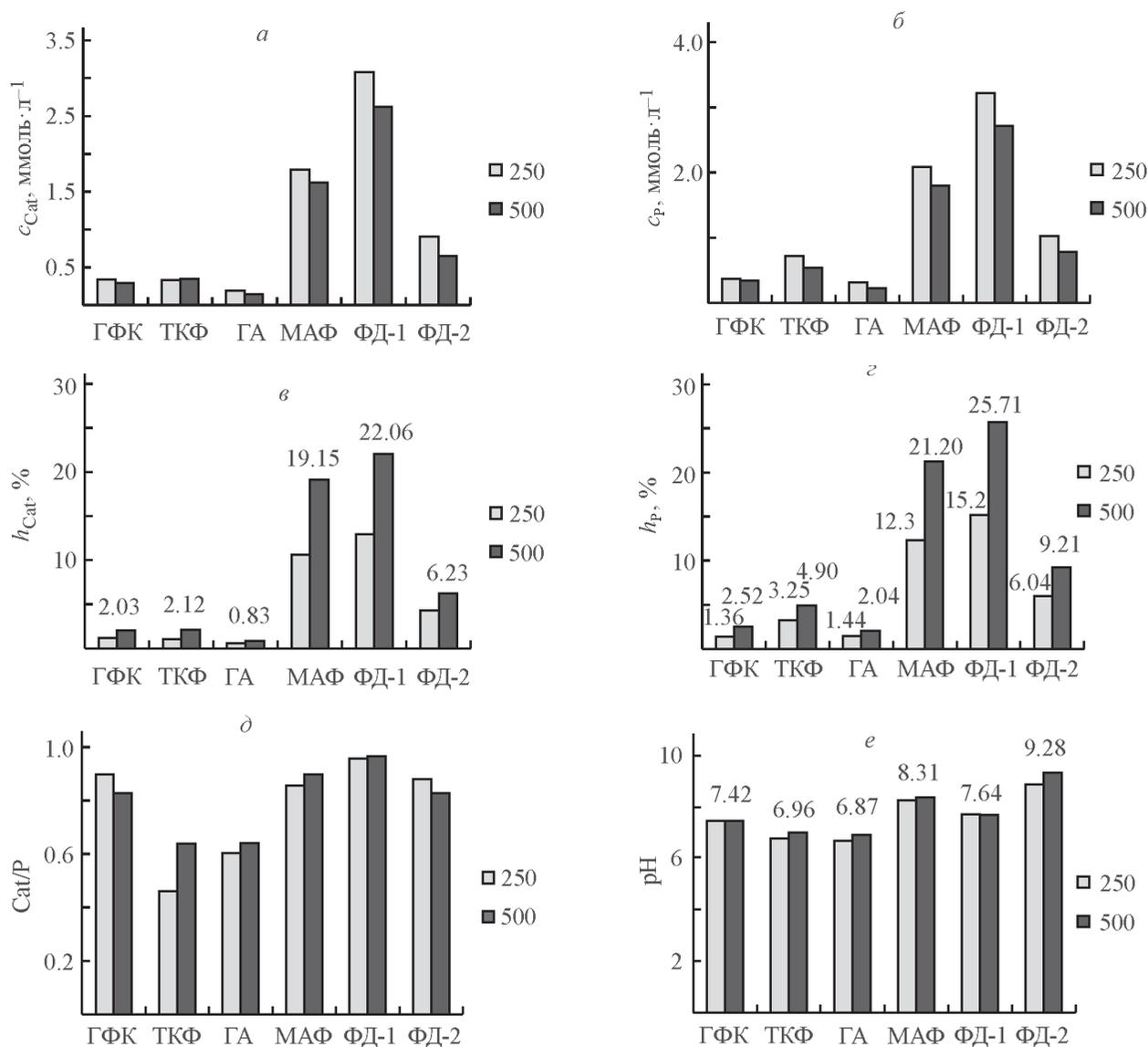


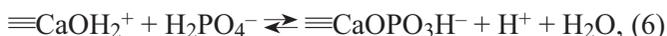
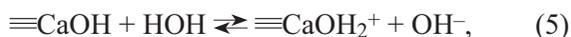
Рис. 1. Концентрации катионов и фосфат-ионов в растворе (а, б), степени гидролиза (в, г), молярное соотношение катионов и фосфат-ионов в растворе (д), pH (е) для образцов фосфатов.

ГФК — $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, ТКФ — $Ca_3(PO_4)_2$, ГА — $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, МАФ — $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, ФД-1 — $Ca_{0.7}Mg_{0.3}HPO_4 \cdot 2H_2O$, ФД-2 — $Ca_{2.65}Mg_3(NH_4)_{1.3}(PO_4)_4(CO_3)_{0.3} \cdot 6H_2O$.

Са-дефицитного гидроксиапатита с различным молярным соотношением Ca^{2+}/PO_4^{3-} [13]. Установлено, что с уменьшением содержания кальция в исходной твердой фазе растворимость гидроксиапатита в воде увеличивалась, а соотношение Ca^{2+}/PO_4^{3-} уменьшалось. Такой нестехиометрический переход ионов в раствор, так называемое инконгруэнтное растворение, характерен для гидроксиапатита [14]. Таким образом, при гидролизе изучаемых фосфатов кальция и магния параллельно протекают процессы растворения, комплексообразования в поверхностном слое и в растворе, а также осаждения более устойчивых новых фаз. Это необходимо учитывать при исследо-

вании механизма сорбции ионов металлов данными фосфатами.

Процесс гидролиза изученных фосфатов сопровождается увеличением pH раствора ($pH > 5.8$) (рис. 1, е), что обусловлено процессами протонизации–депротонизации и комплексообразования на поверхности твердой фазы (4)–(7) и в растворе (8)–(10):





Более существенное изменение концентраций катионов и фосфора в растворе и степени гидролиза наблюдается при изменении V/m для магнийаммоний фосфата и сорбентов на основе фосфатированного доломита, в то время как для гидролитически более устойчивых фосфатов кальция влияние V/m незначительно (рис. 1, *д*). Увеличение концентрации

гидрофосфата кальция, ФД-1 и магнийаммоний фосфата практически не влияет на рН раствора, а для остальных образцов приводит к незначительному уменьшению рН.

С увеличением рН исходного раствора (pH_0) от 3.0 до 4.5 степень гидролиза всех изученных фосфатов уменьшается (рис. 2, *в*, *з*). По мере увеличения pH_0 от 4.5 до 10.0 для Mg-содержащих сорбентов (магнийаммоний фосфат, ФД-1, ФД-2) наблюдается плато на кривых изменения концентраций катионов и анионов и соответствующих степеней гидролиза. В области рН 10.0–12.0 для данных фосфатов проис-

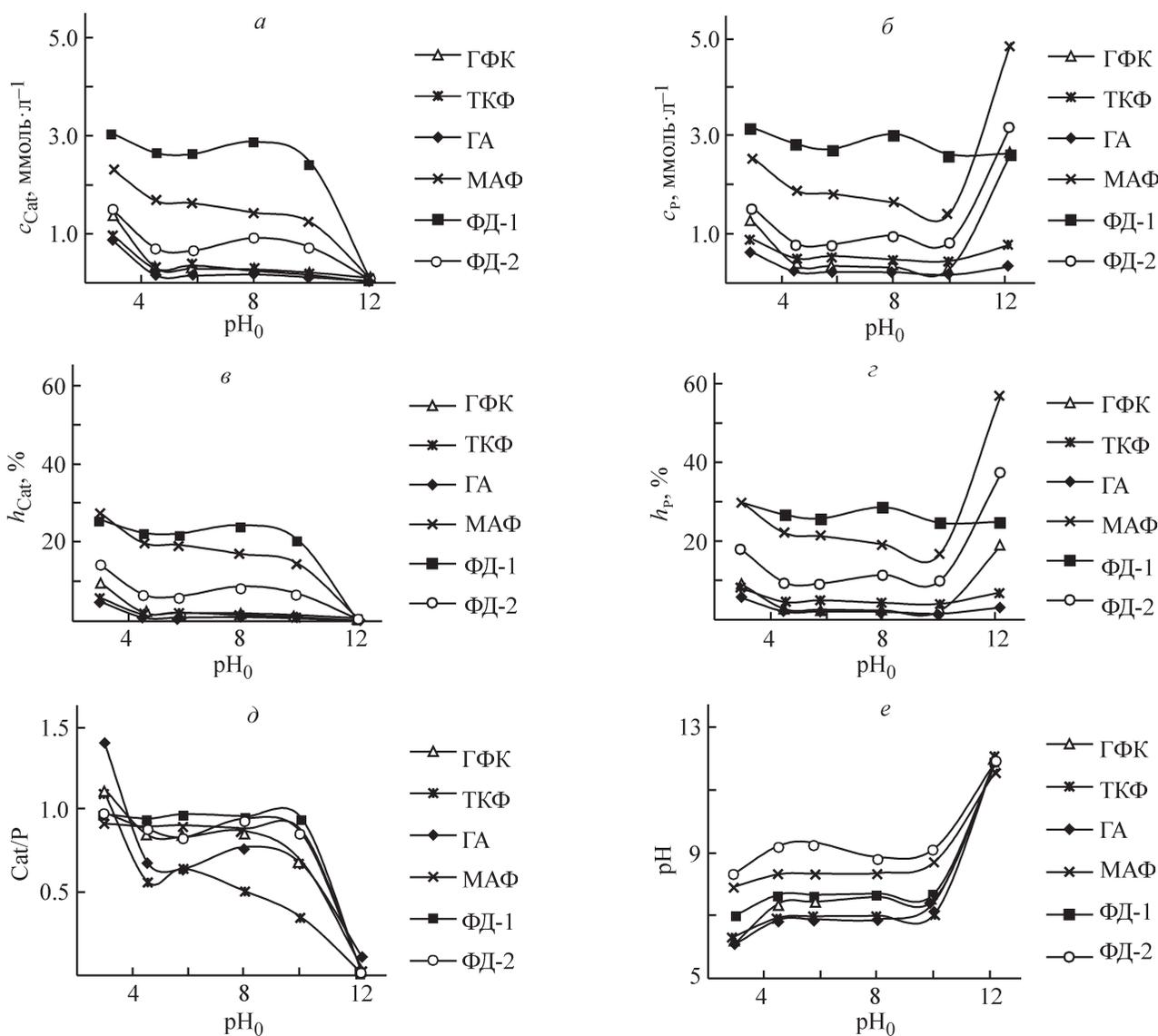


Рис. 2. Концентрации катионов и фосфат-ионов в растворе (*а*, *б*) и соответствующие степени гидролиза (*в*, *з*), молярное соотношение перешедших в раствор катионов и фосфат-ионов (*д*) и рН (*е*) при различных рН исходных растворов для образцов фосфатов.

ГФК — $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ТКФ — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ГА — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, МАФ — $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ФД-1 — $\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ФД-2 — $\text{Ca}_{2.65}\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_{1.3}(\text{PO}_4)_4(\text{CO}_3)_{0.3} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

ходит резкое снижение перехода катионов в раствор при значительном увеличении концентрации фосфат-ионов в растворе. Концентрация катионов Ca^{2+} и фосфат-ионов в водных растворах при выдерживании гидрофосфата кальция, трикальцийфосфата и гидроксиапатита в интервале pH_0 4.5–12.0 практически не изменяется и остается близкой к нулю (рис. 2, а–г).

Зависимости изменения молярного соотношения $\text{Cat}/\text{PO}_4^{3-}$ от pH_0 имеют сложный характер (рис. 2, д). Можно выделить общие тенденции для всех фосфатов — максимальные значения $\text{Cat}/\text{PO}_4^{3-}$ в растворе с pH_0 3.0, плато для большинства образцов в интервале pH_0 4.5–10.0 и снижение $\text{Cat}/\text{PO}_4^{3-}$ до нуля при pH_0 12.0. Зависимости изменения равновесного pH от pH_0

для фосфатов кальция и магния имеют три выраженных участка: 3.0–4.5, 4.5–10.0, 10.0–12.0. Так, для фосфатов кальция и ФД-1 в интервале pH_0 3.0–7.0 и для образцов магнийаммоний фосфата и ФД-2 в интервале pH_0 3.0–9.0 значение равновесного pH выше pH_0 . В области pH_0 9.0–12.0 равновесные значения pH практически равны pH_0 для всех изученных фосфатов (рис. 2, е).

Зависимость равновесных pH от pH_0 характеризует состояние поверхности сорбентов. Участок постоянных равновесных значений pH в интервале pH_0 4.5–10.0 соответствует pH точки нулевого заряда — $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ [9], что важно учитывать при сорбции катионов металлов из растворов. По мере увеличения $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ исследуемые сорбенты образуют следующий ряд:



При контакте фосфатов кальция и магния с водой при pH_0 3.0–4.5 их фазовый состав не меняется (рис. 3, а). Наблюдается уменьшение интенсивности

основных дифракционных максимумов фосфатных образцов при pH 10.0. Существенное снижение концентрации катионов в растворе для магнийаммоний

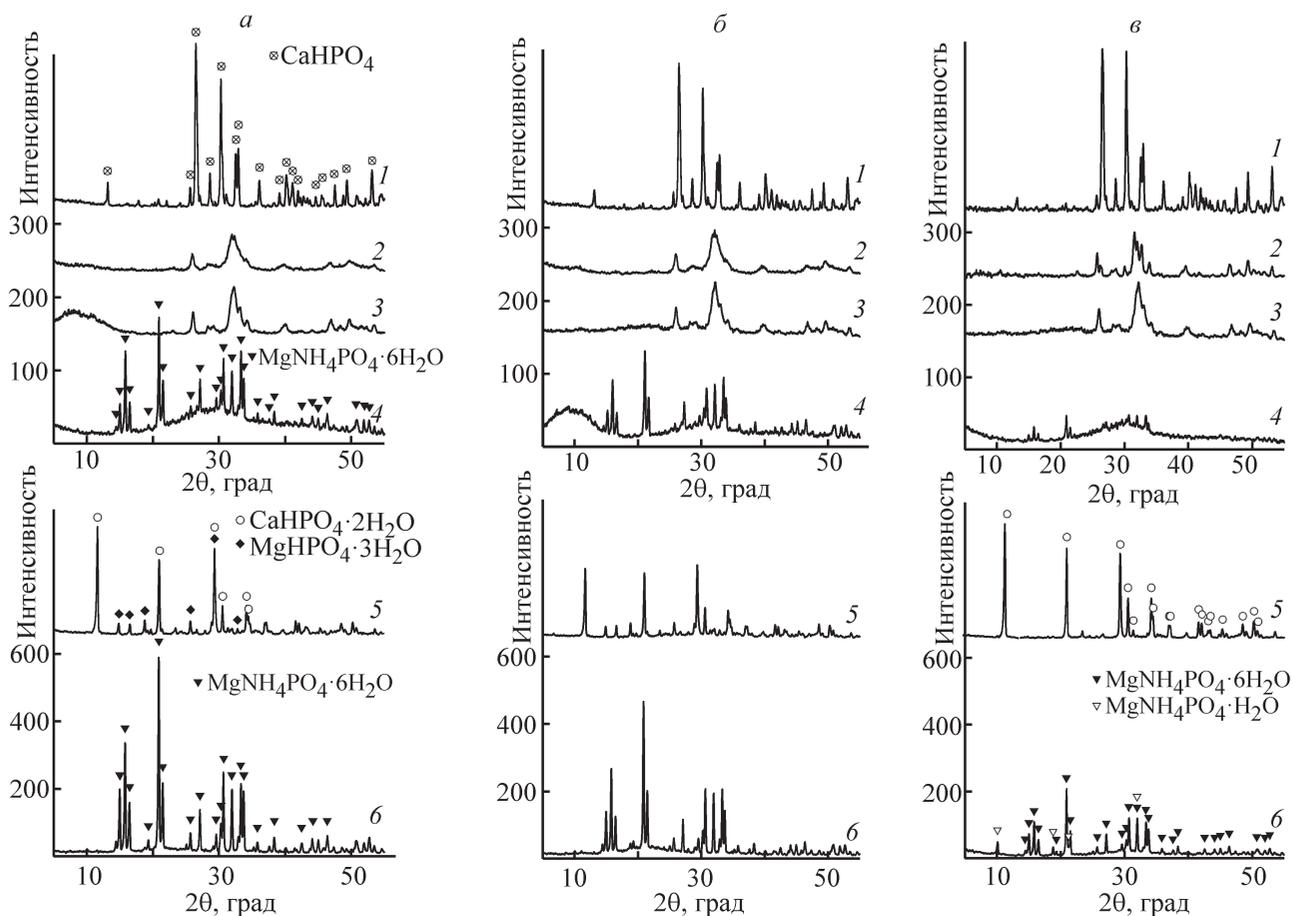
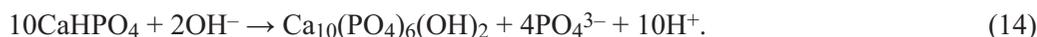
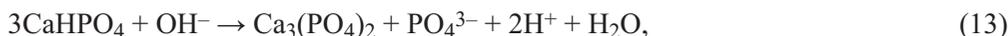
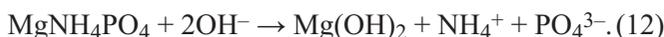
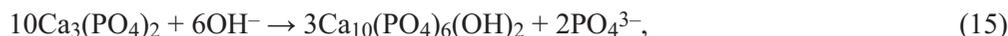


Рис. 3. Рентгенограммы $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (2), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (3), ФД-2 [$\text{Ca}_{2.65}\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_{1.3}(\text{PO}_4)_4(\text{CO}_3)_{0.3} \times 6\text{H}_2\text{O}$] (4), ФД-1 ($\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (5) и $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6) после выдерживания в дистиллированной воде при pH 3.0 (а), 10.0 (б) и в 0.01 М CaCl_2 (в).

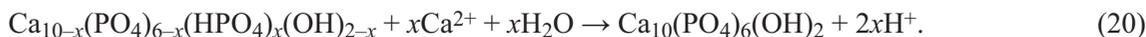
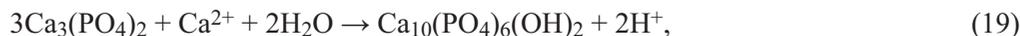
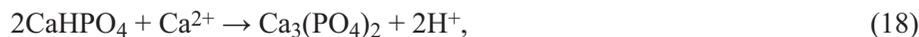
фосфата может быть обусловлено образованием осадка $Mg(OH)_2$ по схеме



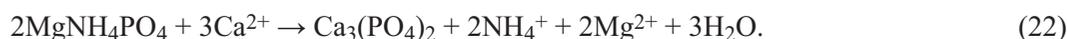
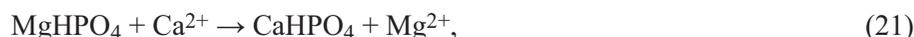
Трикальцийфосфат в сильнощелочной среде (pH_0 12.0) превращается в термодинамически более стабильную фазу — Ca-дефицитный гидроксиапатит состава $Ca_{10-x}(PO_4)_6-x(HPO_4)_x(OH)_{2-x}$, где $x = 0.64$ [схема (15)], что подтверждается уменьшением кон-



В присутствии 0.01 М NaCl степень гидролиза гидрофосфата кальция, трикальцийфосфата и гидроксиапатита составляет менее 5%, что близко к значениям степени гидролиза в дистиллированной воде (рис. 4, а). При увеличении концентрации NaCl до 1.0 моль·л⁻¹ степень гидролиза всех фосфатов возрастает в 1.5–2 раза, за исключением гидроксиапатита, степень гидролиза которого в присутствии катионов натрия в интервале концентраций 0.01–1.0 моль·л⁻¹ не изменяется. Гидролиз фосфатов кальция в растворах NaCl сопровождается небольшим уменьшением pH растворов (рис. 4, б), что можно описать схемой (17). Для Mg-содержащих сорбентов наблюдается



Состав гидрофосфата кальция и гидроксиапатита после выдерживания в растворе $CaCl_2$ не изменяется, а трикальцийфосфат частично превращается в гидроксиапатит. ФД-1 после контакта с раствором $CaCl_2$ представлен только фазой $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, причем с более интенсивными рефлексамии гидрофосфата кальция, чем у исходного образца (21). Существенное



Кинетику гидролиза изучали для образцов ФД-1 и ФД-2, полученных из природного сырья и имеющих

Увеличение концентрации фосфора и молярного соотношения Ca^{2+}/PO_4^{3-} в растворе при pH 12.0 по сравнению с исходным гидрофосфатом кальция обусловлено образованием трикальцийфосфата (13) и гидроксиапатита (14) (рис. 3, б):

центрации ионов Ca^{2+} и увеличением концентрации фосфат-ионов в растворе, а также данными рентгенофазового анализа (рис. 3, б). В результате гидролиза ФД-2 при pH_0 10.0 образуется слабокристаллизованная фаза $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ по схеме (16):

обратная зависимость из-за особенностей гидролиза, поскольку в отличие от фосфатов кальция гидролизу подвергаются как анионы, так и катионы (рис. 4, а, б). Степень гидролиза фосфатов кальция и магния в растворах $CaCl_2$ снижается по сравнению с гидролизом в дистиллированной воде (рис. 4, в), что сопровождается уменьшением pH раствора (рис. 4, г). Это обусловлено уменьшением растворимости фосфатов в растворе $CaCl_2$, превращением гидрофосфата кальция в трикальцийфосфат (18), трикальцийфосфата и Ca-дефицитного гидроксиапатита — в гидроксиапатит стехиометрического состава [(19), (20)]:

уменьшение интенсивности пиков магниаммоний фосфата наблюдается для данного фосфата и соответствующей примесной фазы в образце ФД-2, для которого также проявляется широкий рефлекс, характерный для трикальцийфосфата, при 2θ около 30° (рис. 3, в) (22):

наибольшее практическое значение (рис. 5). Гидролиз данных фосфатов протекает с высокой скоростью,

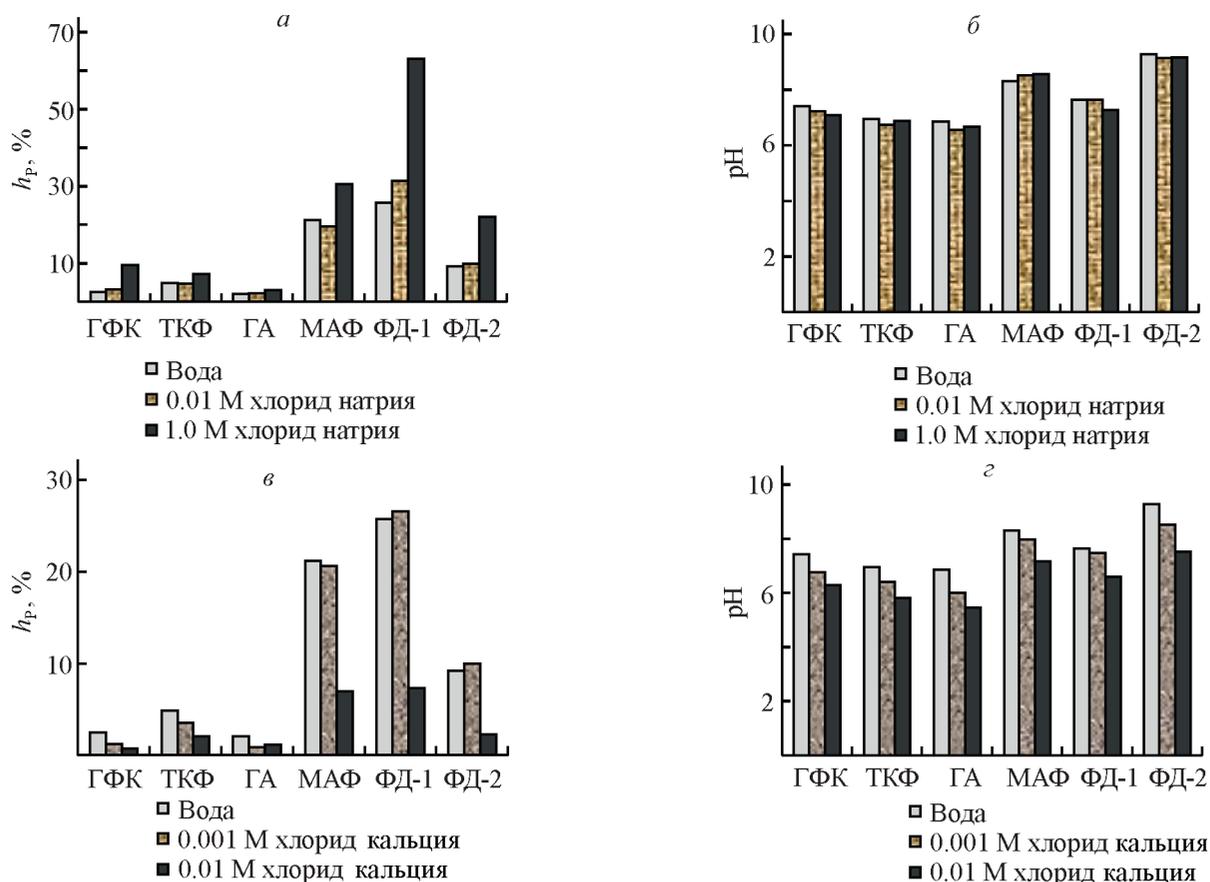


Рис. 4. Степени гидролиза по фосфат-ионам (а, в) и pH растворов (б, з) в присутствии электролитов NaCl (а, б) и CaCl₂ (в, з) для образцов фосфатов.

ГФК — CaHPO₄·2H₂O, ТКФ — Ca₃(PO₄)₂, ГА — Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, МАФ — MgNH₄PO₄·6H₂O, ФД-1 — Ca_{0,7}Mg_{0,3}HPO₄·2H₂O, ФД-2 — Ca_{2,65}Mg₃(NH₄)_{1,3}(PO₄)₄(CO₃)_{0,3}·6H₂O.

гидролитическое равновесие устанавливается в течение 8 и 1 ч для образцов ФД-1 и ФД-2 соответственно (рис. 5, а, б). Изменение молярных соотношений Cat/PO₄³⁻ (рис. 5, в) свидетельствует о протекании

химических процессов на протяжении всего времени контакта ФД-1 и ФД-2 с водными растворами при кажущемся достижении гидролитического равновесия (рис. 5, а–з).

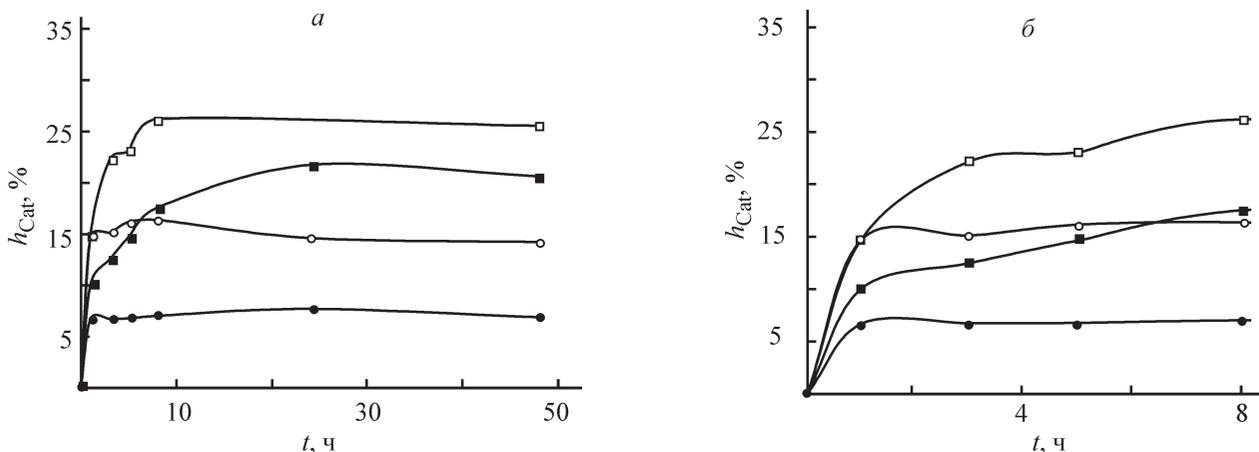


Рис. 5. Степени гидролиза по катионам (Ca²⁺ + Mg²⁺) (а, б), фосфат-ионам (в, г), молярное соотношение Cat/PO₄³⁻ в растворе (д) и pH (е) для образцов ФД-1 (Ca_{0,7}Mg_{0,3}HPO₄·2H₂O) и ФД-2 [Ca_{2,65}Mg₃(NH₄)_{1,3}(PO₄)₄(CO₃)_{0,3}·6H₂O].

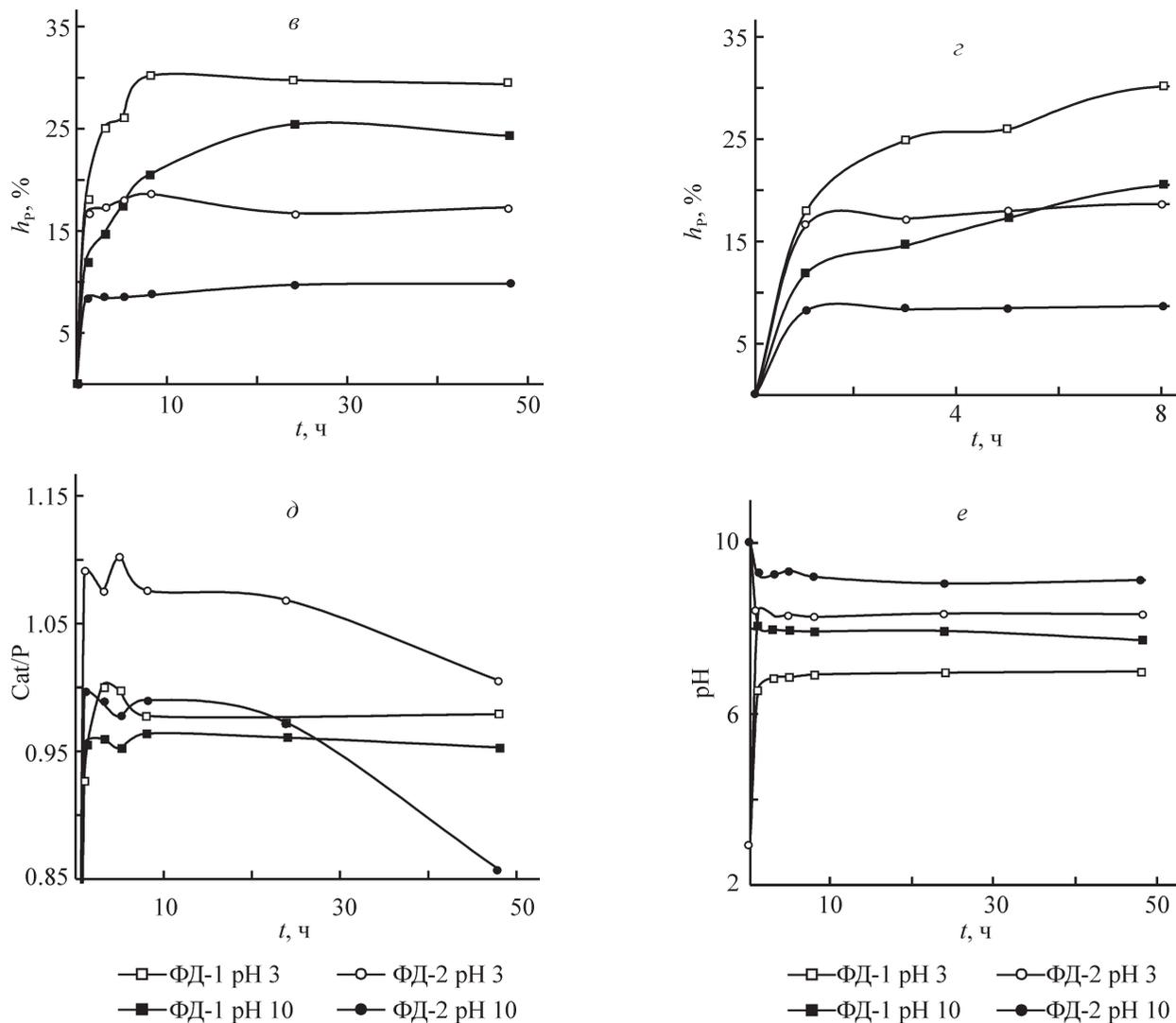


Рис. 5. Продолжение.

Выводы

Изученные фосфаты кальция и магния характеризуются высокой гидролитической устойчивостью в области pH 4.5–10.0 и по гидролитической устойчивости располагаются в ряд $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 > \text{CaHPO}_4 \approx \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{ФД-2} [\text{Ca}_{2.65}\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_{1.3}(\text{PO}_4)_4(\text{CO}_3)_{0.3} \times 6\text{H}_2\text{O}] > \text{MgNH}_4\text{PO}_4 > \text{ФД-1} (\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. В сильнощелочной среде при pH 12.0 гидрофосфат кальция превращается в трикальцийфосфат и гидроксиапатит, а трикальцийфосфат — в Са-дефицитный гидроксиапатит. При гидролизе данных фосфатов происходит нестехиометрическое выделение в раствор катионов и фосфатного аниона (инконгруэнтное растворение) вследствие протекания процессов пересадки и комплексообразования на поверхности сорбентов. Изученные фосфаты кальция и магния не

претерпевают химических превращений в растворах NaCl. В присутствии CaCl_2 состав гидрофосфата кальция и гидроксиапатита не изменяется, трикальцийфосфат частично превращается в гидроксиапатит, а Mg-содержащие фазы в образцах магнийаммоний фосфата, ФД-1 ($\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и ФД-2 ($[\text{Ca}_{2.65}\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_{1.3}(\text{PO}_4)_4(\text{CO}_3)_{0.3} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$) — в фосфаты кальция. Полученные результаты о поведении фосфатных сорбентов в водных растворах могут быть учтены при выборе оптимальных условий их применения в процессах очистки водных сред от ионов тяжелых металлов и радионуклидов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Шашкова Ирина Лукинична, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3448-7887>
Китикова Наталья Владиленовна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5608-773X>
Иванец Андрей Иванович, д.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3053-317X>

Список литературы

- [1] *Carolin C. F., Kumar P. S., Saravanan A., Joshiba G. J., Naushad Mu.* Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. N 3. P. 2782–2799. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>
- [2] *Singh N. B., Nagpal G., Agrawal S., Rachna.* Water purification by using adsorbents: A review // *Environ. Technol. Innov.* 2018. V. 11. P. 187–240. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>
- [3] *Nzihou A., Sharrock P.* Role of phosphate in the remediation and reuse of heavy metal polluted wastes and sites // *Waste Biomass Valor.* 2010. V. 1. P. 163–174. <https://doi.org/10.1007/s12649-009-9006-x>
- [4] *Ibrahim M., Labaki M., Giraudon J.-M., Lamonier J.-F.* Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review // *J. Hazard. Mater.* 2019. V. 383. ID 121139. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121139>
- [5] *Imam D. M., Moussa S. I., Attallah M. F.* Sorption behavior of some radionuclides using prepared adsorbent of hydroxyapatite from biomass waste material // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2019. V. 319. P. 997–1012. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-06403-7>
- [6] *Smičiklas I., Onjia A., Raičević S., Janackovic D., Mitić M.* Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite // *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 152. P. 876–884. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.044>
- [7] *Vinokurov S. E., Kulikova S. A., Myasoedov B. F.* Hydrolytic and thermal stability of magnesium potassium phosphate compound for immobilization of high level waste // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018. V. 318. N 3. P. 2401–2405. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6181-x>
- [8] *Bengtsson Å., Shchukarev A., Persson P., Sjöberg S.* A solubility and surface complexation study of a non-stoichiometric hydroxyapatite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2009. V. 73. N 2. P. 257–267. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.09.034>
- [9] *Kwon K.-Y., Wang E., Chung A., Chang N., Lee S.-W.* Effect of salinity on hydroxyapatite dissolution studied by atomic force microscopy // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. N 9. P. 3369–3372. <https://doi.org/10.1021/jp810414z>
- [10] *Shashkova I. L., Rat'ko A. I., Kitikova N. V.* Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by alkaline-earth metal phosphates // *Colloid Surf. A.* 1999. V. 160. N 3. P. 207–215. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00193-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00193-4)
- [11] *Иванец А. И., Китикова Н. В., Шашкова И. Л., Кульбицкая Л. В.* Стабильность кальциевых и магниевых фосфатных сорбентов в растворах хлорида кальция и комплексообразующих реагентов // *ЖПХ.* 2015. Т. 88. № 2. С. 227–233 [*Ivanets A. I., Kitikova N. V., Shashkova I. L., Kul'bitskaya L. V.* Stability of calcium and magnesium phosphate sorbents in solution of calcium chloride and complexing agents // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. N 2. P. 232–238. <https://doi.org/10.1134/S107042721502007X>]
- [12] *Ivanets A. I., Kitikova N. V., Shashkova I. L., Oleksiienko O. V., Levchuk I., Sillanpää M.* Using of phosphatized dolomite for treatment of real mine water from metal ions // *J. Water Proc. Eng.* 2016. V. 9. P. 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.01.005>
- [13] *Mavropoulos E., Rossi A. M., da Rocha N. C. C., Soares G. A., Moreira J. C., Moure G. T.* Dissolution of calcium-deficient hydroxyapatite synthesized at different conditions // *Mater. Charact.* 2003. V. 50. N 2–3. P. 203–207. [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(03\)00093-7](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(03)00093-7)
- [14] *Dorozhkin S. V.* Dissolution mechanism of calcium apatites in acids: A review of literature // *World Methodol.* 2012. V. 2. N 1. P. 1–17. <https://dx.doi.org/10.5662/wjm.v2.i1.1>