ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2016, том 61, № 3, с. 279–287

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54-168;544.016.5

СИНТЕЗ НАНОГИДРОКСИАПАТИТА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(III)

© 2016 г. А. В. Северин, Д. А. Панкратов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

E-mail: severin@radio.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 15.04.2015 г.

Методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии изучено влияние малых количеств ионов железа(III) на морфологию, фазовый состав и структуру продуктов, образующихся в условиях синтеза гидроксиапатита (ГАП). Показано, что введение на различных стадиях образования ГАП в реакционную среду примесных ионов железа(III) позволяет контролировать рост кристаллов, морфологию и фазовый состав. Внедрение ионов железа в кристаллическую структуру ГАП не наблюдается – они образуют собственную нанофазу, а также формируют адсорбционные кластеры на поверхности гидроксиапатита.

DOI: 10.7868/S0044457X1603020X

Гидроксиапатит (**ГАП**) – неорганический матрикс костной ткани – является одним из наиболее популярных биоматериалов в медицинской и биохимической практике (костная хирургия, стоматология, создание собственных имплантатов или покрытий для металлических имплантатов в ортопедии и др. [1, 2]). Наличие примесей переходных металлов в составе ГАП (при замещении ими ионов Ca^{2+} или при образовании устойчивых адсорбционных комплексов на поверхности кристаллов гидроксиапатита) способно заметно изменить такие его физико-химические свойства, как растворимость, термическая стабильность, биохимическая активность, магнитные свойства и механическая прочность. Некоторые биологически активные металлы (например, цинк, магний, железо или марганец), присутствующие в виде примесей в гидроксиапатите, способны стимулировать образование и дифференциацию костной ткани, поскольку входят в ее природный состав [3]. Тем не менее специфическая роль многих металлов в жестких тканях и их потенциальное применение в медицинской практике до конца не понятны. Помимо этого, в последнее время все чаще стали находить применение композитные материалы, содержащие наночастицы ГАП с соединениями переходных металлов (Cu, Co, Fe и др.) в качестве нанокатализаторов (например, для конверсии глицерина [4] или окисления формальдегида [5]). При замещении переходным металлом ионов кальция в структуре ГАП возможно образование окрашенных продуктов, которые можно использовать в качестве безопасных пигментных красителей [6].

Среди композитов гидроксиапатита с соединениями металлов железо занимает особое место. Во-первых, апатитоподобные структуры, в которых ионы железа способны замещать ионы кальция, могут играть роль прекурсоров будущей костной ткани и повышать пролиферативную активность остеобластов (клеток – строителей костной ткани) [7]. Во-вторых, в последнее время большое число работ посвящено созданию композитов кристаллов ГАП с магнитными железосодержащими частицами различной природы [8–12]. Повышенный интерес к таким соединениям связан с разработкой и совершенствованием методов магнитной терапии онкологических заболеваний, в частности различных видов рака кости [8, 9]. В данном случае частицы ГАП являются одновременно и носителями терапевтической магнитной формы железа, и строительным материалом здоровой ткани. В-третьих, помимо многочисленных областей медицинского назначения известны работы, в которых композиты ГАП-Fe играют роль специфических носителей различных металлсодержащих нанокатализаторов [10], повышающих их активность.

Из данных литературы следует, что композиты гидроксиапатита с ионами железа(III) представлены в основном тремя формами: композиты, в которых ионы железа(III) входят непосредственно в кристаллическую структуру ГАП, замещая в ней один из ионов кальция [10]; композиты, в которых эти ионы находятся в адсорбированном (в форме ионов или нанокластеров) виде на поверхности нанокристаллов ГАП [11]; композиты, в которых соединения железа(III) образуют соб-

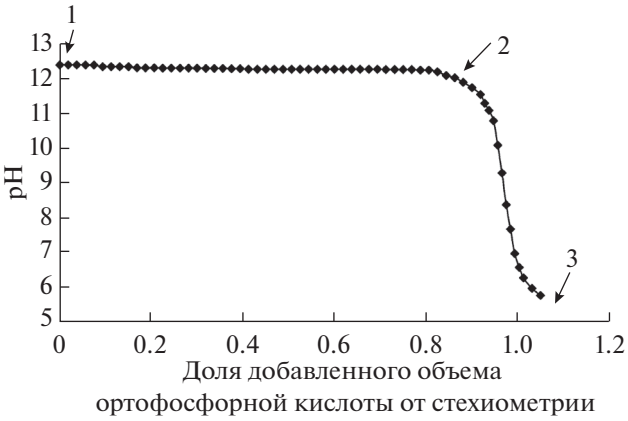

Рис. 1. Изменение pH реакционной смеси в ходе синтеза ГАП (указаны моменты введения в реакционную смесь железосодержащих растворов).

ственную нанофазу [12]. Каждая из этих форм синтезируется по своей собственной методике с широкой вариацией условий синтеза и последующей обработки [10–12]. В настоящей работе в рамках единого эксперимента благодаря контролю момента введения в систему реагентов соединений железа(III) получены и изучены все три формы композитов. В отличие от описанных ранее в литературе экспериментов, в настоящей работе вводилось максимально возможное в данных условиях количество железа (но не более 7.5% от массы ГАП).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГАП синтезировали по методике, описанной в [13]. Для этого в специальном реакторе смешивали водную суспензию оксида кальция с 30%-ным раствором ортофосфорной кислоты в соотношении, равном 10 : 6, что соответствует стехиометрии конечного соединения. При этом концентрации реагентов подбирали таким образом, чтобы в итоге образовывалась 5%-ная суспензия продукта. Раствор ортофосфорной кислоты в реакционную смесь добавляли с контролируемой скоростью, наблюдая протекание реакции образования наногидроксиапатита (по данным [13], в указанных условиях эксперимента образуется исключительно ГАП) по изменению pH растворов (pH-метр MV88, Германия, точность 0.01 pH) (рис. 1). При этом считается, что взаимодействие реагентов завершается после добавления стехиометрического количества ортофосфорной кислоты или достижения значения pH 6–7 в соответствии с диаграммами растворимости фосфатов кальция [14].

В настоящей работе дополнительно к описанной выше методике добавляли стадию введения в реакционную смесь раствора сульфата железа(III) на различных этапах образования ГАП (рис. 1). Железосодержащий раствор готовили из $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (квалификация “ч.”) с такой концентрацией, чтобы при добавлении его 20 мл в раствор реагентов образующийся ГАП содержал 0.015 г железа(III) на 0.2 г ГАП (т.е. примерно 7.5% по массе). Содержание железа(III) в исход-

Таблица 1. Условия синтеза ГАП с различным способом введения 20 мл раствора Fe(III)

Обозначение образца	Температура обработки, °C	Скорость подачи кислоты, мл/мин	Объем H_3PO_4 (30%), мл	Диапазон pH во время синтеза	Примечание
1a	25.6	0.90	15.10	13.2–7.0	Введение раствора железа(III) до начала добавления кислоты
2a	24.3	0.67	16.85	13.9–5.8	Введение раствора железа(III) в момент резкого падения pH
3a	23.0	0.75	16.80	13.3–7.0	Введение раствора железа(III) после окончания синтеза ГАП
1c	500	Аналогично **1a**			Нагревание в течение 6 ч
2c	500	Аналогично **2a**			То же
3c	500	Аналогично **3a**			То же

ном растворе контролировали методами комплексонометрического титрования (ЭДТА, ацетатный буфер, pH 2–3, индикатор – флуорексон) и спектрофотометрии (*о*-фенантролин, гидроксиламиновый буфер) [15].

В работе изучены продукты синтеза, образующиеся в результате введения раствора ионов железа(III) на трех различных стадиях синтеза ГАП (рис. 1):

1) до начала добавления ортофосфорной кислоты в водную суспензию оксида кальция (далее образцы **1x**);

2) в точке начала перегиба кривой изменения pH раствора (начало резкого падения pH, рис. 1) (далее образцы **2x**);

3) после окончания образования ГАП (далее образцы **3x**).

По окончании основного синтеза реакционную смесь перемешивали еще в течение 2 ч, далее образовавшуюся суспензию центрифугировали и отделяли твердую фазу. Осадок сушили до постоянной массы при 80°C, растирали в фарфоровой ступке и хранили в стеклянных бюксах (далее образец **Na**). Затем часть высушенных препаратов отжигали в муфельной печи на воздухе при температуре 500°C в течение 6 ч (далее образец **Nc**).

Таким образом, в работе были получены 6 образцов (далее обозначаются как **Nx**), отличающихся моментом введения ионов железа в реакционную смесь (до, во время и после синтеза ГАП) и условиями последующей после формирования кристаллитов ГАП термической обработки (высушенные при 80°C и отожженные при 500°C) (табл. 1).

Содержание железа в твердых препаратах, образовавшихся после синтеза, контролировали спектрофотометрическим методом (о-фенантролин, гидроксиламиновый буфер) после растворения известных навесок в концентрированной азотной кислоте. Например, для образцов серии **Na** оно составило 7.0 ± 1.0 мас. %.

Морфологию нанокристаллов изучали с помощью метода трансмиссионной электронной микроскопии (просвечивающий электронный микроскоп Jeol JEM-1011B, Япония, разрешение 0.3 нм). Некоторые образцы дополнительно исследовали методом трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения на микроскопе Jeol JEM-2100F (Япония). Пробы для трансмиссионной электронной микроскопии отбирали из водных суспензий до разделения фаз. Капли суспензии, разбавленной дистиллированной водой в соотношении 30 : 1, наносили на медную сетку с формваровой пленкой и высушивали на воздухе.

Фазовый состав сухих образцов ГАП, полученных в работе, контролировали с помощью рентгенофазового анализа (**РФА**). Дифрактограммы получали на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, сфокусированном по Брэггу–Брентано, с графитовым монохроматором на дифрагированном пучке, управляемом с помощью компьютерной программы EXPRESS. Измерения проводили на излучении CuK_α (0.1542 нм) в режиме пошагового сканирования с шагом 0.1°–0.05°. Время экспозиции на одну точку 3–5 с. Обработку дифрактограмм проводили с использованием программ PHAN и PHAN% [16].

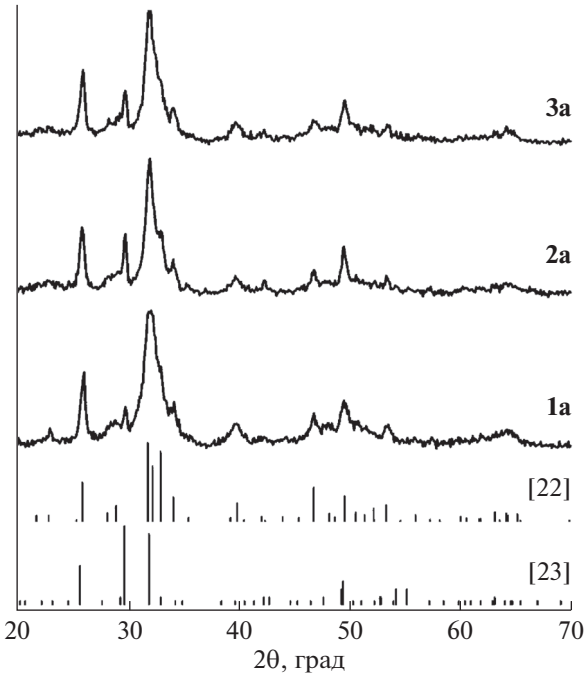

Рис. 2. Штрихрентгенограммы $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ [23], $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ [22] и экспериментальные дифрактограммы для образцов **1a**, **2a** и **3a**.

Адсорбционные мессбауэровские спектры получали на экспрессном мессбауэровском спектрометре МС1101Э (производства MosTec, г. Ростов-на-Дону). В качестве источников гамма-излучения применяли стандартный источник ^{57}Co в матрице металлического родия активностью до 15 мКи производства ЗАО “Ритверц” (г. Санкт-Петербург). Значения изомерных сдвигов представлены относительно α-Fe. Съемку спектров кристаллических образцов ГАП проводили при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. Полученные спектры обрабатывали с помощью программы Univem MS 4.02, рассматривая модели комбинаций симметричных дублетов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе синтезированы 6 различных композитов ГАП-Fe, цвет которых в зависимости от

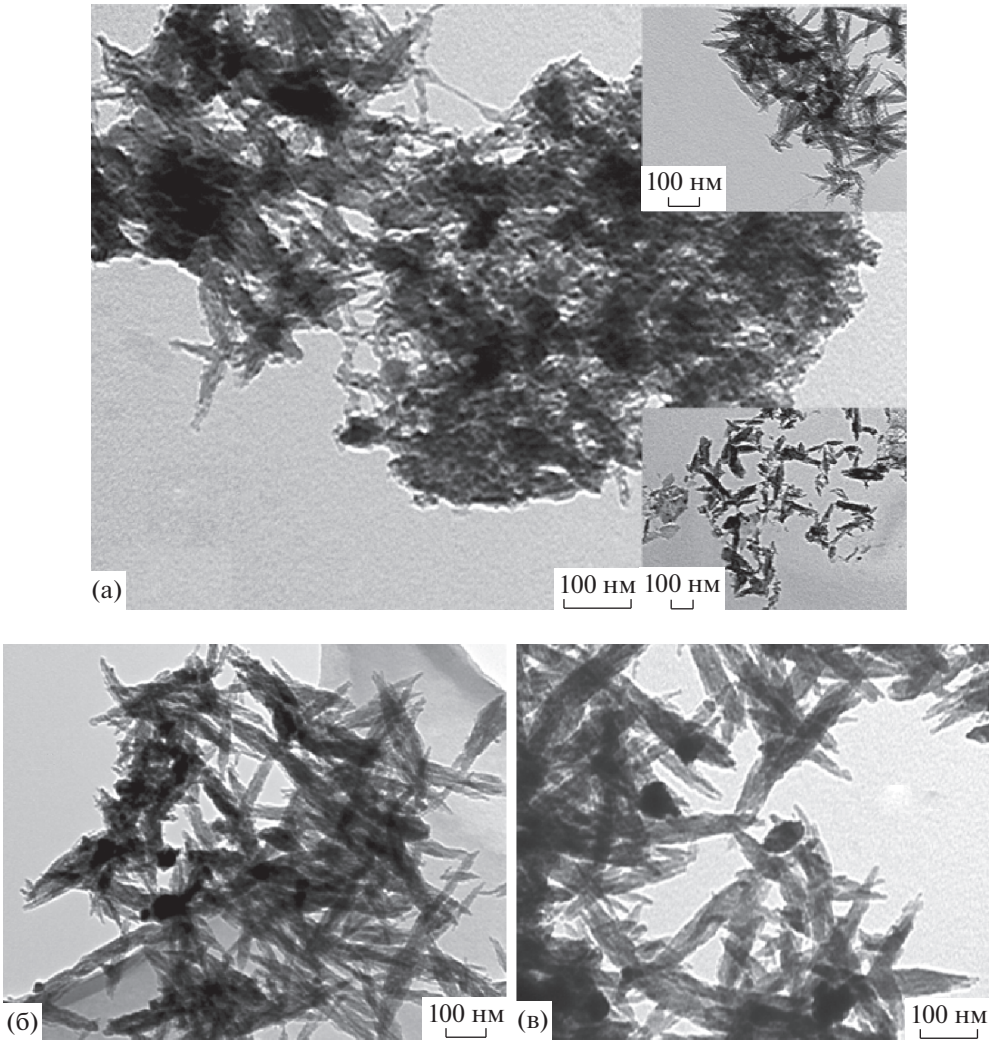

Рис. 3. Морфология кристаллов ГАП-Fe, полученных при различном способе введения ионов железа(III) в синтез ГАП: а – **1а**, б – **2а**, в – **3а**.

условий синтеза изменялся от светло-бежевого до темно-коричневого. Основные различия между этими образцами заключаются в условиях введения ионов железа(III) в реакционную среду во время синтеза ГАП и условиях обработки продуктов взаимодействия по окончании синтеза (табл. 1). При этом момент введения в реакционную среду примесных ионов железа(III) определялся изменением ее pH по мере взаимодействия суспензии гидроксида кальция и раствора ортофосфорной кислоты. Предварительно можно предположить, что введение сульфата железа в исходную суспензию гидроксида кальция (**1x**) должно было привести к образованию частиц гидроксида железа(III) [17], которые впоследствии могли бы стать центрами кристаллизации ГАП. Введение же сульфата железа на заключительной стадии синтеза ГАП (**3x**), очевидно, могло привести к формированию частиц фосфата железа [18, 19] на поверхности уже образовавшегося гидроксиапатита. Наиболее интересно развитие системы при введении сульфата железа(III) в момент фазообразования ГАП (**2x**). В этом случае возможна как сокристаллизация фосфатов железа и кальция, так и образование отдельных железосодержащих фаз, но с вероятным влиянием на рост частиц ГАП. Выделение осадка сразу после его кристаллизации (**Na**), очевидно, должно было бы привести к получению плохо структурированного материала. Отжиг материалов при 500°C (**Nc**) имел своей целью интенсифицировать процесс перекристаллизации фаз в термодинамически более стабильные формы, но несомненно сопровождался изменением фазового состава вследствие удаления воды из состава веществ [20].

Из данных РФА следует, что основной кристаллической фазой, содержащейся во всех образцах серии **Na**, является гидроксиапатит (рис. 2). Так,

дифрактограммы образцов **2a** и **3a** практически идентичны и содержат все основные рефлексы, соответствующие гексагональному ГАП [21, 22]. Кроме того, на дифрактограммах всех образцов дополнительно фиксируется достаточно интенсивный рефлекс в области 29.8 град (2.998 Å), соответствующий полугидрату сульфата кальция [23], очевидно, образовавшемуся из дигидрата сульфата кальция [24] в процессе сушки препаратов при 80°C [25]. Наличие примеси бассанита в образце является, по-видимому, одной из причин значительного уширения рефлексов ГАП на дифрактограммах из-за их взаимного наложения. У образца **1a** интенсивность данного рефлекса значительно меньше, но более явно становится различимым рефлекс в области 23 град (3.867 Å), соответствующий отражению от плоскости 111 ГАП. Очевидно, что образующийся сульфат кальция при введении сульфата железа на первом этапе синтеза имеет меньшие возможности в ходе синтеза перекристаллизоваться с образованием достаточно крупных кристаллитов, т.е. капсулируется ГАП. Для всех образцов отнесение дифракционных линий к какой-либо железосодержащей фазе, в том числе фазе фосфата железа, не представляется возможным. Возможно, что образующиеся соединения железа(III) находятся преимущественно в наноразмерном, и/или в рентгеноаморфном состоянии.

Дифрактограммы термически обработанных при 500°C образцов отличаются от исходных только уменьшенной шириной рефлексов, относящихся к ГАП, и сильно уменьшенной интенсивностью рефлекса бассанита в области 29.8° 2θ (особенно у образцов **2c** и **3c**) вследствие его дегидратации до ангидрита [26]. Относительно меньшее изменение интенсивности соответствующего рефлекса у образца **1c** вновь косвенно свидетельствует о капсулировании сульфата кальция ГАП. Очевидно, что они могли являться центрами кристаллизации ГАП в образце **1x**.

Морфологию полученных наноразмерных кристаллитов ГАП изучали с помощью электронной микроскопии (рис. 3а–3в). Из полученных данных следует, что образцы **2a** и **3a** морфологически очень близки между собой (рис. 3б, 3в), что согласуется с данными РФА. Рассчитанные по данным электронной микроскопии функции распределения нанокристаллов по длине (L) и ширине (H) показали сходный характер (рис. 4, кривые *1* и *2*), хотя размеры нанокристаллов у образцов **2a** немного меньше. Возможно, это свидетельствует том, что ионы железа(III) затрудняют рост и агрегацию наночастиц ГАП посредством блокирования поверхности кристаллов при адсорбции [9, 27].

Для образца **1a** влияние примеси сульфата железа(III) на морфологию ГАП проявляется еще более наглядно. Этот образец, по данным электронной микроскопии, в отличие от вышеописанных морфологически неоднороден (рис 3а), что не позволяет построить для него общую функцию распределения. Причиной подобной морфологической неоднородности образца может являться наличие кристаллов-примесей (с одной стороны, это могут быть микрокристаллиты сульфата кальция, а с другой – собственно гидроксид железа(III)), выступающих как центры агрегации и роста основной фазы. Кроме того, в образце наблюдается фрактальная форма агрегатов, которая может быть образована аморфизованными частицами ГАП, которые образуются за счет тормозящего кристаллизацию действия ионов железа(III).

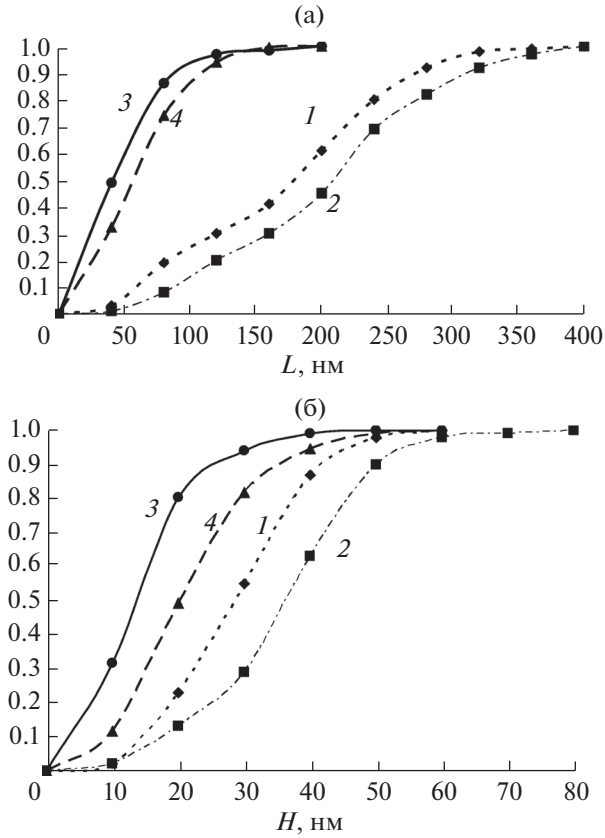

Рис. 4. Функции распределения длины L (а) и ширины H (б) нанокристаллов образцов **2a** (*1*), **3a** (*2*), **2c** (*3*), **3c** (*4*).

Высказанные выше предположения о том, что практически во всех образцах железо может кроме прочего образовывать собственную нанофазу и адсорбированные на поверхности ГАП железосодержащие кластеры (или их агрегаты), подтверждаются данными ТЭМ высокого разрешения и локального энергодисперсионного анализа (рис. 5). Показано, что более контрастные отдельные наночастицы и пятна на нанокристаллах ГАП относятся именно к соединениям железа. Образование подобных кластеров соединения железа на

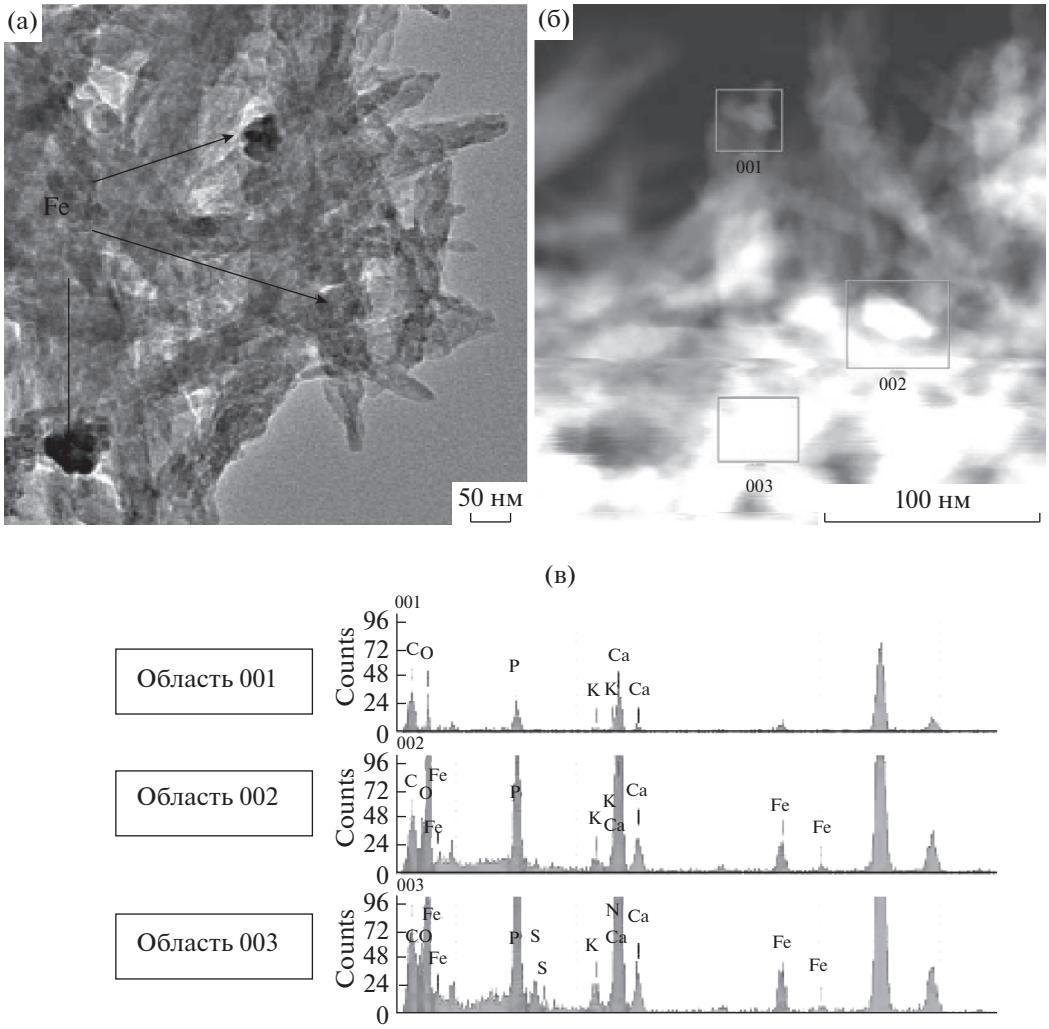

Рис. 5. ТЭМ железосодержащих наночастиц в образце **3а** (а) и данные локального энергодисперсионного анализа (в) указанных областей микрофотографии (б) (STEM).

поверхности наночастиц ГАП ранее также было описано в работе [28].

Термическая обработка образцов при 500°C приводит к ожидаемому изменению морфологии частиц, характерному для гидроксиапатита [29]. Вследствие такой обработки частицы приобретают более изометричную форму, становятся оптически более плотными (увеличивается их толщина), а их размер изменяется относительно первоначального согласно функциям распределения (рис. 4, кривые *3* и *4*).

Мессбауэровские спектры изученных образцов при различных температурах представляют собой хорошо разрешенные дублеты, симметричные или слегка асимметричные в зависимости от образца (рис. 6). Все наблюдаемые дублеты удовлетворительно описываются суперпозицией двух вложенных симметричных дублетов с близкими величинами изомерных сдвигов (табл. 2), соответствующими соединениям железа(III) в октаэдрическом окружении [30], но значительно различающихся величинами квадрупольного расщепления и шириной линий (табл. 2). При этом дублет с меньшим значением квадрупольного расщепления (табл. 2, подспектр 1) имеет меньшую ширину линий (и меньшую площадь) и соответствует атомам железа в более симметричном и упорядоченном окружении, например во внутреннем объеме наноразмерной частицы. Дублет с большей площадью, бóльшим значением величины квадрупольного расщепления и большей шириной линий (табл. 2, подспектр 2) соответствует атомам железа в менее симметричном окружении и неупорядоченной части образца, например на поверхности наноразмерных частиц [31].

Значения изомерного сдвига при различных температурах для дублетов образцов **1x** заметно отличаются от других и хорошо согласуются с

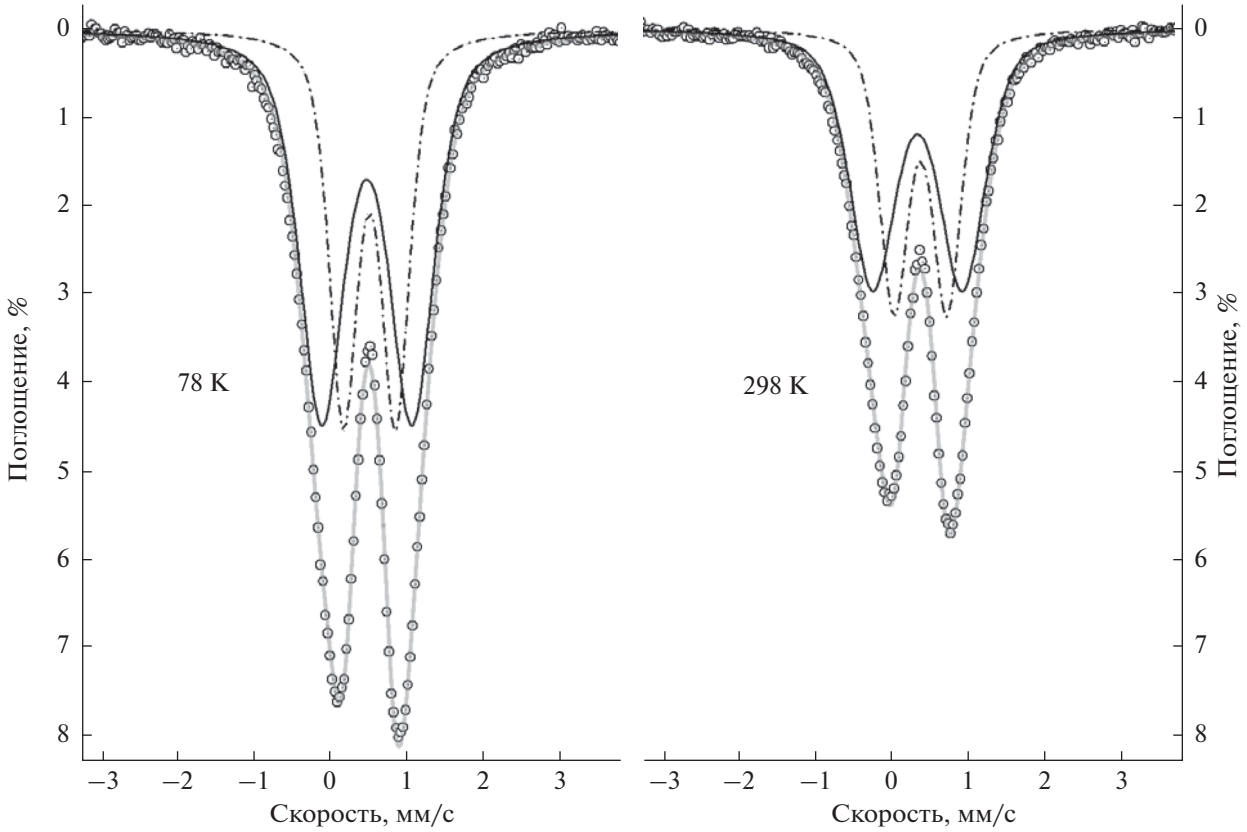

Рис. 6. Мессбауэровские спектры образца **3c** при различных температурах и модели их описания.

данными для оксогидроксосоединений железа(III), образующихся в щелочных средах [32]. Для образцов, полученных при введении железа на второй и третьей стадии (**2c** и **3c**), изомерные сдвиги, особенно внутреннего дублета, заметно возрастают (табл. 2). Это может указывать, что основной железосодержащей фазой в этих образцах являются фосфатные соединения железа, так как для них характерны более высокие значения изомерных сдвигов [33, 34].

Кроме того, для образцов типа **Nc** наблюдается существенное возрастание значений квадрупольных расщеплений и значительное возрастание ширины линий каждого из подспектра (табл. 2). При этом если для образцов типа **Na** площади "аморфной" части (подспектр 2) варьируют в пределах 70–80%, то для отожженных при 500°C образцов доля соответствующего подспектра уменьшается до 60–70% (табл. 2). Все это свидетельствует об изменении для отожженных образцов как соотношения поверхностных и внутренних атомов железа, так и их окружения на менее симметричное и менее однородное, т.е. при отжиге железосодержащая фаза претерпевает неполное термическое превращение [35].

Таким образом, в настоящей работе изучено образование водных суспензий наногидроксиапатита в присутствии раствора сульфата железа(III) и показано, что, варьируя момент введения в реактор модифицирующего соединения, можно влиять на такие параметры продуктов взаимодействия, как размеры, морфологию и фазовый состав частиц. Наибольший эффект достигается при введении железосодержащего раствора до начала основной реакции синтеза. При этом центрами агрегации роста ГАП могут также выступать примесные частицы сульфата кальция и гидроксида железа(III). Кроме того, в этом же случае в наибольшей степени проявляется свойство ионов железа(III) тормозить кристаллизацию ГАП (образование аморфизированной фазы ГАП). Введение же железосодержащего раствора на последующих стадиях оказывает влияние (к тому же незначительное) в основном только на размер образующихся частиц ГАП. Из полученных в работе данных следует, что само железо образует как собственную нанофазу (оксогидроксоформы в случае **1a** и фосфатные формы в случае **2a** и **3a**), так и адсорбированные на поверхности наночастиц ГАП ионные кластеры. При отжиге образцов при 500°C железосодержащие частицы претерпевают неполное термическое превращение. Регулировать относительное содержание различных форм железа в образцах возможно как за счет момента введения модифи-

Таблица 2. Параметры мессбауэровских спектров изученных образцов*

Образец	Температура	δ		Δ		Γ_{exp}		*I*		*S*	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
	K	мм/с						%			
1a	79	0.47	0.46	0.64	1.04	0.38	0.61	2.84	4.80	27	73
	300	0.37	0.37	0.64	1.03	0.39	0.60	2.38	3.50	31	69
2a	79	0.52	0.50	0.58	1.01	0.37	0.58	4.50	6.01	33	67
	300	0.41	0.39	0.57	0.96	0.37	0.58	2.90	4.31	30	70
3a	79	0.47	0.45	0.55	0.93	0.33	0.56	2.15	4.99	20	80
	300	0.41	0.39	0.55	0.91	0.33	0.56	1.65	4.07	20	80
1c	79	0.48	0.46	0.78	1.32	0.49	0.76	3.59	4.39	35	65
	300	0.37	0.35	0.78	1.29	0.46	0.74	2.73	3.35	34	66
2c	79	0.50	0.44	0.76	1.32	0.47	0.76	3.05	3.96	33	67
	300	0.41	0.35	0.75	1.34	0.48	0.75	2.48	2.78	37	63
3c	79	0.52	0.49	0.68	1.18	0.43	0.69	4.24	4.38	38	62
	300	0.41	0.37	0.70	1.18	0.45	0.71	2.86	3.13	41	59

* δ – изомерный сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление, Γ_{exp} – ширина линии, *I* – интенсивность линии, *S* – относительная площадь подспектра.

цирующего агента, так и за счет изменения его концентрации. Методика введения ионов биоактивного металла на ранних стадиях синтеза ГАП может быть в дальнейшем использована для получения прекурсоров костной ткани с различной морфологией и содержанием микрокомпонентов. Если необходимо использовать ГАП как носитель магнитных частиц, то предпочтительнее вводить ионы железа на последних стадиях синтеза ГАП и в относительно большем количестве. Однако в условиях наших экспериментов увеличение относительного содержания железа в образцах посредством применения сульфата железа нецелесообразно из-за образования значительного количества сульфата кальция в качестве побочного продукта реакции.

Авторы выражают благодарность научно-исследовательскому и образовательному центру коллективного пользования МГУ – “Нанохимия и наноматериалы” за помощь в изучении морфологии образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баринов С.М., Комлев В.С.* Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. С. 10.
2. *Bohner M.* // Injury. 2000. V. 31. P. S-D37.
3. *Vallet-Regi M.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001. P. 97.
4. *Carvalho D.C., Pinheiro L.G., Campos A. et al.* // Appl. Catal. A: General. 2014. V. 471. P. 39.
5. *Zhenping Qu, Yahui Sun, Dan Chen, Yi Wang* // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2014. V. 393. P. 182.
6. *Pogosova M., Provotorov D., Eliseev A. et al.* // Dyes Pigments. 2015. V. 113. P. 96.
7. *Salviulo G., Bettinelli M., Russo U. et al.* // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. P. 910.
8. *Chun-Han Hou, Sheng-Mou Hou, Yu-Sheng Hsueh et al.* // Biomaterials. 2009. V. 30. P. 3956.
9. *Tampieri A., D'Alessandro T., Sandri M. et al.* // Acta Biomater. 2012. V. 8. P. 843.
10. *Kunfeng Zhao, Botao Qiao, Junhu Wang et al.* // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 1779.
11. *Low H.R., Phonthammachai N., Maignan A. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 11774.
12. *Mayer I., Diab H., Felner I.* // J. Inorg. Biochem. 1992. P. 129.
13. *Мелихов И.В., Комаров В.Ф., Северин А.В. и др.* // Докл. РАН. 2000. Т. 373. № 3. С. 355.
14. *Brown P.W.* // J. Am. Ceram. Soc. 1992. V. 75. № 1. P. 17.
15. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Лурье Ю.Ю. М.: Химия, 1973. 376 с.
16. *Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 2002. 360 с.
17. *Collier N.C., Milestone N.B., Hill J. et al.* // Waste Management. 2006. V. 26. Is. 7. P. 769.

18. *Scaccia S., Carewska M., Bartolomeo A.D. et al.* // Thermochim. Acta. 2002. V. 383. P. 145.
19. *Nriagu J.O.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1972. V. 36. Iss. 4. P. 459.
20. *Al-Hasni B.M., Mountjoy G., Barney E.* // J. Non-Crystalline Solids. 2013. V. 380. P. 141.
21. *Posner A.S., Blumenthal N.C., Betts F.* Chemistry and structure of precipitated hydroxyapatites: Phosphate Miner. Berlin, 1984. P. 330.
22. *Hughes J.M., Cameron M., Crowley K.D.* // Am. Mineral. 1989. V. 74. P. 870.
23. ASTM – 41-224, 41-225.
24. *Herrero J., Artieda O., Hudnall W.H.* // Soil Sci. Soc. Am. J. 2009. V. 73. № 6. P. 1757.
25. *Prieto-Taboada N., Gómez-Laserna O., Martínez-Arkarazo I. et al.* // Analyt. Chem. 2014. V. 86. № 20. P. 10131.
26. *Weiss H., Bräu M.F.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 3520.
27. *Polyakov A.Yu., Goldt A.E., Sorkina T.A. et al.* // Cryst. Eng. Commun. 2012. V. 14. № 23. P. 8097.
28. *Díaz-Aguila C., Morales M., Baggio-Saitovitch E. et al.* // III Congreso Internacional de Biomateriales BIOMAT'03, 2003.
29. *Suvorova E.I., Klechkovskaya V.V., Komarov V.F. et al.* // Crystallogr. Rep. 2006. V. 51. № 5. P. 881.
30. *Pankratov D.A.* // Inorg. Mat. 2014. V. 50. № 1. P. 82.
31. *Pankratov D.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 1. P. 67.
32. *Pankratov D.A., Kiselev Y.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 9. P. 1451.
33. *Dyar M.D., Jawin E.R., Breves E. et al.* // Am. Mineral. 2014. V. 99. P. 914.
34. *Mingzhi J., Xianhao C., Weiming X. et al.* // Hyperfine Interactions. 1988. V. 41. P. 645.
35. *Gadgil M.M., Kulshreshtha S.K.* // J. Solid State Chem. 1994. V. 111. P. 357.