

УДК 546.544.77

О.А.Голованова¹, Р.М.Шляпов², Ш.К.Амерханова², А.С.Уали², И.М.Зырянова¹

¹Омский государственный университет им. Ф.М.Достоевского, Россия;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

(E-mail: golovanoa2000@mail.ru)

Особенности образования минеральной фазы в системе Ca(NO₃)₂ – Mg(NO₃)₂ – Na₂HPO₄ – H₂O в присутствии катионов магния

В статье осуществлен синтез в системе Ca(NO₃)₂ – Mg(NO₃)₂ – NaHPO₄ – H₂O в диапазоне pH 6–12,2 и получено, что образуется гидроксилapatит В-типа. Изучены влияние ионов магния на фазовый состав, стехиометрия, кристаллические характеристики, морфология, растворимость гидроксилapatита (ГА). Показано, что при увеличении концентрации данных ионов кристалличность ГА, отношение Ca/P уменьшаются, что способствует увеличению дефектности структуры. Кроме того, доказано, что растворимость образцов с добавками ионов магния больше, чем чистого ГА.

Ключевые слова: синтез, минеральная фаза, гидроксилapatит, стехиометрия, кристаллические характеристики, морфология, растворимость.

Введение

Кальций и фосфор являются одними из самых распространенных элементов на нашей планете. В земной коре содержится 3,4 % (мас.) кальция и 0,7 % (мас.) фосфора. Среди природных минералов, в состав которых входят данные элементы, наибольшее практическое значение имеют соединения вида Ca₁₀(PO₄)₆(X)₂ (X — OH⁻, F⁻, Cl⁻, CO₃²⁻) — апатиты. Они являются представителями большой группы минералов с общей формулой — M₁₀(XO₄)₆(Z)₂ (M — H₂O, металлы (Ca²⁺, Pb²⁺, K⁺, Na⁺ и т.д.); X — P, As, Si, S, Cr, Ge; Z — OH⁻, F⁻, Cl⁻, CO₃²⁻) [1–4].

Природный апатит приблизительно описывается формулой Ca₁₀(PO₄)₆(X)₂ (X — OH⁻, F⁻, Cl⁻, CO₃²⁻), при этом ионы кальция в нем частично могут быть замещены на ионы Sr, Ba, Mg, K, Na, Fe, а фосфат-ионы — на AsO₄³⁻, CO₃²⁻, VO₄³⁻ и др. Дефекты кристаллической решетки апатита могут быть также обусловлены дефицитом ионов в узлах кристаллической решетки минерала, что приводит к образованию нестехиометрических соединений.

За последние 15–20 лет интерес к апатитам биогенного происхождения существенно возрос [5–17]. Одной из причин этого является тот факт, что апатиты ископаемых организмов традиционно рассматриваются в качестве источника информации о геохимических особенностях осадконакопления. Еще одно направление, обуславливающее большой интерес к изучению данных минералов, вызвано тем, что апатиты входят в состав физиогенных (кости, зубы) и большинства патогенных биоминералов (почечные, зубные, слюнные и другие камни), причины и механизм образования которых до сих пор не выявлены, при этом следует отметить, что в последнее время отмечается рост числа заболеланий, обусловленных формированием данных агрегатов в организме человека [18–27].

Одной из важнейших научных задач в области биоминералогии является установление связи между составом и структурой биоминералов (патогенного и физиогенного происхождения) и условиями их формирования, обусловленными аномальными изменениями состояния организма и окружающей среды.

Прикладное значение таких исследований заключается в разработке методов, позволяющих проводить диагностику болезней, связанных с патогенным биоминералообразованием, болезнью зубов и костей на ранних стадиях и их профилактикой, а также созданием биосовместимых материалов для протезирования. Существенный прогресс в изучении закономерностей формирования патогенных и физиогенных биоминералов может быть достигнут путем моделирования условий кристаллизации входящих в их состав основных минералообразующих компонентов, в частности гидроксилapatита, а также изучение его структуры и свойств на синтетических аналогах, полученных в условиях, моделирующих его образование в биологических системах.

Известно, что ион магния оказывает влияние на процессы, происходящие в организме, в частности на процессы минерализации [24–27]. Кроме того, наблюдается проявление ингибирующего действия Mg^{2+} на кристаллизацию гидроксилapatита из водных растворов, а также способность этого иона изменять габитус кристалла гидроксилapatита в процессе синтеза.

Ион Mg^{2+} способен замещать ион Ca^{2+} в кристаллической решетке гидроксилapatита. Из литературных данных известно, что замещение 1 % атомов кальция в гидроксилapatите атомами магния ($x = 0,1$) не меняет его структуру, при увеличении концентрации магния образовывалось соединение с более дефектной структурой. Возможность такого замещения обусловлена достаточно близкими значениями ионных радиусов ионов кальция и магния: $r(Ca^{2+}) = 1,04 \text{ \AA}$, $r(Mg^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$.

Цель работы — исследование влияния ионов магния на свойства и закономерности процесса осаждения гидроксилapatита (ГА), кристаллизующего из водных растворов заданной кислотности и ионного состава.

Материалы и методы исследования

Синтез кристаллов замещенного фосфата кальция проводят путем осаждения из водного раствора при комнатной температуре методом спонтанной кристаллизации, по химической реакции:



Процесс кристаллизации проводят при комнатной температуре (22–25 °С) и варьировании концентрации катиона металла-добавки в интервале 0,0017–0,0255 моль/л (для Mg^{2+}). Время кристаллизации 48 ч. В жидкой фазе содержание ионов кальция и магния определяется методом комплексонометрического титрования с двумя индикаторами (ЭХЧ-Т и мурексид, по РД 52.24.403–2007); концентрацию фосфат-ионов оценивают по методике спектрофотометрического определения по молибденовой сини. Полученную твердую фазу взвешивали и изучали её состав методами РФА (Дрон-3М) предел обнаружения метода составляет 0,5–1 масс. %, ИК-Фурье-спектроскопии (ФТ-801, таблетки KBr) [28].

Измерение удельной поверхности образцов по методу БЭТ ($S_{БЭТ-N_2}$) с применением данной методики проводят на адсорбционном приборе «Сорботметр» по адсорбции стандартного газа азота при 77,4 К по одной точке изотермы адсорбции азота в токе гелия (в данном случае измерения проводят при относительном давлении паров азота $P/P_0 = 0,075$ при 77,4 К). Диапазон измерения удельной поверхности от 0,5 до 999 м²/г. Предел допускаемой относительной погрешности измерений удельной поверхности в режиме многократного измерения не более 5 %.

Дисперсионный анализ синтезированных твердых фаз фосфатов кальция проводится на лазерном дифракционном анализаторе размеров частиц Shimadzu SALD-2101 (Laser Diffraction Particle Size Analyzer). Принцип действия данного прибора основан на использовании физической флуктуации электромагнитных волн для определения распределения частиц по размерам. По результатам анализа, используя специальное программное обеспечение к прибору (WING–2; WING–3), получают кривую распределения частиц по размеру, а также средний и модалный размеры частиц в мкм.

Осадки, полученные в ходе синтезов, исследуют методом оптической микроскопии с помощью микроскопа МБР-1 при 120-кратном общем увеличении (увеличение окуляра $\times 15$, увеличение объектива $\times 8$). Для фотографирования образцов возможно использование цифрового фотоаппарата любой марки.

Для изучения растворимости образцов гидроксилapatита и ГА с ионами магния, полученных при разных значениях pH среды, проводили их растворение в растворе 0,01 моль/л HCl в течение 40 мин.

Статистическая обработка полученных данных проведена с применением программного обеспечения StatSoft Statistica 6.0.

Результаты и обсуждения

Был осуществлен синтез гидроксилapatита из раствора при варьировании pH и ионной силы, результаты рентгенофазового анализа полученных твердых фаз (рис. 1) свидетельствуют об образовании гидроксилapatита, при этом другие фосфаты кальция в осадке не обнаружены.

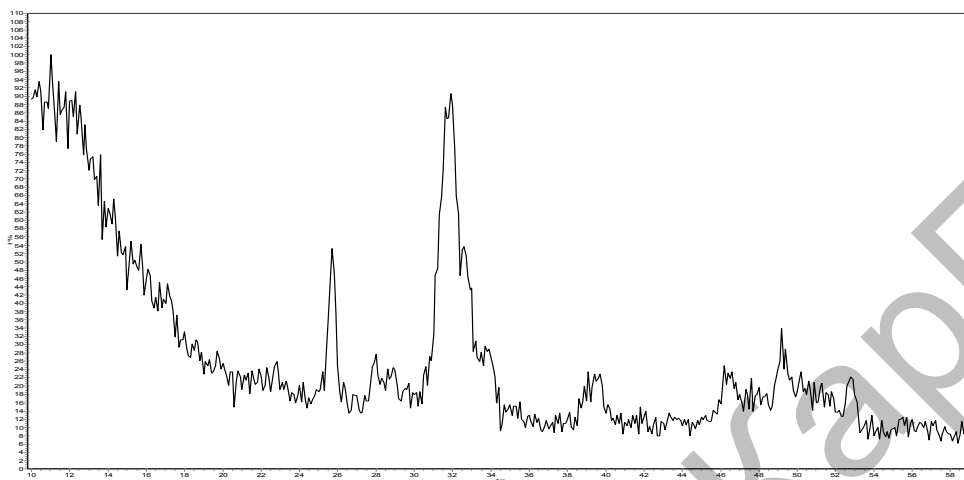
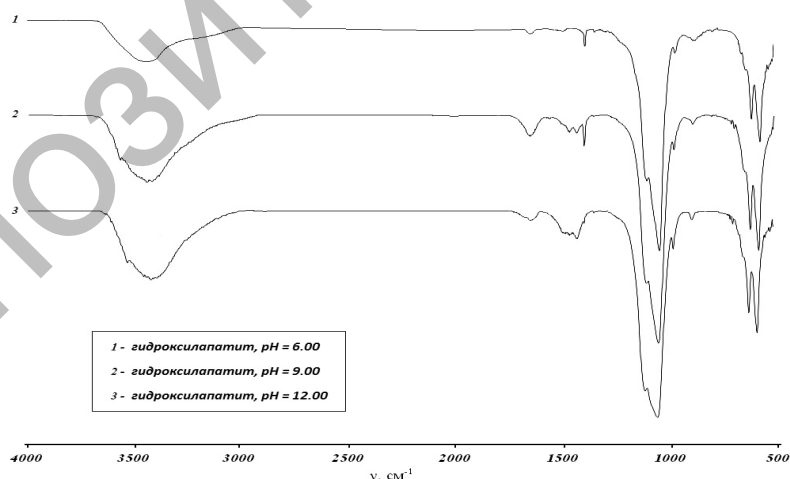


Рисунок 1. РФА образцов, полученных осаждением при pH = 9,00

На ИК спектрах (рис. 2) отмечены характерные основные полосы поглощения, обусловленные колебаниями связей O–P–O в тетраэдрах PO_4^{3-} , которые характеризуются максимумами поглощения при 1087, 1040, 962, 601, 575 и 474 cm^{-1} . Пики с $\nu = 1040$ и 1087 cm^{-1} вызваны трижды вырожденными антисимметричными валентными колебаниями связи O–P–O, ν_3 . Полоса поглощения при 962 cm^{-1} относится к невырожденной симметричной валентной моде, ν_1 . Интенсивности с максимумами поглощения при 601 и 575 cm^{-1} обусловлены дважды вырожденными валентными колебаниями O–P–O, ν_4 . Слабый пик при 472 cm^{-1} — компонента вырожденных валентных колебаний моды ν_2 . Пик с $\nu = 640$ cm^{-1} , а также интенсивность 1650 cm^{-1} в ближней области спектра соответствуют колебаниям OH-групп; широкая полоса 3150–3400 cm^{-1} в дальней области может быть вызвана поглощением адсорбированной апатитом молекулярной воды.



1 — при pH=6,00; 2 — при pH=9,00; 3 — при pH=12,00 (фаза гидроксилapatита)

Рисунок 2. ИК спектры образцов, полученных осаждением

Также на спектрах синтезированных образцов гидроксилapatита присутствуют полосы ν_3 моды колебаний CO_3^{2-} при 1420 и 1450 cm^{-1} и ν_2 моды при 873 cm^{-1} . Присутствие данных полос поглощения в спектрах свидетельствует о частичном замещении групп PO_4^{3-} карбонат-ионами в структуре гидро-

ксилапатита по В-типу. Таким образом, все образцы, полученные при $\text{pH} \geq 7,00$, представлены карбонатзамещенным гидроксилпатитом В-типа [24, 26].

Результаты анализов (табл. 1) показали, что при увеличении pH возрастает масса осадка полученной фазы. При $\text{pH}=12$ выпадает наибольшее количество осадка, что свидетельствует о более выгодных условиях для кристаллизации минеральной фазы.

Таблица 1

Результаты анализов ионов в растворе

pH нач.	$m_{\text{ср.}}$, г	$\text{Ca/P}_{\text{ср.}}$
$6,00 \pm 0,05$	$1,195 \pm 0,3563$	1,35
$9,00 \pm 0,05$	$1,335 \pm 0,0497$	1,58
$12,00 \pm 0,05$	$1,567 \pm 0,3476$	1,68

Важной характеристикой гидроксилпатита является стехиометрия его состава, которую принято выражать отношением Ca/P . Для объяснения отклонений от идеальной стехиометрии $\text{Ca/P} = 1,67$ состав гидроксилпатита записывают формулой $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ($1,5 < \text{Ca/P} < 1,67$, т.е. $0 < x < 1$).

Методами химического анализа было установлено, что соотношение Ca/P в полученных образцах составляет от 1,35 до 1,68 в зависимости от взятых начальных концентраций. В таблице 1 отображено изменение отношения Ca/P при варьировании pH . Из этих изменений видно, что наиболее близки к идеальной стехиометрии данные, полученные при $\text{pH}=12$ ($\text{Ca/P} = 1,68$). Эти результаты находятся в согласии с термодинамическими результатами, проведенными нами ранее [8].

Для магнийсодержащих гидроксилпатитов на ИК-спектрах (рис. 3) характерны основные полосы поглощения, обусловленные колебаниями связей O-P-O в тетраэдрах PO_4^{3-} , которые характеризуются максимумами поглощения при 963, 680, 604, 564 см^{-1} . Пики с $\nu = 1036$ и 1095 см^{-1} вызваны трижды вырожденными антисимметричными валентными колебаниями связи O-P-O , ν_3 . Пики с максимумами поглощения при 876 см^{-1} обусловлены колебаниями связей O-C-O карбонатов В-типа, ν_2 , а при 1422 см^{-1} характерны для антисимметричных деформационных колебаний связей O-C-O , ν_3 . Пики с $\nu = 1385$ см^{-1} вызваны колебанием связей N-O в ионе NO_3^- . С $\nu = 1480$ см^{-1} является модой антисимметричных деформационных колебаний C-O в CO_3^{2-} В-типа. Полосы с минимумами при 3425 см^{-1} характерны для колебаний кристаллизационной воды, а при 1639 см^{-1} — мода деформационных колебаний H-O-H , δ .

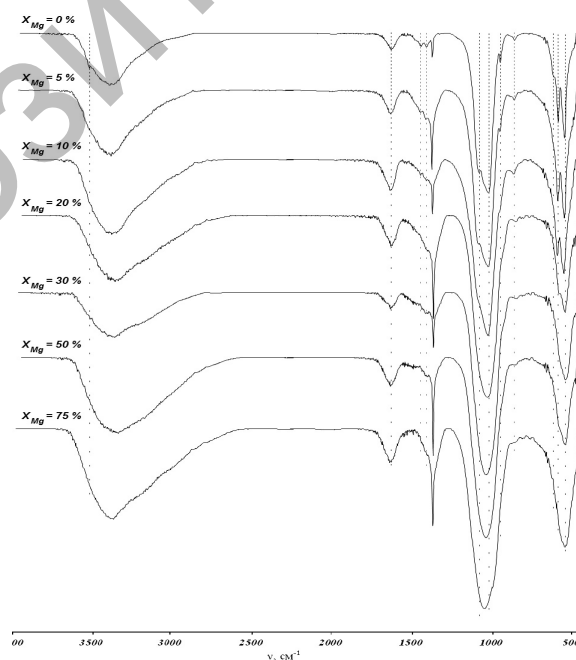


Рисунок 3. ИК спектры образцов, полученных осаждением в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ в условиях варьирования мольной доли магния

С помощью ИК-спектроскопии показано, что с увеличением концентрации ионов магния в исходном растворе происходит уменьшение кристалличности ГА и увеличение аморфной фазы.

Результаты РФА твердых фаз (рис. 4) хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии, видно, что с увеличением исходного содержания ионов магния наблюдается переход ГА в аморфное состояние.

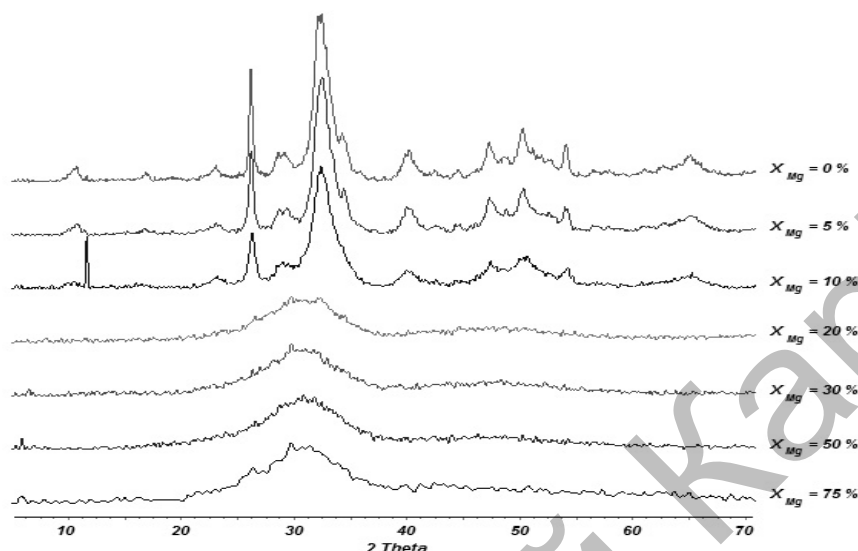


Рисунок 4. Дифрактограммы образцов, полученных осаждением при варьировании мольной доли ионов магния в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$

На дифрактограмме твердой фазы (рис. 4), полученной из системы с исходным значением $\text{pH} = 9,00$, присутствуют пики, характерные для гидроксилapatита. По дифрактограммам образцов, представленных гидроксилapatитом, с помощью формулы Селякова-Шеррера рассчитаны размеры кристаллитов. Из данных, представленных в таблице 2, видно, что с увеличением концентрации магния размер кристаллитов уменьшается, с увеличением содержания ионов магния гидроксилapatит постепенно переходит в аморфную фазу (рис. 4).

Т а б л и ц а 2

Характеристики твердых фаз, полученных при варьировании мольной доли ионов магния в системе

Мольная доля Mg-ионов в исходной системе, %	a , Å	c , Å	Размер кристаллитов (ОКР), Å	$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	Фазовый состав образца
0	$9,422 \pm 0,003$	$6,868 \pm 0,003$	~100	105 ± 5	Гидроксилapatит (100 %)
5	$9,410 \pm 0,004$	$6,861 \pm 0,003$	~95	110 ± 6	
10	$9,421 \pm 0,006$	$6,847 \pm 0,005$	~60	136 ± 7	
20	–	–	–	63 ± 3	Аморфная фаза
30	–	–	–	94 ± 5	
50	–	–	–	54 ± 3	
75	–	–	–	88 ± 4	

Результаты удельной поверхности получаемых осадков говорят о неоднозначной полученной зависимости, так, в диапазоне концентрации ионов магния от 5 до 10 % наблюдается увеличение поверхности твердых фаз, а дальнейшее возрастание содержания ионов магния в исходном растворе приводит к уменьшению удельной поверхности. Все полученные характеристики свидетельствуют о том, что ионы магния могут адсорбироваться на поверхности растущих кристаллов ГА, вызывая дефектность структуры, и тем самым ингибировать образование гидроксилapatита, и в дальнейшем способствовать формированию аморфной фазы.

Результаты дисперсионного анализа (рис. 5) показывают, что зависимость средних размеров частиц синтетических фосфатов кальция в основном имеет мономодальное распределение, с диамет-

ром частиц порядка 200 мкм. Но при этом необходимо отметить наличие небольшого дополнительного максимума, что свидетельствует о наличии второй фракции, отличающейся по размеру. Видно, что изменение концентрации ионов магния в исходном растворе в диапазоне от 5 до 50 % практически не меняет распределения частиц по размерам.

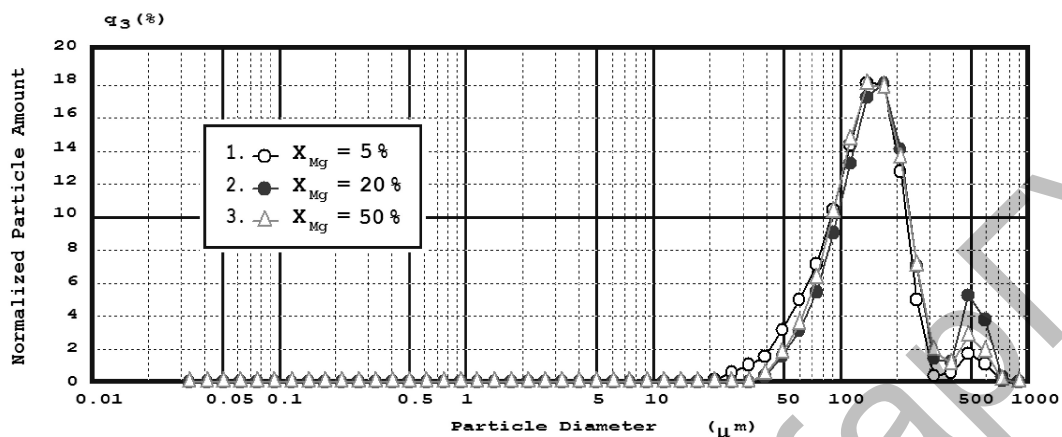


Рисунок 5. Распределение по размерам частиц синтетических фосфатов кальция

На следующем этапе изучалось влияние концентрации ионов магния в исходном электролите от 2,5 до 75 % и варьирование значений pH в диапазоне от 6 до 12 на значение коэффициента Ca/P. Установлено, что при увеличении концентрации ионов магния отношение Ca/P (рис. 6) уменьшается, что подтверждает уменьшение кристалличности получаемых твердых образцов и хорошо согласуется с данными ИК-спектра и РФА, причем изменение pH практически не влияет на Ca/P коэффициент. Исходя из этого, можно предположить, что происходит частичное изоморфное замещение ионов кальция ионами магния в гидроксилapatите.

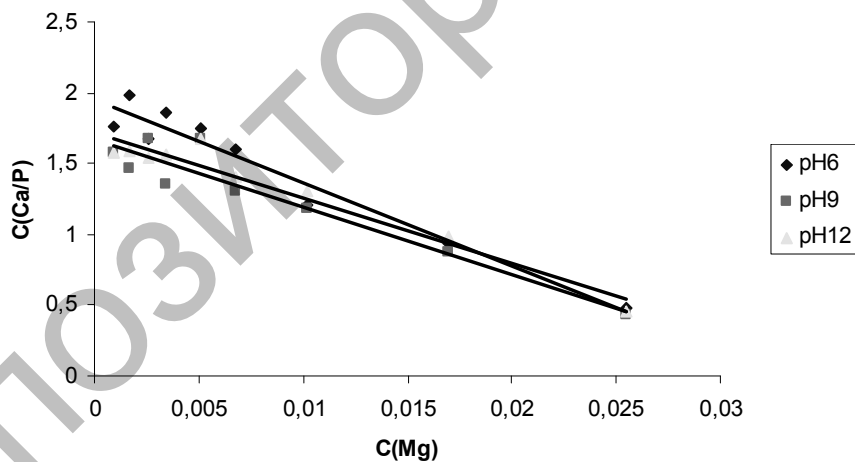


Рисунок 6. Графическая зависимость $C(\text{Ca/P})-C(\text{Mg})$ при pH = 6; 9; 12

Следует отметить, что при увеличении концентрации ионов Mg^{2+} уменьшается масса осадка полученного гидроксилapatита, наиболее высокие значения масс достигаются при pH=12. Данную зависимость можно объяснить постепенным растворением первично-образовавшихся метастабильных фаз и дальнейшей кристаллизацией из раствора термодинамически более устойчивого гидроксилapatита, при этом значение pH=12 является более благоприятным для образования ГА (рис. 7) [12].

Методом оптической микроскопии исследовалась морфология осадков, полученных на разных стадиях синтеза гидроксилapatита с добавками ионов магния. При варьировании pH и изменении концентрации ионов магния структура для всех остаётся постоянной, имеет вид растрескавшейся плёнки (рис. 8).

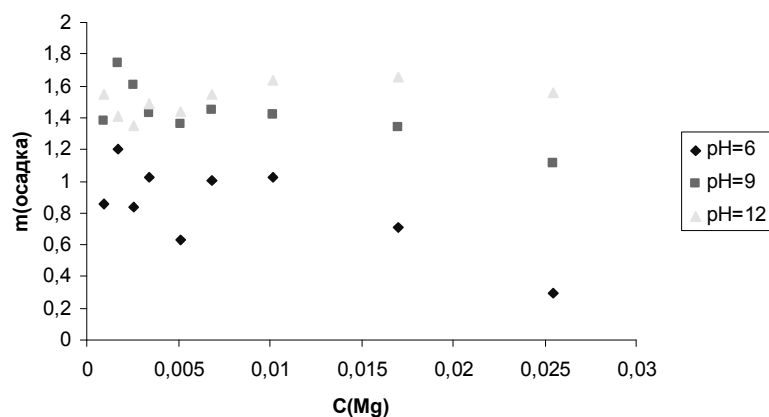
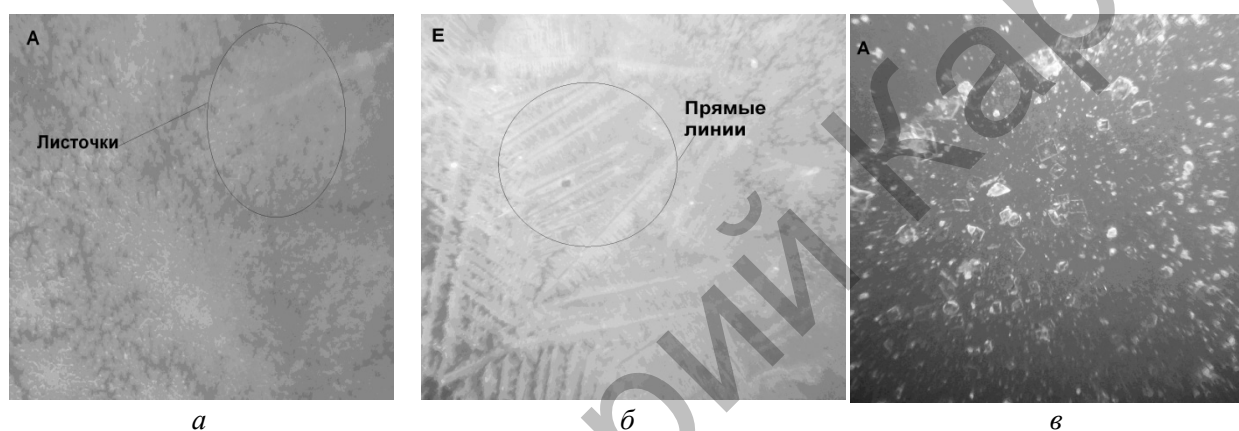


Рисунок 7. Графическая зависимость $m(\text{осадка}) - C(\text{Mg})$ при $\text{pH}=6; 9; 12$



a — вид частиц в момент сливания; $б$ — вид частиц по истечению 2 суток; $в$ — вид частиц после фильтрования

Рисунок 8. Результаты оптической микроскопии осадков (120-кратное увеличение)

По истечении 2 суток (рис. 8б) отчетливо видны отдельные кристаллы: дендриты различных форм; листья папоротника. После фильтрования структура представляет множество мелких частиц (рис. 8в).

Далее была изучена растворимость ГА и ГА с добавками ионов магния. Установлено, что образцы магнийсодержащего гидросилапатита, полученные при значениях $\text{pH}=12,00$, при растворении повышают исходное значение системы на большее значение, чем образцы, полученные при $\text{pH}=9,00$ и при $\text{pH}=6,00$ (рис. 9).

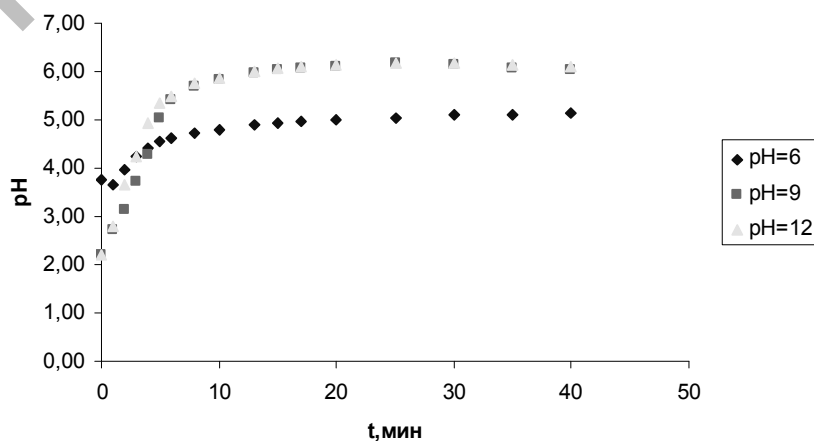


Рисунок 9. Графическая зависимость $\text{pH} - t$ (мин) образцов с $C(\text{Mg})=20\%$

Данное отличие в рН конечной системы можно объяснить различием состава образцов. В структуре магнийсодержащего гидроксилapatита, полученного при рН = 12,00, имеются ионы OH^- ($\text{Ca}_{10-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), которые реагируют с ионами H^+ соляной кислоты, повышая этим рН среды. Гидроксилapatит, содержащий ионы магния, полученный при рН = 6,00 ÷ 9,00, является кальций-дефицитным ($\text{Ca}_{8-x}\text{Mg}_x(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$) и, помимо OH^- ионов, содержит в структуре кислые HPO_4^- ионы, которые замедляют возрастание рН соляной кислоты при растворении.

Таким образом, наиболее склонным к растворению в 0,01 М соляной кислоте является щелочной гидроксилapatит $\text{Ca}_{10-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, чем кальций-дефицитный гидроксилapatит $\text{Ca}_{8-x}\text{Mg}_x(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$.

Наибольшее изменение рН раствора отмечено в промежутке времени $t = 1,00 \div 10,00$ минут, т.е. основной процесс растворения проходит на начальном этапе времени. По истечении 10 минут рН среды начинает меняться плавно и к 40 минутам растворения магнийсодержащего гидроксилapatита выходит на плато (рис. 10).

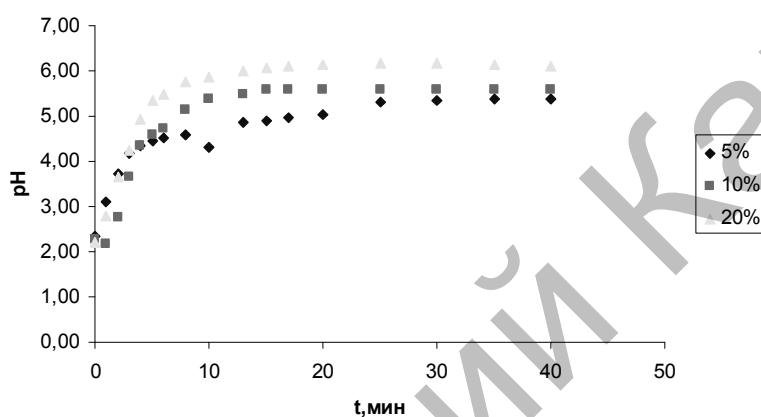


Рисунок 10. Графическая зависимость рН – t (мин) образцов с С(Mg = 5, 10, 20 %) при рН=12

С повышением содержания ионов магния в гидроксилapatите растворимость увеличивается за счёт выделения ионов OH^- (рис. 10). Кроме того, важно отметить, что биоактивность магнийсодержащего ГА больше, чем чистого ГА, что увеличивает биологическую активность и остеоиндуктивные свойства магнийсодержащего ГА, так как низкая растворимость гидроксилapatита служит причиной того, что костные клетки медленно усваивают входящие в его состав кальций и фосфор и медленно врастает в трансплантат.

Таким образом, обобщая сказанное выше, можно сделать следующие выводы:

1. Осуществлен синтез гидроксилapatита в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaHPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ с исходным соотношением $\text{Ca/P} = 1,70$, в диапазоне рН 6–12.

2. Отмечено, что соотношение Ca/P в синтетических образцах составляет от 1,35 до 1,68 в зависимости от начальных концентраций используемых ионов, а наиболее близкое значение Ca/P к стехиометрии ГА (1,67) получается при рН=12.

3. Изучено влияние ионов магния на свойства гидроксилapatита. Показано, что при увеличении концентрации данных ионов кристалличность ГА, отношение Ca/P и размер кристаллитов ГА уменьшаются.

4. Показано, что с увеличением концентрации ионов магния в исходном растворе биоактивность кристаллических осадков возрастает, что способствует повышению остеоиндуктивных свойств магнийсодержащего ГА.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (№ 14–33–50817 мол_нр).

Список литературы

1. Dorozhkin S.V., Epple M. Biological and Medical Significance of Calcium Phosphates // Angew. Chem. Int. Ed. — 2002. — Vol. 41. — P. 3130–3146.
2. Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция // Рос. хим. журн. — 2004. — Т. 48, № 4. — С. 52–64.

- 3 Захаров Н.А. К вопросу о фазовых превращениях биосовместимого $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_6(\text{OH})_2$ // Письма в ЖТФ. — 2001. — Т. 27, Вып. 24. — С. 23–27.
- 4 Родичева Г.В., Орловский В.П., Привалов В.И., Баринов С.М., Рустикелли Ф., Оскарссон С. Синтез и физико-химическое исследование карбонатгидроксилапатитов кальция типа А // Неорганическая химия. — 2001. — Т. 46, № 11. — С. 1798–1802.
- 5 Ежова Ж.А., Коваль Е.М., Захаров Н.А., Калинин В.Т. Синтез и физико-химическое исследование магнийсодержащих гидроксилапатитов и карбонатгидроксилапатитов кальция и коллагена // Неорганическая химия. — 2004. — Т. 49, № 11. — С. 1871–1875.
- 6 Гетьман Е.И., Кармалицкий В.А., Лобода С.Н., Семенова Р.Г. Замещение кальция натрием и висмутом в гидроксилапатите // Неорганическая химия. — 2000. — Т. 45, № 3. — С. 373–375.
- 7 Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. — М.: Наука, 2005. — 74 с.
- 8 Gomes S., Nedelec J.-M., Jallot E., Sheptyakov D., Renaudin G. Silicon location in silicate-substituted calcium phosphate ceramics determined by neutron diffraction // J. Crystal Growth Design. — 2011. — Vol. 11. — P. 4017–4026.
- 9 Дорожжкин С.В., Агамопоулос С. Биоматериалы: обзор рынка // Химия и жизнь. — 2002. — № 2. — С. 8–10.
- 10 Yongsheng Wang, Sam Zhang, Xianting Zeng, Kui Cheng, Min Qian, Wenjian Weng. In vitro behavior of fluoridated hydroxyapatite coatings inorganic-containing simulated body fluid // Materials Science and Engineering. — 2007. — Vol. 27. — P. 244–250.
- 11 Баринов С.М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии. — 2010. — Т. 79, № 1. — С. 15–32.
- 12 Solonenko A.P., Golovanova O.A. Hydroxyapatite–Brushite Mixtures: Synthesis and Physicochemical Characterization // J. Inorganic Chemistry. — 2013. — Vol. 58, No. 12. — P. 1420–1427.
- 13 Вересов А.Г., Путьяев В.И., Третьяков Ю.Д. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция // Рос. журн. — 2004. — Т. 48, № 4. — С. 52–64.
- 14 Peters F., Epple M. Simulating arterial wall calcification in vitro: biomimetic crystallization of calcium phosphates under controlled condition // Kardiol. — 2001. — Vol. 90, No. 3. — P. 81–85.
- 15 Bayraktar D., Tas A.C. Formation of hydroxyapatite precursors at 37 °C in urea and enzyme urease-containing body fluids // Journal of materials science letters. — 2001. — Vol. 20. — P. 401–403.
- 16 Cheair H., Mansouri I., Nadir S. Etude de la precipitation des phosphates de calcium // Phos., Sulfur and Silicon and Relat. Elem. — 2001. — P. 247–259.
- 17 Valsami-Jones E. Nucleation and growth of nanoapatite: Insights into bone formation // Goldschmidt Conference Abstracts. — 2003. — P. 507.
- 18 Tas A.C. Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37 °C in synthetic body fluids // Biomaterials. — 2000. — No. 21. — P. 1429–1438.
- 19 Кораго А.А. Введение в биоминералогию. — СПб.: Недра, 1992. — 280 с.
- 20 Тиктинский О.Л., Александров В.П. Мочекаменная болезнь. — СПб.: Медицина, 2000. — 384 с.
- 21 Титов А.Т., Ларионов П.М., Зайковский В.И., Иванова А.С. Гидроксилапатит в крови человека // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейронные исследования. — 2000. — № 7. — С. 66–73.
- 22 Титов А.Т., Ларионов П.М., Зайковский В.И., Иванова А.С. Образование фосфатов кальция в органах кровообращения // Минералогия и жизнь. — Сыктывкар, 2000. — С. 118–120.
- 23 Титов А.Т., Ларионов П.М., Щужин В.С., Зайковский В.И. Гидроксилапатит в крови человека // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейронные исследования. — 2001. — № 3. — С. 74–79.
- 24 Пальчик Н.А., Столповская В.Н., Мороз Т.Н., Григорьева Т.Н. Сравнительный кристаллохимический анализ некоторых биогенных минералов и их природных аналогов // Минералогия и жизнь. — Сыктывкар, 2000. — С. 112–114.
- 25 Барышев А.Б., Иванова Т.И., Франк-Каменецкая О.В., Плоткина Ю.В., Зорина М.Л., Павлов Д.Ю., Крецер Ю.Л., Булах А.Г. Изучение апатита бедренных костей детей // Минералогия и жизнь. — Сыктывкар, 2000. — С. 65–67.
- 26 Голованова О.А. Патогенные минералы в организме человека. — Омск, 2007. — 395 с.
- 27 Мороз Т.Н. Кристаллохимические особенности слюнных камней // Кристаллогенезис и минералогия. — 2001. — С. 259–260.
- 28 Измайлов Р.Р., Голованова О.А., Лемешева С.А. Теоретическое моделирование состава синовиального раствора // Вестн. Казан. гос. техн. ун-та им. А.Н.Туполева. — 2010. — № 1. — С. 45–49.

О.А.Голованова, Р.М.Шляпов, Ш.К.Эмерханова, А.С.Уэли, И.М.Зырянова

Магний иондарының қатысында $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – Na_2HPO_4 – H_2O жүйесінде минералды фазаның түзілу ерекшеліктері

Мақалада рН 6–12,2 аралығында $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – NaHPO_4 – H_2O жүйесінде синтез жасалып, В-типті гидроксилапатит алынды. Магний иондарының фазалық құрамға әсері, гидроксилапатиттің стехиометриясы, кристалдық сипаттамалары, ерігіштігі зерттелді. Магний иондарының концентрациясы артқан сайын ГА кристалдығының, Са/Р қатынасының төмендейтіні байқалды, ал бұл құрылым ақаулығын жоғарылатады. Таза ГА-ға қарағанда магний иондары қосылған үлгілерінің ерігіштігі жоғары екені көрсетілді.

O.A.Golovanova, R.M.Shlyapov, Sh.K.Amerkhanova, A.S.Uali, I.M.Zyryanova

Features of formation of mineral phase in the system $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--Na}_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ in the presence of magnesium cations

The synthesis of the system $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaHPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ in the range of pH 6–12,2 and found that hydroxyapatite (HA) formed B-type. The effect of magnesium ions on the phase composition, stoichiometry, crystal characteristics, morphology, solubility of hydroxyapatite. Demonstrated an increase in the concentration of these ions crystallinity HA Ca/P decreases, thereby increasing defects in the structure. It was shown that the solubility of the samples with additives of magnesium ions is greater than pure HA.

References

- 1 Dorozhkin S.V., Epple M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, p. 3130–3146.
- 2 Veresov A.G., Putlyaev V.I., Tretyakov Yu.D. *Russian Chemical Journal*, 2004, 48, 4, p. 52–64.
- 3 Zakharov N.A. *Technical Physics Letters*, 2001, 27, p. 23–27.
- 4 Rodicheva G.V., Orlovsky V.P., Privalov V.I., Barinov S.M., Rustichello F., Oskarsson S. *Inorganic Chemistry*, 2001, 46, 11, p. 1798–1802.
- 5 Yezhova Zh.A., Koval' Ye.M., Zakharov N.A., Kalinnikov V.T. *Inorganic Chemistry*, 2004, 49, 11, p. 1871–1875.
- 6 Getman E.I., Karmalitsky V.A., Loboda S.N., Semenova R.G. *Inorganic Chemistry*, 2000, 45, 3, p. 373–375.
- 7 Barinov S.M., Komlev V.S. *Bioceramics based on calcium phosphates*, Moscow: Nauka, 2005, 74 p.
- 8 Gomes S., Nedelec J.-M., Jallot E., Sheptyakov D., Renaudin G. *Crystal Growth Design*, 2011, 11, p. 4017–4026.
- 9 Dorozhkin S.V., Agatopoulus S. *Chemistry and Life*, 2002, 2, p. 8–10.
- 10 Yongsheng Wang, Sam Zhang, Xianting Zeng, Kui Cheng, Min Qian, Wenjian Weng. *Materials Science and Engineering*, 2007, 27, p. 244–250.
- 11 Barinov S.M. *Russian Chemical Reviews*, 2010, 79, 1, p. 15–32.
- 12 Solonenko A.P., Golovanova O.A. *J. Inorganic Chemistry*, 2013, 58, 12, p. 1420–1427.
- 13 Veresov A.G., Putlyaev V.I., Tretyakov Yu.D. *Russian Journal*, 2004, 48, 4, p. 52–64.
- 14 Peters F., Epple M. *Cardiol. J.*, 2001, 90, 3, p. 81–85.
- 15 Bayraktar D., Tas A.C. *Journal of materials science letters*, 2001, 20, p. 401–403.
- 16 Cheair H., Mansouri I., Nadir S. *Phos., Sulfur and Silicon and Relat. Elem.*, 2001, p. 247–259.
- 17 Valsami-Jones E. *Goldschmidt Conference Abstracts*, 2003, p. 507.
- 18 Tas A.C. *Biomaterials*, 2000, 21, p. 1429–1438.
- 19 Korago A.A. *Introduction to biomineralogy*, St. Petersburg: Nedra, 1992, 280 p.
- 20 Tiktinsky O.L., Alexandrov V.P. *Urolithiasis*, St. Petersburg: Medicine, 2000, 384 p.
- 21 Titov A.T., Larionov P.M., Zaikovskii V.I., Ivanova A.S. *Surface, X-ray, synchrotron and neural research*, 2000, 7, p. 66–73.
- 22 Titov A.T., Larionov P.M., Zaikovskii V.I., Ivanova A.S. *Mineralogy and life*, Syktyvkar, 2000, p. 118–120.
- 23 Titov A.T., Larionov P.M., Shchukin V.S., Zaikovskii V.I. *Surface X-ray, synchrotron and neural research*, 2001, 3, p. 74–79.
- 24 Pal'chik N.A., Stolpovskaya V.N., Moroz T.N., Grigorieva T.N. *Mineralogy and life*, Syktyvkar, 2000, p. 112–114.
- 25 Baryshev A.B., Ivanova T.I., Frank-Kamenetskaya O.V., Plotkina Yu.V., Zorina M.L., Pavlov D.Yu., Kretser Yu.L., Bulakh A.G. *Mineralogy and life*, Syktyvkar, 2000, p. 65–67.
- 26 Golovanova O.A. *Pathogenic minerals in the human body*, Omsk, 2007, 395 p.
- 27 Moroz T.N. *Crystallogenesis and Mineralogy*, 2001, p. 259–260.
- 28 Izmailov R.R., Golovanova O.A., Lemesheva S.A. *Bulletin of the Tupolev Kazan State Technical University*, 2010, 1, p. 45–49.