

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії

Кваліфікаційна робота
Ніколенко Олени Володимирівни
**СИНТЕЗ ЦИНК-ЗАМЩЕНИХ АПАТИТІВ У СОЛЬОВИХ
РОЗПЛАВАХ**

на здобуття освітнього ступеня «магістр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Хімія природних сполук»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:
Стусь Н.В., к.х.н., доц.

Допустити до захисту:

Член-коресподент НАН України,
Завідувач кафедри, д.х.н., професор

Слободяник М.С.

“ _____ ” _____ 2021 р.

Київ – 2021

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	3
ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	5
1.1. Актуальність теми.	5
1.2. Загальна характеристика, склад та будова апатитів.	6
1.3. Методи синтезу апатитів.	9
1.4. Цинк-заміщені апатити – методи синтезу, склад та будова.....	15
1.5 Застосування апатитів.	18
РОЗДІЛ 2.ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ	20
2.1. Вихідні речовини	20
2.2. Методика проведення експерименту.	20
2.3. Методи дослідження.....	21
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ	23
3.1. Кристалізація цинк- та магній-заміщених фторапатитів в хлоридно-фторидних розплавах.....	23
3.2. Кристалізація цинк-заміщених хлорапатитів в хлоридних розплавах..	29
ВИСНОВКИ.....	31
ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРНИХ ПОСИЛАНЬ.....	32

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГАП – гідроксиапатит кальцію

ФАП – фторапатит кальцію

ГФАП – гідроксифторапатит кальцію

ХАП – хлорапатит кальцію

РФА – рентгенфазовий аналіз

ІЧ – інфрачервона спектроскопія

ВСТУП

Апатити із загальною формулою $M_{10}(PO_4)_6X_2$, де М - Ca, Sr, Ba, Pb; X- OH, F та Cl, все ширше використовуються, як ефективні сорбенти для очистки стічних вод від токсичних металів та радіонуклідів, сорбентів для хроматографії (для розділення білків і нуклеїнових кислот), каталізаторів, йонних провідників (в йонселективних мембранах), лазерних матеріалів та люмінофорів (apatити, леговані РЗЕ).

Неорганічна основа кісток хребетних складається переважно з гідроксоapatиту кальцію що робить цей матеріал біосумісним і найбільш придатним для використання в медицині для відновленні кісткової тканини і для створення покриття на поверхні металу при протезуванні. Також нанорозмірний гідроксоapatит може використовуватися для транспорту ліків.

В стоматології кераміку кальцієвого гідроксоapatиту використовують для вживлення імплантів, відновлення зубної емалі, захисту пульпи зуба. Перспективним є розширення застосування в стоматології кальцієвого фторогідроксоapatиту й фтороapatиту, які мають меншу розчинність у кислому середовищі, порівняно з гідроксоapatитом менш розчинних у кислому середовищі, ніж гідроксоapatит.

Структурний тип апатиту відноситься до острівного типу структур. Тому ізо- та гетеровалентні заміщення у катіонній і аніонній підгратках апатиту можуть бути реалізованими в широких межах, в тому числі з формуванням вакантних позицій. Це відкриває можливість як для модифікації існуючих матеріалів, так і для спрямованого створення нових матеріалів з комплексом корисних властивостей. Зокрема, заміщення кальцію на цинк в катіонній підгратці дозволяє одержувати матеріали медичного призначення з антибактеріальними й протизапальними властивостями.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Актуальність теми.

Однією з задач сучасного матеріалознавства є створення матеріалів на основі апатитів із заданими властивостями. Для досягнення цієї мети використовується різноманітні ізо- та гетеровалентні заміщення у катіонній та аніонній підгратках апатиту, а також спрямований вибір методу та умов синтезу.

Склад, структура та властивості апатиту значною мірою залежать від використовуваного методу синтезу та від умов його здійснення. Протягом останніх десятиліть найбільшу увагу привертає синтез апатиту шляхом осадження з водного розчину з подальшою термічною обробкою. Цей метод дає можливість отримувати матеріали високої дисперсності, придатні для використання в медицині. Однак цей спосіб має певні недоліки, зокрема, отримані продукти можуть бути неоднорідними за складом, дисперсністю та морфологією. Тому актуальною є розробка альтернативних методів синтезу апатиту.

Сольові розплави широко використовуються у виробництві неорганічних сполук, оскільки реакції в сольових розплавах відбуваються з досить високою швидкістю при відносно низькій температурі синтезу. Однак синтез апатиту в сольовому розплаві фактично не застосовувався, і не проводилось достатніх досліджень властивостей сполук, синтезованої таким способом.

Фтор стабілізує структуру апатиту, підвищує його хімічну стійкість. Цинк відіграє важливу біологічну роль, цей мікроелемент стимулює формування кісткової тканини й має протизапальні й антибактеріальні властивості. Тому отримання легованого цинком фторапатиту є практично важливою задачею.

1.2. Загальна характеристика, склад та будова апатитів.

Апатит - це клас структурно подібних сполук, виділений в окрему групу. Апатит є найпоширенішим фосфорним мінералом і міститься в багатьох гірських породах. До структурного типу апатиту належать: фосфат, арсенат, ванадат, а його загальний стехіометричний склад відображається наступною формулою $Me_{10}(RO_4)_6X_2$. Переважно, Me , – двозарядні катіони, RO_4 – тризарядні аніони і X – однозарядні аніони [1-2]. В острівній структурі апатиту відносно легко здійснюються ізо- й гетеровалентні заміщення в аніонній і катіонній підгратках. Також для апатитів, навіть для незаміщених, можливі відхилення від стехіометричного складу. В структуру апатиту можуть входити іони різних радіусів, також може відрізнятись склад та геометрія аніонів: Me – від Mg^{2+} до Ba^{2+} , La^{3+} , Zn^{2+} та ін.; R – P^{5+} , S^{6+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , As^{5+} , V^{5+} та ін.; X – F^- , OH^- , Cl^- , O^{2-} , CO_3^{2-} , S^{2-} , CN_2^{2-} , N^{3-} , CH_3-COO^- та ін.

Фторапатит (ФАП) - найпоширеніший мінерал із групи апатитів із формулою $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. Гідроксиapatит (ГАП) - апатит органічного походження, представлений у мінеральній частині кісток і зубів (зубна емаль містить гідроксофторапатит). Природні апатити, зазвичай, є твердими розчинами з заміщеннями в катіонних та аніонних підгратках, а в синтетичних апатитах заміщення здійснюються для спрямованого впливу на їхні властивості. Фізичні та хімічні властивості, а також область застосування залежать від складу апатиту [1, 2].

Якісний та кількісний склад легуючих компонентів у біоapatитах змінюється у значно вужчих межах, порівняно з апатитами мінерального походження. Біоapatит кістки може мати відхилення стехіометричного співвідношення кальцію до фосфору від відповідної теоретичної величини, яка дорівнює 1,67. За даними різних дослідників [3,4], ця величина може змінюватись в межах від 1,37 до 1,77 і більше. Дослідження складу біоapatиту та його фактичної структури ускладнюється малими розмірами кристалів біоapatиту. Значна ширина дифракційних ліній, зменшує точність порівняльного аналізу дифрактограми.

При ізо- та гетеровалентних заміщеннях відбуваються зміни в структурі апатиту, і, відповідні зміни параметрів кристалічної ґратки, які знаходяться в діапазоні $a = 9,48 - 9,35 \text{ \AA}$, $c = 6,88 - 6,84 \text{ \AA}$ [3].

Фторапатит є типовим і найбільш поширеним в природі представником цієї групи мінералів. Він кристалізується в просторовій групі $R\bar{6}_3/m$ гексагональної сингонії з параметрами комірки $a = b = 9,4148 (\pm 0,003) \text{ \AA}$, $c = 6,8723 (\pm 0,003) \text{ \AA}$ [5-7] (рис.1 а), однак також відома і моноклінна форма [10]. Структура фторапатиту часто розглядається як базова модель при розгляді структури інших апатитів, в тому числі і з численними варіантами заміщень. В просторовій групі $R\bar{6}_3/m$ є три види вертикальних осей симетрії (шостого, третього і другого порядків), які проходять через різні точки базисної площини гексагональної комірки; площини дзеркального відбиття, перпендикулярні осям симетрії ($z = 1/4$ і $z = 3/4$), центри симетрії. У структурах $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{Cl},\text{OH})_2$ позиції йонів F^- , OH^- і Cl^- знаходяться на гвинтових осях b_3 (гексагональна вісь c). В структурі фторапатиту позиції йонів F^- знаходяться на дзеркальних площинах ($z = 1/4$ і $z = 3/4$) ця структура є найбільш симетричною і найстабільнішою. У структурах гідроксиapatиту і хлорапатиту позиції OH^- і Cl^- розташовані вище і нижче відповідних дзеркальних площин. Це зміщення ($\sim 0,35 \text{ \AA}$ для OH^- і $\sim 1,2 \text{ \AA}$ для Cl^-) пошарово чергується за напрямком (вгору або вниз) вздовж вертикальної осі, внаслідок чого трансляційний вектор b однієї з горизонтальних осей збільшується в два рази: $b = 2a$. Таким чином, впорядковане зміщення позицій OH^- і Cl^- від положень $z = 1/4$ і $z = 3/4$ перетворює осі b_3 в осі 2_1 , а дзеркальну площину в b -осьову площину ковзання, отже, просторова група $R\bar{6}_3/m$ перетвориться в групу $P2_1/b$ моноклінної сингонії [10]. Однак, при наявності вакансій в позиціях іонів OH^- і Cl^- статистичні відмінності між моноклінною і псевдогексагональною структурами є незначними. з осьовими каналами вздовж кристалографічного напрямку [001].

В структурі апатитів катіони Ca^{2+} займають дві кристалографічно відмінні позиції (рис.1 б), в)). Кожен йон $\text{Ca}(1)$ оточений дев'ятьма іонами

кисню, що належать PO_4 групам (рис.1 б). Осьовий канал, який містить аніонні позиції F, OH або Cl, утворюють іони Ca(2) (рис.1 в), в координаційне оточення яких входять іони кисню PO_4 тетрадрів і аніони осьового каналу. Трикутники з катіонів Ca(2) лежать в дзеркальних площинах при $z = 1/4$ і $z = 3/4$ з гвинтовими осями 6_3 в їх центрі [9,7,11]. Таким чином, з урахуванням нееквівалентності позицій Ca(1) і Ca(2) уточнена формула структури апатитів кальцію може бути представлена у вигляді $\text{Ca}(1)_4\text{Ca}(2)_6(\text{PO}_4)_6(\text{F,OH,Cl})_2$. Рухливість іонів Ca^{2+} в напрямку осі c і здатність до йонного обміну залежать від їх кристаллографічного положення, наприклад, відомо, що заміщення іонами Sr^{2+} і Pb^{2+} відбувається переважно в позиціях Ca(2) [1,12].

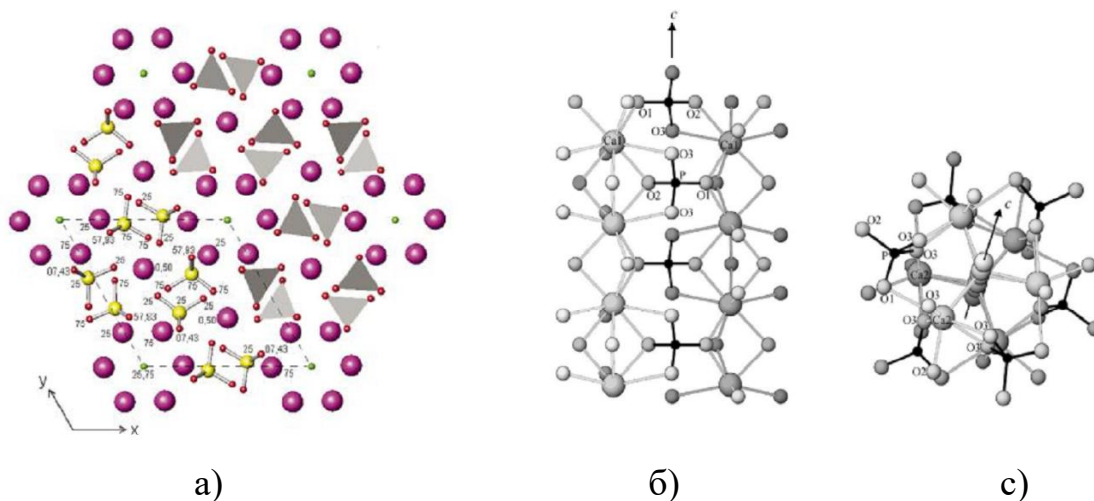
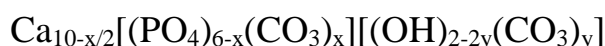


Рис.1. Кристалічна структура апатиту а) проекція структури фторапатиту на площину (001) (великі кулі – йони кальцію, маленькі – йони фтору, цифри – координати позицій по осі z) б) колонки йонів Ca(1) в структурі гідроксиapatиту, (к.ч. 9), в) йони Ca(2) навколо OH-каналу гідроксиapatиту (к.ч. 7).

Ізоморфне заміщення однозарядних аніонів (OH, Cl, F) в структурі апатитів досліджувалося в роботах [13-15]. Заміщення фосфору на R^{V} , де R – As, V, Cr, Mn та Sb, для галогенвмісних апатитів лужноземельних металів було досліджено у роботі [17]. Встановлено, що ступінь заміщення фосфору сильно залежить від наявних в структурі однозарядних аніонів та двозарядних катіонів. Дослідження заміщення фосфат-аніону ортосилікатом та

одночасного заміщення фосфату на силікат і кальцію на La^{3+} проводилося в роботі [2].

Карбонат-заміщений гідроксиapatит (CO_3^{2-} -ГАП) є особливо цікавим як біологічно сумісний матеріал. Біологічний апатит кісткових і зубних тканин завжди дефіцитний по кальцію і містить значні кількості CO_3^{2-} -груп (до 8.0 % мас.) [18-22]. В структурі ГАП карбонатні групи можуть займати два положення: позиції OH^- -груп (А-тип заміщення) або PO_4^{3-} -групи (Б-тип) [23], загальна формула такого апатиту має наступний вигляд:



Як природна кісткова тканина, так і синтетичний CO_3^{2-} -ГАП, одержаний осадженням з розчинів, мають змішаний АБ-тип заміщення, в якому співвідношення між А- і Б-складовими залежить від багатьох чинників. Зокрема, при хімічному синтезі це співвідношення може залежати від умов проведення реакції.

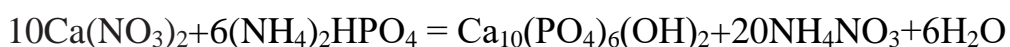
1.3. Методи синтезу апатитів.

Склад і структура апатиту значною мірою залежать від способу та умов його синтезу. Існує три основні методи отримання апатиту: синтез з водного розчину, високотемпературний синтез з розплавів і твердофазна взаємодія. Синтез з розчину включає осадження вихідних компонентів, гідроліз, золь-гель-метод та гідротермальний метод [66]. Також застосовується механохімічний метод синтезу [2].

Найпоширенішим методом синтезу гідроксиapatиту є осадження з розчину. Це головним чином тому, що гідроксиapatит є найменш розчинним фосфатом кальцію в розчині при рН 7,5-12. Згодом осаджений продукт реакції піддають термічній обробці, щоб отримати більш повну взаємодію в умовах твердофазної реакції та збільшити кристалічність кінцевого продукту [1].

Гідроксиапатит, отриманий осадженням з розчину, має велику площу поверхні і малий розмір частинок. Нестехіометрія та низька кристалічність є характеристиками осаджених апатитів.

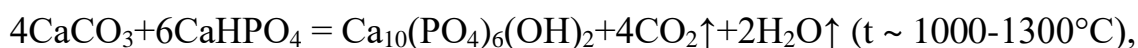
Зазвичай, як вихідні речовини для синтезу наночастинок ГАП осадженням з водних розчинів використовують CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 та гідрофосфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; синтез проводять у лужному середовищі [31-35]. Додаючи концентрований розчин аміаку, отримують необхідні значення рН. Після чого фільтрують одержаний осад, висушують і прожарюють. Це традиційний метод осадження [36, 37]:



Для одержання гідроксиапатитів з різними розмірами і співвідношеннями Са/Р змінюють умови синтезу – рН, температуру, інтенсивність перемішування. Температура проведення синтезу впливає на ступінь кристалічності продукту взаємодії.

Твердофазний метод широко використовують для одержання керамічних зразків гетеровалентнозаміщених фосфатів апатитового типу [38, 39]. Послідовність операцій полягає в ступінчастому прожарюванні ретельно перетертих, стехіометричних кількостей вихідних компонентів. Недоліком даного методу є необхідність тривалого нагрівання при високих температурах та неоднорідність за складом для твердих розчинів на основі апатитів.

Приклад схеми реакції твердофазного синтезу ГАП:



Іншим способом отримання апатиту є його синтез у сольовому розплаві, який базується на використанні сумішей солей з низькою температурою плавлення (хлорид, сульфат, карбонат) або гідроксидів лужних металів. Кристалізація в сольовому розплаві поєднує в собі переваги розчину) та дає можливість безпосередньо впливати на процес кристалізації, змінюючи температуру синтезу в широкому діапазоні. Метод придатний для

отримання речовин, які плавляться інконгруентно. Найважливішою перевагою сольових розплавів є висока швидкість взаємодії [40]. Через нижчу температуру та тривалість синтезу у розплаві солі є досить простим процесом. За допомогою цього методу можна отримати кристали з правильною морфологією, однорідним хімічним складом і високою фазовою чистотою. Вибравши умови синтезу, можна отримати кристали заданої форми та розміру. Роль сольового розплаву полягає у: 1) збільшенні швидкості реакції і зниженні температури взаємодії; 2) збільшенні однорідності (розподіл компонентів твердого розчину); 3) контролі розміру кристалітів; 4) контролі морфології кристалітів. Цим методом отримують порошки кристалів, які, за потреби, можуть бути використанні для спікання кераміки чи композитів.

Розплав солі повинен мати відносно низьку температуру плавлення, а різниця між температурою плавлення і температурою кипіння повинна бути досить великою. Фазова діаграма сольової системи використовується для вибору розплаву з температурою плавлення, необхідною для синтезу (рис. 2).

Важливо також, щоб в результаті взаємодії разом з цільовим продуктом не утворювалися інші нерозчинні речовини, стабільність, доступність та низька вартість. Слід зазначити, що фазові діаграми багатокомпонентних систем, які використовуються при синтезі сольових розплавів, як правило, не вивчені або вивчені лише частково (окремі перетини), наприклад, рис. 3. [68].

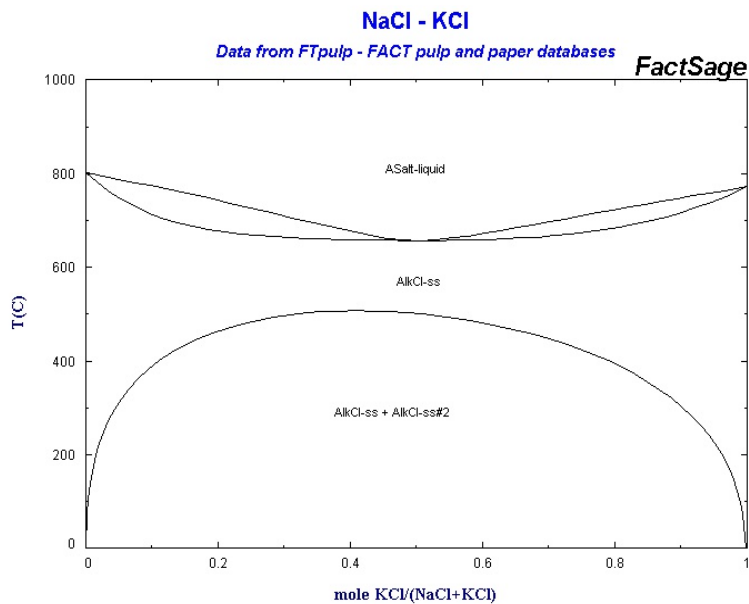


Рис.2. Фазова діаграма системи NaCl-KCl

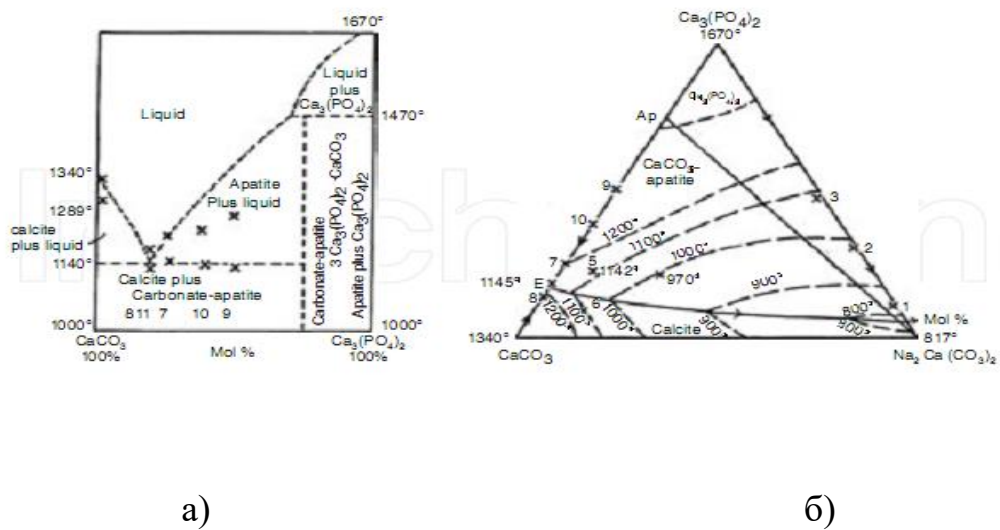


Рис. 3. Фазові діаграми систем а) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaCO}_3$ і б) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaCO}_3 - \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$

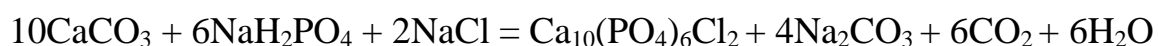
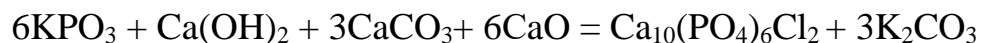
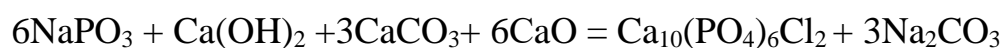
Кристалізація в сольовому розплаві здійснюється змішуванням вихідного реагенту з відносно низькою температурою плавлення солі (галогенід, нітрат, сульфат тощо) або його евтектикою. Після плавлення реагент розчиняється в сольовому розплаві, а потім утворюється цільовий продукт, і розчинність цільового продукту в розплаві низька. Після

охолодження розплаву сіль розчиняють, отримуючи кристалічний порошок синтезованого продукту. [41,42]



Кристалізація з розплавів солей за «помірних» температур (500 - 700°C) використовується для синтезу апатитів (ГАП, ФАП, ХАП). Як середовище для реакції використовуються хлоридні розплави KCl, KBr, CaCl₂, NaCl-KCl, LiCl-KCl, евтектика системи Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃, евтектика NaNO₃-KNO₃, Na₂SO₄, K₂SO₄[43-46,48,49].

Найбільш імовірні реакції отримання апатитів, запропоновані у [47-49]:



У роботі [49] з використанням методу синтезу з сольових розплавів було одержано ряд ГАП, ФАП і ХАП, які характеризуються значною міцністю. У роботі показано, що використання різних типів сольових розчинників дає змогу впливати на форму кристалітів утвореного апатиту. Досліджено механізм синтезу та властивості апатитів (M, M')₁₀(PO₄)₆X₂, де (M = Ca, Sr, Ba, Pb; M' = Eu, Cu; X = OH, F) в розплаві KCl-NaCl еквімолярного складу і розроблено новий спосіб отримання сполук в розплаві Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃. У хлоридному розплаві синтез проходив при 700 °C протягом 2 годин, а

використання карбонатного розплаву дозволило знизити температуру синтезу до 500 °С.

Фторзаміщені апатити ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F})_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_{2-x}\text{F}_x, x=0-2$) були синтезовані декількома методами: осадженням з розчинів [24-30,50,51]; за допомогою золь-гель методу [52, 53], з нітрату кальцію і триетилфосфіту в розчині на основі етанолу; замочування гідроксиapatиту в розчині NaF [54]; гідроліз тетракальцію фосфату в присутності KF [55].

1.4. Цинк-заміщені апатити – методи синтезу, склад та будова

Синтез цинк-заміщеного гідроксиapatиту (Zn-ГАП) проводили осадженням з розчину [56–65, 67, 69], методом іонного обміну [70], гідротермальним методом при 200 °С [71,], з застосуванням золь-гель-процесу [72–75] та твердофазною взаємодією [67].

Осадження з розчину здійснювали (при кімнатній температурі [57–59, 63] або в діапазоні температур 60–90 °С [60–62, 69]). При використанні ацетатів кальцію й цинку в якості вихідних реагентів синтез проводили при рН ~8 [63], а при використанні нітратів – при рН 11-12. Для отримання Zn-ГАП методом йонного обміну ГАП витримували в розчині $Zn(NO_3)_2$ [70]. Для твердофазного методу синтезу шихту з ГАП, β - $Ca_3(PO_4)_2$ і ZnO спікали при 1050-1200°C протягом 1 год. [67].

Для дослідження можливості синтезу Zn-ГАП золь-гель методом [75] $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ й P_2O_5 розчиняли в безводному етанолі й перемішували при 85 °С протягом доби з наступним формуванням гелю при 55°C. Гель висушували при 80 °С й прожарювали при 1100 °С протягом 15 годин. В результаті навіть за відсутності цинку були отримані двохфазні зразки, які містили ГАП і β - $Ca_3(PO_4)_2$, вміст β - $Ca_3(PO_4)_2$ збільшувався при збільшенні вмісту цинку в системі. При заміщенні на Zn понад 10 мольн. % Ca, додатково утворювався ZnO.

Стосовно максимального вмісту цинку в ГАП в літературі наводяться різні дані, що пов'язано, насамперед, з використанням різних методів і умов синтезу. Для ГАП, отриманого гідротермальним методом встановлена межа заміщення 2.5 мольн. % [75], а для ГАП, отриманого осадженням з розчину – від кількох мольн. % до 15 мольн. % [62] і 25 mol% [64]. Таким чином, можна зробити висновок, заміщення Zn^{2+} у кристалічній ґратці ГАП, отриманого з використанням гідротермального методу відбувається складніше, ніж при осадженні з розчину.

Вплив цинку на формування структури кальцієвого гідроксиапатиту в умовах синтезу з розчину розглядається в роботі [8]. Було встановлено, що апатит без домішкових фаз утворюється при заміщенні до 15 моль.% кальцію на цинк. Для зразків, синтезованих при 90°C й висушених при 100°C (непрожарених) зростання вмісту цинку призводить до монотонного зменшення параметра c з $\approx 6.880 \text{ \AA}$ до $\approx 6.855 \text{ \AA}$. Параметр a зменшується при зростанні вмісту цинку до 5% включно з $\approx 9.430 \text{ \AA}$ до $\approx 9.420 \text{ \AA}$. При подальшому збільшенні вмісту цинку параметр a зростає до $\approx 9.440 \text{ \AA}$. Після прожарювання при 400°C параметр a зменшився для всіх зразків, починаючи з нелегованого (найменші зміни параметра спостерігалися для зразка, який містив 5% цинку), і зменшення параметра a при зростанні вмісту цинку стало таким же монотонним, як і для параметра c . В результаті прожарювання при 800°C з однофазних Zn-ГАП було отримано суміш ГАП і $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Zn-заміщені ГАП з максимальним вмістом цинку –20% від загального вмісту Zn і Ca були отримані осадженням з розчину [101]. В цьому дослідженні також спостерігалось деяке збільшення значення параметра a при вмісті цинку понад 10%, але не таке виражене, як в роботі [8].

В роботі [12] розглядається введення 5 мас.% Mg^{2+} і Zn^{2+} в структуру кальцієвого гідроксиапатиту. Синтез проводили комплексним методом: осадження з розчину і подальше прожарювання спресованих таблеток при 1100°C. За допомогою РФА було встановлено відсутність домішкових фаз. Параметри елементарної комірки кальцій-магнієвого та кальцій-цинкового апатиту порівнювалися з параметрами кальцієвого гідроксиапатиту, синтезованого тим же способом ($a = 8.959 \text{ \AA}$, $c = 6.810 \text{ \AA}$). Порівняно з нелегованим ГАП для Mg-ГАП ($a = 8.813 \text{ \AA}$, $c = 6.821 \text{ \AA}$) і Zn-ГАП ($a = 8.897 \text{ \AA}$, $c = 6.843 \text{ \AA}$) встановлено значне зменшення параметра a і невелике збільшення параметра c .

Цинк має значно менший радіус, ніж кальцій (для к.ч 6 – 1.00 і 0.74 Å, відповідно), тому його входження в позиції Ca(1) структури апатиту є малоімовірним. Дослідження координаційного оточення цинку в природних патогенних апатитах методом XANES-спектроскопії [102] дало можливість встановити, що Zn має координаційні числа 4 і 6, але в роботі зроблено висновок, що йони цинку сорбовані на поверхні, а не входять в структуру.

В роботі [12] розглядається введення 5 мас.% Mg^{2+} і Zn^{2+} в структуру кальцієвого гідроксиapatиту. Було встановлено значне зменшення параметра a і невелике збільшення параметра c кристалічної решітки з введенням іонів магнію ($a = 8.813 \text{ \AA}$, $c = 6.821 \text{ \AA}$) і цинку ($a = 8.897 \text{ \AA}$, $c = 6.843 \text{ \AA}$).

На сьогодні єдиним дослідженням кристалічної структури Zn-заміщених ГАП є робота [75], в якій неодноразово порожкові зразки були досліджені методами рентгенографії й дифракції нейтронів. Уточнення структури методом Рітвельда дало можливість встановити неочікуваний механізм входження цинку в структуру апатиту – при повністю заселених позиціях Ca(1) і Ca(2) йони цинку займають вакантні позиції 2b і мають тетраедричне оточення. Компенсація заряду відбувається за рахунок заміщення частини OH- груп іонами оксигену. Таким чином, формулу твердого розчину можна записати як $Ca_{10}Zn_x(PO_4)_6O_{2x}(OH)_{2-2x}$, ($x \leq 0.25$). Зі збільшення вмісту Zn збільшується співвідношення c/a й об'єм елементарної комірки структури апатиту,

1.5 Застосування апатитів.

Матеріали зі структурою апатиту володіють комплексом цінних властивостей, спектр реалізованих і потенційних областей їх використання постійно розширюється. Встановлено, що такі матеріали (як створені на основі природної сировини, так і синтетичні) є ефективними сорбентами важких металів, радіонуклідів, білкових та інших речовин і можуть застосовуватися для очищення природних та стічних вод, іммобілізації радіонуклідів, моніторингу довкілля; а також як каталізатори, фотокаталізатори чи носії активної фази [103].

Застосування апатиту як компонента добрив сприяє збагаченню ґрунтів купрумом, тому що, на відміну від традиційного суперфосфату, апатит не зв'язує купрум у недоступну для рослин форму [78]. Апатит також є джерелом фтору та хлору, що доступного рослинам [79].

Сьогодні матеріали на основі апатиту (насамперед, ГАП) використовуються як сорбенти для іонів кадмію [84-87], цинку [83, 86-88], свинцю [84, 88, 89], міді [88], урану [90, 91], ітрію [85], хлору, фтору, селену, миш'яку [97], заліза (II) [93], арсенатів [94], формальдегіду [95], пентахлорфенолу [96]. У хроматографії ГАП використовують, як багатоцільовий сорбент для розділення біологічних молекул: білків (в т.ч. антитіл), нуклеїнових кислот [92]

Кераміка на основі ГАП використовуються в медицині для відновлення цілісності пошкодженої кісткової тканини й для нанесення біосумісних покриттів на металеві протези [104-106]. Використання ГАП в стоматології є різноманітним: – кріплення імплантів, лікування парадониту, профілактика карієсу та ін. Детально вивчаються процеси остеоінтеграції імплантів. Протягом останніх років найбільш активно розробляються біосумісні матеріали на основі кальцієвого ГАП для відновлення природної зубної емалі і синтезу штучної [123-127], а також наночастинок ГАП для спрямованого транспорту ліків [57-61]. Однією із областей застосування ультрадисперсних

ГАП і ХАП в стоматології є захист пульпи зуба після ортодонтотрепарування під незйомні ортопедичні конструкції. Ультрадисперсний ГАП запобігає проникненню в пульпу патогенних речовин і дає можливість суттєво зменшити кількість ускладнень [107]. Завдяки нижчій розчинності в кислому середовищі ФАП має більш тривалу захисну дію; тому його використання є ще більш ефективним і додатково дає можливість створення в дентині депо фторид-йонів [108].

Модифікація матеріалів зі структурою апатиту шляхом ізо- та гетеровалентного заміщення в катіонній і аніонній підґратці, а також сорбції сорбції, дозволяє направлено впливати на їх властивості.

Цинк є незамінним мікроелементом, він присутній у всіх біологічних тканинах, переважно в кістках [99], входить до складу понад трьохсот ферментів, які беруть участь в кістковому метаболізмі. Цей катіон грає ключову роль в багатьох біологічних функціях, наприклад, в ферментативної активності [98], метаболізмі нуклеїнових кислот, синтезі білків, збереженні структур і функцій мембран і гормональної активності, нормальному росту й розвитку скелетної системи. Для медичного використання важливими є виражена антибактеріальна й протизапальна дія цинку, в поєднанні з його низькою токсичністю. Стимулююча дія цинку на ріст кісткової тканини добре відома, крім того, цинк впливає й на резорбцію кісткової тканини. Встановлено, що цинк є селективним інгібітором стимульованої резорбції, але механізм такого впливу ще не встановлено остаточно [100].

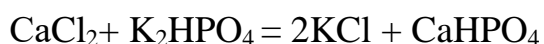
Таким чином, складні заміщені фосфати кальцію зі структурою апатиту демонструють широкий діапазон корисних фізико-хімічних властивостей, що пояснює великий інтерес до досліджень цих матеріалів та оцінки подальших перспектив їх практичного застосування.

РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Вихідні речовини

Для синтезу апатитів використовували наступні реагенти: CaF_2 «х.ч.», CaHPO_4 «х.ч.», CaCO_3 «ч.д.а.», $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, K_2HPO_4 «х.ч.», NaCl «ос.ч.», KCl «ос.ч.», CaCl_2 «х.ч.», ZnO «х.ч.».

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ синтезований методом осадження з розчину CaCl_2 і K_2HPO_4 подальшим прожарюванням при 500°C .

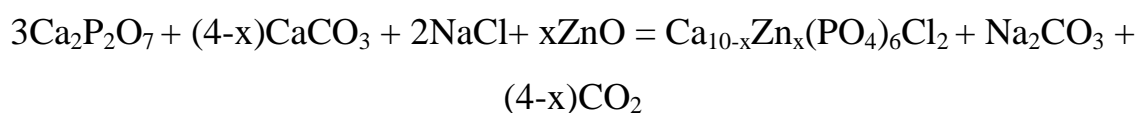


2.2. Методика проведення експерименту.

Синтез проводили взаємодією стехіометричних кількостей вихідних реагентів в середовищі сольового розплаву. В якості сольового розплаву використовували суміш NaCl - KCl з фіксованим масовим співвідношенням $\text{NaCl}/\text{KCl}=5/1$. Суміш реагентів і компонентів розплаву ретельно перетирали, поміщали у порцеляновий тигель, термообробку шихти здійснювали в муфельній печі при $650\text{-}700^\circ\text{C}$ протягом 4-6 годин. Після охолодження спек виймали з тигля й промивали дистильованою водою 3-4 рази до майже нейтрального ($\text{pH}\sim 7\text{-}8$) середовища. Після відмивання продукт просушували у сушильній шафі при $\sim 120^\circ\text{C}$ з додаванням етилового спирту.

Синтез цинк-заміщених хлорапатитів

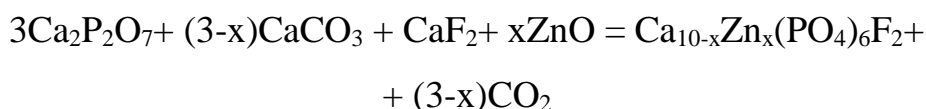
Синтез цинк-заміщених хлорапатитів в розплаві NaCl - KCl проводили при фіксованому мольному співвідношенні $(\text{Ca}+\text{Zn})/\text{P} = 1,63$; мольне співвідношення $\text{Zn}/(\text{Ca}+\text{Zn})$ змінювалося в інтервалі 2-10 %. В якості реагентів використовували $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaCO_3 і ZnO . Ретельно перетерті суміші реагентів і хлоридів поміщали в тигель і нагрівали до 700°C . Реакції відбувалися за схемою:



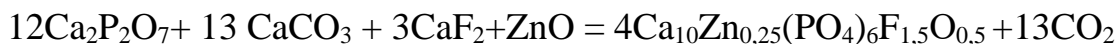
Синтез цинк-заміщених фторапатитів

Основою сольового розплаву, як і при отриманні хлорапатитів, була суміш NaCl/KCl з фіксованим масовим співвідношенням NaCl/KCl=5/1. В якості реагентів використовували Ca₂P₂O₇, CaCO₃, ZnO і CaF₂. Синтез цинк-заміщених фторапатитів проводили при фіксованому мольному співвідношенні (Ca+Zn)/P = 1,63; мольне співвідношення Zn/(Ca+Zn) змінювалося в інтервалі 2-15 %, а мольне співвідношення P/F – в інтервалі 4/1 - 2/1. Ретельно перетерті суміші реагентів і хлоридів поміщали в тигель і нагрівали до 500 °С, після чого їх швидко доставали з печі й додавали CaF₂. Подальшу термообробку здійснювали в закритих керамічних тиглях у муфельній печі за температури 650 і 700 °С.

За стехіометричного співвідношення P/F=3/1 реакція відбувалася за схемою:



При збільшенні співвідношення P/F до 4/1 утворювався оксофтороапатит за наступною схемою:



Синтез магній-заміщеного фторапатиту

Синтез магній-заміщеного фторапатиту проводився аналогічно синтезу цинк-заміщеного аналогу, за мольних співвідношень (Ca+Zn)/P = 1,63 і P/F 3/1. Мольне співвідношення Mg/(Ca+Mg) становило 2.5 %. Реакцію можна представити схемою:



2.3. Методи дослідження.

Фазовий склад отриманих зразків і продуктів їх термічного перетворення встановлений за результатами порошкової рентгенівської дифракції (далі РФА) за допомогою дифрактометрів Shimadzu XRD-6000 та

ДРОН-3 (CuK α -випромінювання з $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ в режимі безперервного сканування зі швидкістю $1-2,0^\circ/\text{хв}$ у діапазоні кутів $2\theta = 10,0-70,0^\circ$). Ідентифікація фаз проводилась шляхом порівняння дифрактограми одержаних порошків зі стандартами бази даних COD, ICDD та PDF-2.

Інфрачервоні (ІЧ) спектри записано на спектрофотометрі VERTEX X70 для зразків, спресованих у таблетки з KBr (масові співвідношення зразок:KBr становили близько 1:100), у діапазоні частот $400-4000 \text{ см}^{-1}$ при роздільній здатності 1 см^{-1} .

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Кристалізація цинк- та магній-заміщених фторапатитів в хлоридно-фторидних розплавах

Для встановлення межі ізовалентного заміщення Ca на Zn в умовах кристалізації зі змішаного хлоридно-фторидного сольового розплаву, була вибрана система NaCl-KCl з масовим співвідношенням NaCl/KCl=5/1. Стехіометричні співвідношення Ca/P й P/F отримували використанням суміші Ca₂P₂O₇, CaCO₃ й CaF₂; ортофосфат кальцію не використовувався в якості вихідного реагента через його високу хімічну й термічну стійкість.

Мольне співвідношення Zn/(Ca+Zn) варіювалося в інтервалі 0.02-0.15 (0.02, 0.03, 0.05, 0.10 та 0.15). Синтез проводили при фіксованому мольному співвідношенні Ca/P=1,67 (яке відповідає стехіометрії апатиту), і при змінному вмісті в системі фторид-йону, присутність якого стабілізує структуру апатиту. Мольні співвідношення P/F становили 4, 3 2.4 й 2.

В системі NaCl-KCl температура плавлення знижується від 800 до приблизно 750 °C, і, за даними попередніх досліджень, синтез фторапатитів за температури 750 °C є можливим. В даній роботі було перевірено можливість синтезу ФАП і цинк-заміщених ФАП за нижчих температур (650 і 700 °C). Методом РФА було встановлено, що за температури 650°C утворюються суміші ХАП і ФАП з незначними домішками інших фаз, при цьому вміст ХАП становив близько 70-80%. Рентгенограму зразка, отриманого при 650°C за мольних співвідношень Zn/(Ca+Zn) 0.05 і P/F 2.4 наведено на рис. 4. ІЧ-спектр зразка, отриманого при 650°C за мольних співвідношень Zn/(Ca+Zn) 0.02 і P/F 2.4 наведено на рис. 5. Смуги поглинання при 1095(ν_2), 1044(ν_1), 607(ν_4) й 564(ν_4) см⁻¹ (ν_1 - валентне і ν_2 – асиметричне валентне коливання, ν_4 – асиметричне деформаційне) є характерними для апатиту, смуги при 1639, 1620 відносяться до деформаційних коливань сорбованих молекул води, а смугу при 1450 см⁻¹ можна пояснити присутністю карбонатної групи. На рентгенограмі зразка відсутні відбиття, характерні для CaCO₃, який був

вихідним реагентом, що може свідчити або про незначний його вміст, або про виходження карбонатних груп в структуру апатиту.

Синтез магній-заміщеного фторапатиту (мольне співвідношення $Mg/(Ca+Mg)$ 0.05) також проводився при $650^{\circ}C$, в результаті була отримана суміш фаз ХАП (основна фаза) і ФАП.

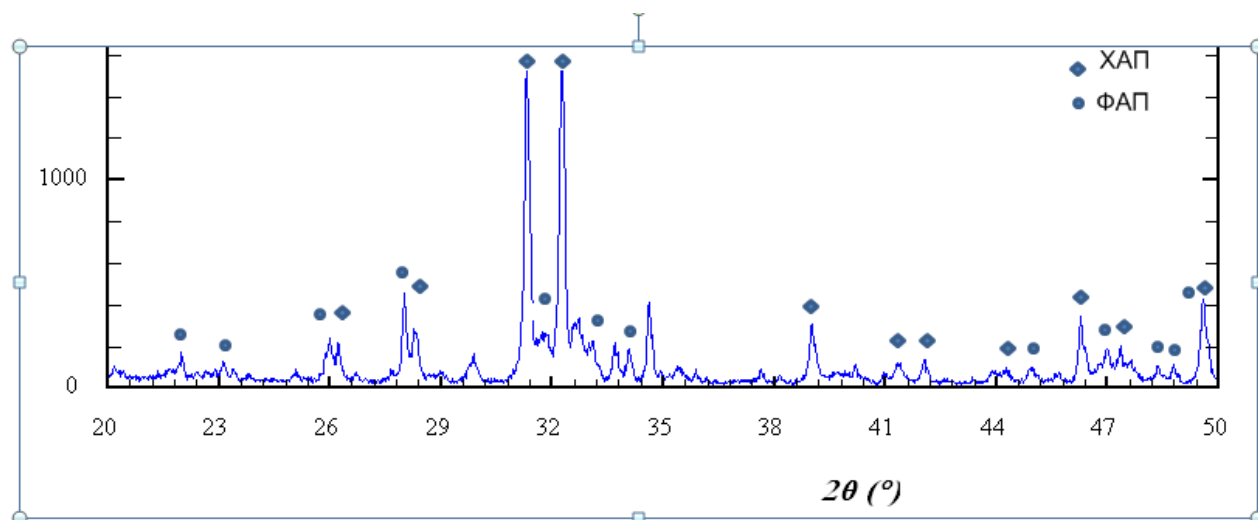


Рис. 4. Рентгенограма зразка, отриманого при $650^{\circ}C$ (мольні співвідношення $Zn/(Ca+Zn)$ 0.05, P/F 2.4)

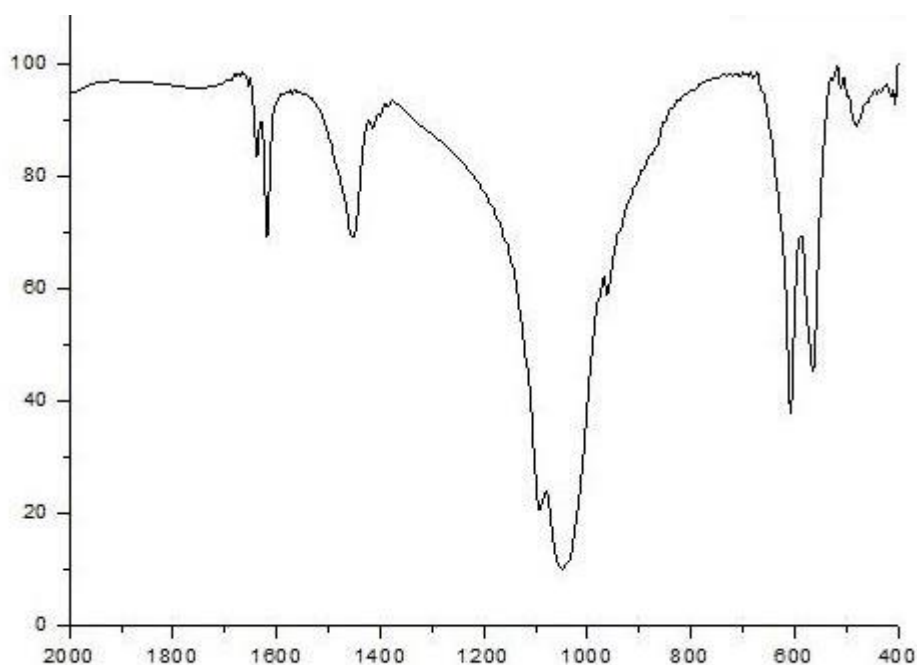


Рис.5. ІЧ-спектр зразка, отриманого при $650^{\circ}C$ (мольні співвідношення $Zn/(Ca+ Zn)$ 0.02), P/F 2.4)

В подальшому кристалізацію апатитів з розплавів проводили при 700 °С, що, за тривалості синтезу 5-5.5 годин давало можливість отримати однофазні зразки. За тривалості синтезу 4 год. утворювалася суміш ФАП і ХАП, як і при 650°С, але вміст ХАП був менше 30%. Таким чином, можна зробити висновок, що в сольовому розплаві на основі NaCl-KCl компоненти шихти спершу взаємодіють з утворенням ХАП. Після внесення при 500°С CaF₂ й підвищення температури до 650 і 700 °С відбувається поступове перетворення ХАП на ФАП.

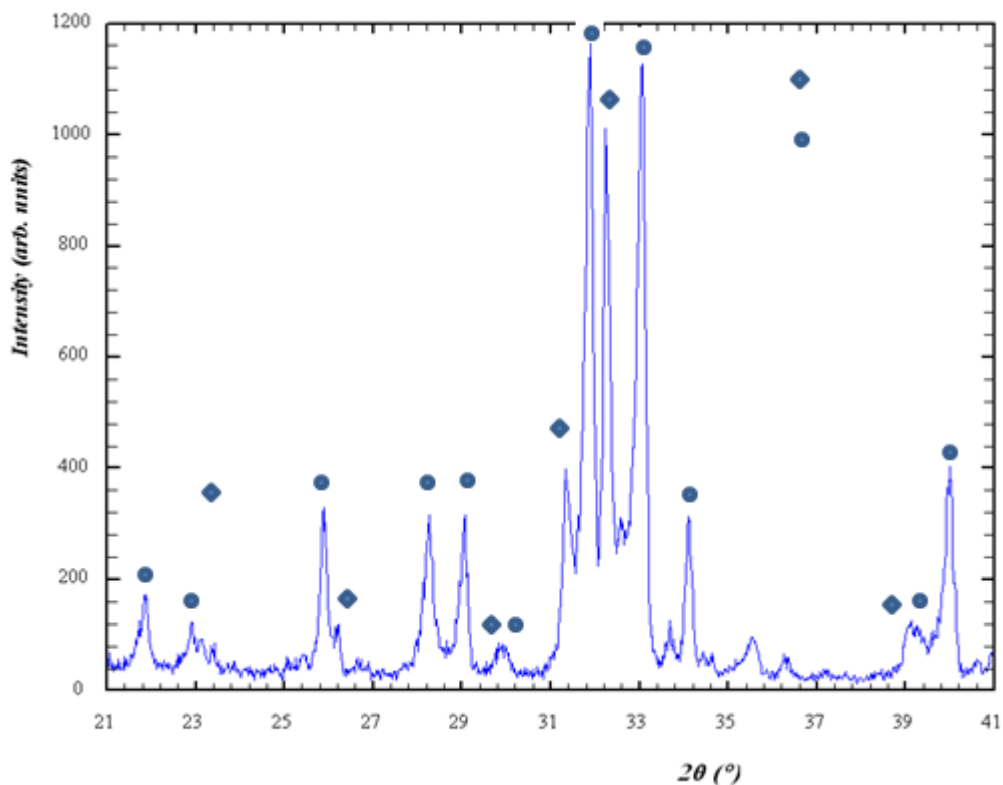


Рис 6. Рентгенограма зразка, отриманого при 700°С за тривалості синтезу 4 год. (мольні співвідношення Zn/(Ca+Zn) 0.03, P/F 3.0), ромби – ХАП, кола – ФАП.

За результатами рентгенофазового аналізу, нелегований зразок, отриманий за мольного співвідношення P/F в системі 2.4 і за температури 700 °С, був однофазним і складався з ФАП з параметрами кристалічної ґратки

$a = 9.39(1) \text{ \AA}$, $c = 6.89(1) \text{ \AA}$, $V = 530(2) \text{ \AA}^3$. Рентгенограму зразка наведено на рис. 6. Надлишок вмісту фторид-йону в системі відносно стехіометричного співвідношення $P/F = 3$ може сприяти формуванню ФАП з певним вмістом вакансій – $\text{Ca}_{(10-x/2)}(\text{PO}_4)_{(6-x/3)}\text{F}_2$.

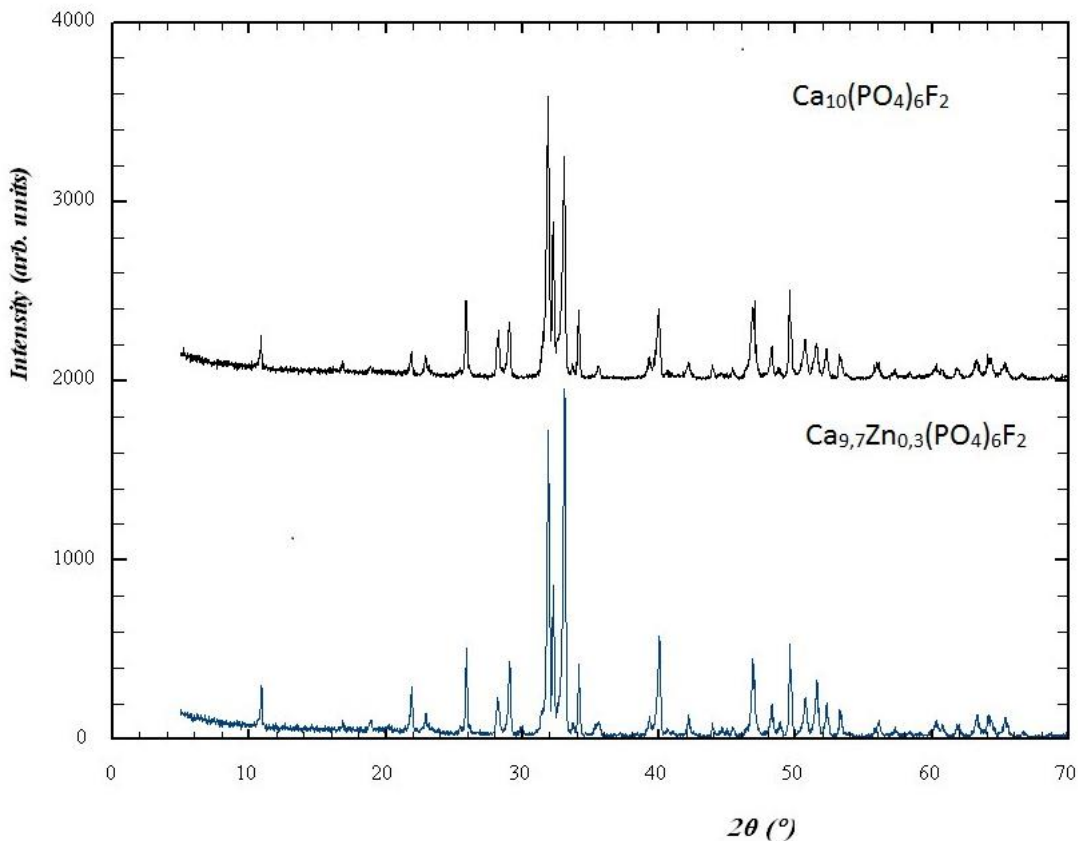


Рис. 7. Рентгенограми зразків складу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ й $\text{Ca}_{9.7}\text{Zn}_{0.3}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

Заміщення в шихті до 5% Ca на Zn (мольне співвідношення $\text{Zn}/(\text{Ca}+\text{Zn})$ 0.02, 0.03, 0.05) не спричиняло появи домішкових фаз, а за мольних співвідношень $\text{Zn}/(\text{Ca}+\text{Zn})$ 0.10 та 0.15 зразки містили незначну (до 5%) кількість оксиду цинку. Розраховані параметри кристалічної ґратки твердих розчинів $\text{Ca}_{10-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ наведено в табл. 1. Слід відмітити, що при відмиванні отриманих кристалів від сольового розплаву з використанням гарячого ($50\text{--}80^\circ\text{C}$) дистилату, відбувалася сорбція зразками води. Після висушування при 120°C зразки не повністю втрачали сорбовану воду. Збільшення вмісту цинку в сольовому розплаві не спричиняло помітного

зменшення розмірів кристалітів апатиту, яким супроводжувалося збільшення вмісту цинку при осадженні з водних розчинів.

ІЧ-спектр зразка, отриманого при 700°C за мольних співвідношень Zn/(Ca+Zn) 0.1 і P/F 3 наведено на рис. 8. Смуги поглинання при 1095 (ν_2), 1049 (ν_1), 606 (ν_4) й 566 cm^{-1} (ν_4) (ν_1 - валентне і ν_2 – асиметричне валентне коливання, ν_4 – асиметричне деформаційне) є характерними для апатиту, смуги поглинання, характерні для карбонат-йону відсутні.

Таблиця 1. Параметри кристалічної ґратки твердих розчинів $\text{Ca}_{10-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

Співвідношення Zn/(Ca+Zn)	Співвідношення P/F	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
0.02	2.4	9.38(1)	6.89(1)	526(1)
0.03	3.0	9.40(1)	6.89(1)	527(1)
0.05	2.0	9.38(1)	6.89(1)	525(1)
0.05	2.4	9.39(1)	6.89(1)	525(1)
0.1*	3.0	9.38(1)	6.90(1)	526(1)
0.15*	3.0	9.39(1)	6.89(1)	525(1)

* - наявна домішка ZnO.

За збільшення співвідношення P/F до 4/1 частину позицій однозарядних аніонів можуть займати йони O^{2-} з утворенням оксофторапатиту. Раніше методом гідротермального синтезу були отримані оксо-ГАП загального складу $\text{Ca}_{10}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_{2x}$ з максимальним значенням $x=0.26$ [75], для яких методами порошкової рентгенографії та нейтронографії було встановлено входження цинку не в позиції Ca, а у вакантні позиції. Тому було досліджено можливість утворення нестехіометричного оксофторапатиту складу $\text{Ca}_{10}\text{Zn}_{0.25}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{1.5}\text{O}_{0.5}$ кристалізацією з хлоридно-фторидних розплавів. За результатами РФА синтезований зразок складався з фази зі

структурою ФАП з незначною (менше 0.5%) домішкою ZnO. Рентгенограму зразка наведено на рис. 9.

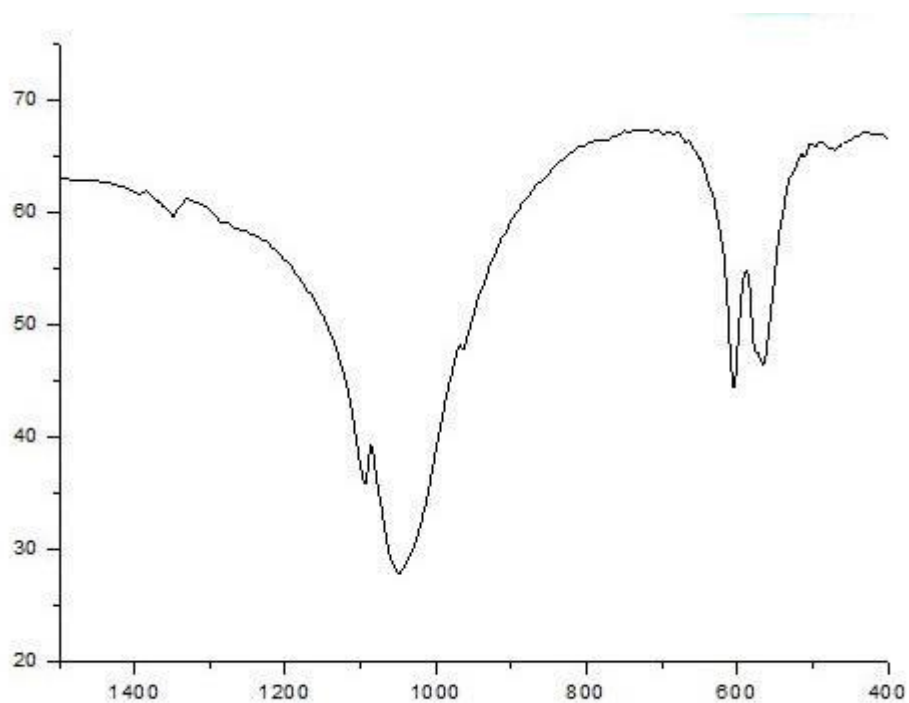


Рис.8. ІЧ-спектр ФАП $\text{Ca}_{10-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (отриманого за мольних співвідношень $\text{Zn}/(\text{Ca} + \text{Zn}) = 0.1$, $\text{P}/\text{F} = 3$)

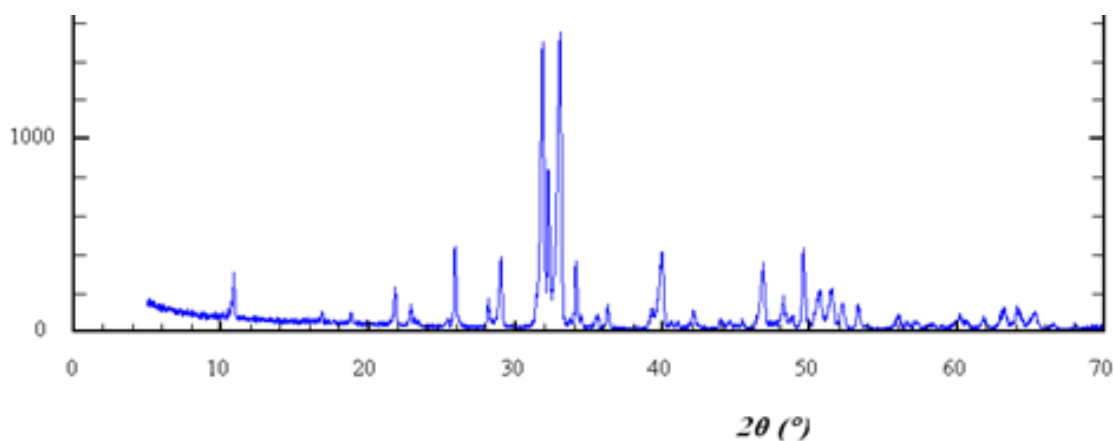


Рис. 9. Рентгенограма оксофтороапатиту $\text{Ca}_{10}\text{Zn}_{0,25}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{1,5}\text{O}_{0,5}$

3.2. Кристалізація цинк-заміщених хлорапатитів в хлоридних розплавах

Для порівняння процесів кристалоутворення апатиту в хлоридно-фторидних і в хлоридних розплавах було досліджено взаємодію $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ й CaCO_3 в системі NaCl/KCl . Відмінність між системами полягала в тому, що в хлоридній системі однозарядний аніон не вносився додатково з CaF_2 , як у хлоридно-фторидній системі, а відбувалося входження в структуру апатиту хлорид-йону з NaCl/KCl з утворенням карбонатів натрію й калію.

За даними рентгенофазового аналізу заміщення в шихті понад 5% Ca на Zn (мольне співвідношення $\text{Zn}/(\text{Ca}+\text{Zn})$ 0.10) спричиняло появу домішки оксиду цинку. За мольних співвідношень $\text{Zn}/(\text{Ca}+\text{Zn})$ 0.02, 0.03, 0.05 фазовий склад зразків відповідав ХАП. Рентгенограми зразків, отриманих при 700°C в хлоридних наведено на рис. 10. Слід відмітити, що зростання вмісту цинку до мольного співвідношення $\text{Zn}/(\text{Ca}+\text{Zn})$ 0.05 спричиняє деяке уширення піків та їх асиметрію, що свідчить про внутрішні напруги в структурі за одночасної присутності в ній крупних однозарядних аніонів хлору та йонів цинку, розміри яких суттєво менші за розміри йонів кальцію. При виділенні ZnO у вигляді окремої фази, ефекти уширення піків ХАП і їх асиметрії суттєво зменшуються через зменшення вмісту цинку в ХАП. Розраховані параметри кристалічної ґратки твердих розчинів $\text{Ca}_{10-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ наведено в табл. 2..

Таблиця 2. Параметри кристалічної ґратки твердих розчинів $\text{Ca}_{10-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$.

Співвідношення $\text{Zn}/(\text{Ca}+\text{Zn})$ в шихті	a, Å	c, Å	V, Å ³
0.03	9.64(1)	6.70(1)	539(1)
0.05	9.63 (1)	6.75(1)	542 (1)
0.1*	9.60 (1)	6.79(1)	541(1)

* - наявна домішка ZnO .

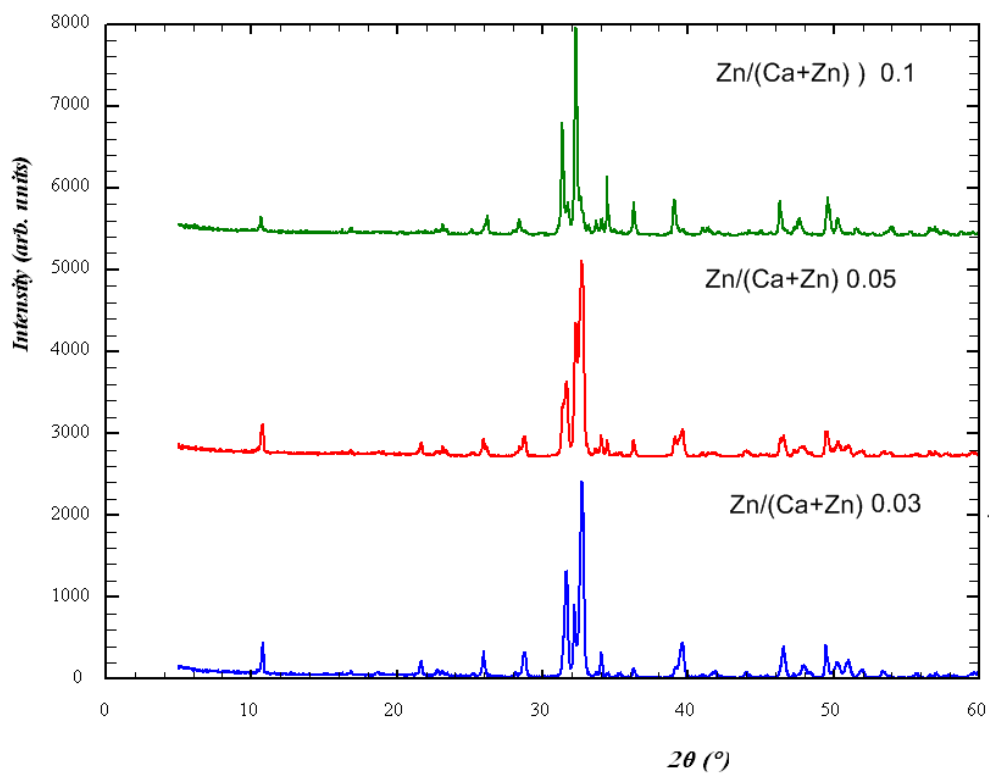


Рис 10. Рентгенограми зразків хлорапатитів, отриманих з хлоридних розплавів (наведено значення мольних співвідношень $Zn/(Ca+Zn)$)

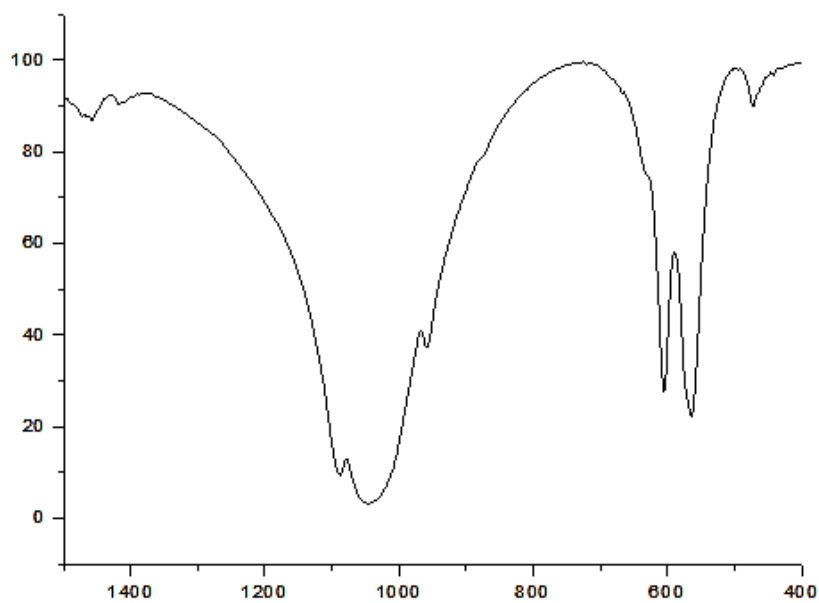


Рис.11. ІЧ-спектр ФАП $Ca_{10-x}Zn_x(PO_4)_6Cl_2$ (отриманого за мольних співвідношень $Zn/(Ca+ Zn) = 0.1$)

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що при кристалізації зі змішаного хлоридно-фторидного сольового розплаву до 5% Са в структурі ФАП може бути заміщена на Zn, за більшого вмісту оксиду цинку в системі відбувається співкристалізація ФАП і ZnO.
2. При кристалізації з хлоридного сольового розплаву однофазний (без домішки ZnO) ХАП може бути отриманий при заміщенні до 5% Са на Zn, при цьому збільшення вмісту цинку спричиняє виникнення напруг в кристалічній ґратці ХАП.
3. Проведено оптимізацію умов синтезу: температури, тривалості, мольного співвідношення PO₄³⁻/F⁻. Встановлено, що збільшення вмісту в системі F⁻ сприяє кристалізації ФАП.
4. Встановлено, що за температури 650 °C з хлоридно-фторидного розплаву на основі NaCl-KCl кристалізується ХАП з домішкою ФАП. Після внесення CaF₂ й підвищення температури до 650 і 700 °C відбувається поступове перетворення ХАП на ФАП. Таким чином, можна зробити висновок компоненти шихти спершу взаємодіють з утворенням ХАП.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРНИХ ПОСИЛАНЬ

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы / Каназава Т. – К.: Наукова думка, 1998. – 297 с.
2. Чайкина М.В. Механохимический синтез изоморфных разновидностей апатита, особенности их структуры и физико-химических свойств / М.В.Чайкина, А.В. Карлов, И.А. Хлусов, Н.Ф. Уваров, А.С. Улихин // Тезисы докл. Второй Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2007». – 2007. – 343 с.
3. Elliott J.C. Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates/ Studies in Inorganic Chemistry 18.-Amsterdam: Elsevier, 1994.- 389p.
4. Elliott J.C. Calcium Phosphate Biominerals. In Kohn M.J., Rakovan J., Hughes J.M. (eds) Phosphates: geochemical, geobiological and materials importance. Series: Reviews in mineralogy and geochemistry, volume 48. - Mineralogical Society of America, Washington, DC, 2002.- P. 427–454.
5. Kay I. Crystal structure of hydroxyapatite / I.Kay, R. A. Young, A. S. Posner // Nature. – 1964. – Vol.204. – P.1050–1052.
6. Elliott J. C. Apatite Structures /J. C. Elliott, R. M. Wilson, S. E. P. Dowker // Dental Biophysics. Medical Science Bldg: JCPDS-International Centre for Diffraction Data. – 2002. – Advances in X-ray Analysis. – Vol.45. – P.172–181.
7. Elliott J. C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates / Elliott J. C. // Studies in inorganic chemistry. – Amsterdam: Elsevier, 1994. – P.148–154.
8. Miyaji F., Kono Y., Suyama Y. Formation and structure of zinc-substituted calcium hydroxyapatite //Materials Research Bulletin. – 2005. – Vol. 40. – №. 2. – P. 209-220.
9. Hughes J.M. and Rakovan J. The Crystal Structure of Apatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$. In Kohn M.J., Rakovan J., Hughes J.M. (eds)

- Phosphates: geochemical, geobiological and materials importance. Series: Reviews in mineralogy and geochemistry, volume 48. - Mineralogical Society of America, Washington, DC, 2002.- P. 1–12.
10. Elliott J. C. Monoclinic hydroxyapatite / J. C. Elliot, P. E. Mackie, R. A. Young // Science. – 1973. – Vol.180. – P.1055–1057.
 11. Ivanova T.I., Frank-Kamenetskaya O.V., Kol'tsov A.B. et al. Crystal Structure of Calcium-Deficient Carbonated Hydroxyapatite. Thermal Decomposition // J. Solid State Chem.- 2001.- V. 160.- P. 340-349.
 12. Webster T.J., Massa-Schlueter E.A., Smith J.L., Slamovich E.B. Osteoblast response to hydroxyapatite doped with divalent and trivalent cations // Biomaterials. – 2004. – Vol. 25. – №. 11. – P. 2111-2121.
 13. Dickens B. The crystal structure of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ / B. Dickens, W. E. Brown // Acta Crystal. – 1972. – Vol.28, №3. – P.3056–3065.
 14. Boyer L. Synthèse et caractérisation d'apatites phospho-silicatées aux terres rares: application au nucléaire / L. Boyer. – Thèse de Doctorat d'Etat. – 1998. – № d'ordre 1435.
 15. Sudarsanan K. Comparison of synthetic and mineral fluorapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, in crystallographic detail / K. Sudarsanan, P. E. Mackie, R. A. Young. – Mathematic Research Bulletin. – 1972. – Vol.7. – P.1331–1338.
 16. Barinov S. M. Solid solution formation at the sintering of hydroxyapatite-fluorapatite ceramics / S. M. Barinov, L. I. Shvorneva, D. Ferro, I.V. Fadeeva, S.V. Tumanov // Scientific Technical Advanced Materials. – 2004. – Vol.5, №5, 6. – P.537–541.
 17. Grisafe D. A. [Pentavalent ion substitutions in the apatite structure. Part A. Crystal chemistry](#) / D. A. Grisafe, F. A. Hummel // J. Solid State Chem. – 1970. – Vol.2. – P.160–166.
 18. Rey C. Fourier transform infrared spectroscopy study of the carbonate ions in bone minerals during aging / C. Rey, V. Renugopalakrishnan, B. Collins, J. Glimcher // Calcif. Tissue Int. – 1991. – Vol. 49. – P. 251–258.

19. Driessen F. C. M. The minerals in bone, dentin and tooth enamel / F. C. M. Driessen // Bull. Soc. Chem. Belg. – 1980. – Vol. 89. – P.663–664.
20. Porter A. Effect of carbonate substitution on the ultrastructural characteristics of hydroxyapatite implants/ A. Porter, N. Patel, R. Brooks, W. Bonfield // J. Mater. Sci: Mater. in Medicine. – 2005. – Vol.16. – P. 899–907.
21. Lafon J. [Thermal decomposition of carbonated calcium phosphate apatites/](#) J. Lafon, E. Champion, D. Bernache-Assoliant, [R. Gibert](#), [A. Danna](#)// J. Thermal Anal. Calometry. – 2003. – Vol.72, №3. – P.1127–1134.
22. Gibson I. Novel synthesis and characterisation of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite/ I. Gibson, W. Bonfield // Journ. Biomed. Mater. Res. – 2002. – Vol.59. – P.697–708.
23. Physics of Apatite/ Academy of sciences of the USSR – Siberian branch/– 1975. – Vol.50. – P. 63-111.
24. Bertoni E, Bigi A, Cojazzi G, Gandolfi M, Panzavolta S, Roveri N. Nanocrystals of magnesium and fluoride substituted hydroxyapatite. // J Inorg Biochem. – 1998. – Vol. 72. – P. 29–35.
25. Roche KJ, Stanton KT Measurement of fluoride substitution in precipitated fluorhydroxyapatite nanoparticles. // J Fluor Chem — 2014. – Vol. 161. — P. 102 —104.
26. Chen Y, Miao X Thermal and chemical stability of fluorohydroxyapatite ceramics with different fluorine contents. // Biomaterials — 2005. — Vol.26. — P. 1205–1210.
27. Qu, H.; Wei, M. Synthesis and characterization of fluorine-containing hydroxyapatite by a pH-cycling method. // Journal of Materials Science: Materials in Medicine — 2005. — Vol.16.2. — P.129-133.
28. Rodriguez-Lorenzo LM, Hart JN, Gross KA Influence of fluorine in the synthesis of apatites. Synthesis of solid solutions of hydroxy-fluorapatite.// Biomaterials — 2003. — Vol.24. — P. 3777–3785

29. Manjubala I, Sivakumar M, Najma Nikkath S Synthesis and characterisation of hydroxy/fluoroapatite solid solution. // Mater Sci — 2001. — Vol. 36. — P.5481–5486
30. Wei M, Evans JH, Bostrom T, Grondahl L Synthesis and characterization of hydroxyapatite, fluoride-substituted hydroxyapatite and fluorapatite. // J Mater Sci Mater Med— 2003. — Vol. 14(4). — P. 311–320
31. Aoki H. Science and medical applications of hydroxyapatite / H. Aoki // Japanese Association of Apatite Science. – 1991. – P. 179–192.
32. Suchanek W. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants / W. Suchanek, M. Yoshimura. J. Mater. Res. – 1998. – Vol. 13. – P. 94–117.
33. Струтинська Н.Ю. Синтез та термічні перетворення складнозаміщених карбонатвмісних гідроксоапатитів / Н. Ю. Струтинська, І. В. Затовський, М. С. Слободяник, А. І. Малишенко, Б. Г. Місчанчук, О. А. Бєда // *ДАН України*. – 2014. – №2. – С. 124–128.
34. Elliott J.C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates / J. C. Elliott // Amsterdam: Elsevier. Studies in inorganic chemistry. – 1994. – Vol. 18.
35. Suchanek W. Biocompatible whiskers with controlled morphology and stoichiometry / Suchanek W., Suda H., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. // J. Mater. Res. – 1995. – Vol. 10. – P. 521–529.
36. Deb S. Synthesis and characterization of biocompatible hydroxyapatite coated ferrite / S. Deb, J. Giri, S. Dasgupta, D. Datta, D. Bahadur // Bull. Mater. Sci. – 2003. – Vol. 26, №7. – P. 655–660.
37. Thamaraiselvi T. V. Synthesis of Hydroxyapatite that Mimic Bone Minerology / T. V. Thamaraiselvi, K. Prabaaran, S. Rajeswari // Trends Biomater. Artif. Organs. – 2006. – Vol. 19, №2. – P. 81–83.
38. Main R. K. A Modified Calcium Phosphate for Column Chromatography of Polynucleotides and Proteins / R. K. Main, M J. Wilkins, L. J. Cole // Journ. Amer. Chem. Soc. – 1959. – Vol. 24, №81. – P. 6490–6495.

39. Doremus R. H. Review: Bioceramics / R. H. Doremus // J. Mater. Science. – 1992. – Vol. 27. – P. 285–297.
40. Ternane R. Synthesis and characterization of new oxyborapatite. Investigation of the ternary system $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ / R. Ternane, M. Th. Cohen-Adad, G. Boulon, P. Florian, D. Massiot, M. Trabelsi-Ayedi, N. Kbir-Arighib. // Solid State Ionics. – 2003. – Vol. 160. – P. 183–195.
41. Lantelme F, Groult H. Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications. Newnes, – 2013. – ISBN: 978-0124017221.
42. Bengisu M. Engineering Ceramics. Engineering Materials Springer Science & Business – 2013. – ISBN: 978-3662043509
43. Tas / Molten Salt Synthesis of Calcium Hydroxyapatite Whiskers // Journal of the American Ceramic Society – 2001. – P.84
44. Xiao Wen, Can He, Bogang Wu, Ximing Huang, Zhaohui Huang, Zhaoyu Yin, Yangai Liu, Minghao Fang, Xiaowen Wu, Xin Min / Molten salt synthesis, growth mechanism, and photoluminescence of rod chlorapatite microcrystallites // CrystEngComm – 2019. – P.21
45. N. Weissmueller H. A. Schiffter, A. J. Pollard, A. Cuneyt Tas / Molten salt synthesis of potassium-containing hydroxyapatite microparticles used as protein substrate // Materials Letters – 2014.
46. Katashev A, Dekhtyar Y, Spigulis J. 14th Nordic-Baltic Conference on Biomedical Engineering and Medical Physics: NBC 2008. 16–20 June 2008. Riga, Latvia. IFMBE Proceedings - Volume 20. // Springer Science & Business Media – 2008.
47. Ok. Livitska, N. Strutynska, Ol. Livitska, N. Slobodyanik / The alternative approach to the preparation of complex calcium phosphates and their characterization // Functional materials – 24 – 3 – 2017.
48. Тарасенко С.О. Синтез у сольових розтопах та властивості апатитів складу $(\text{M}, \text{M}')_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, ($\text{M} - \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$; $\text{M}' - \text{Eu}, \text{Cu}$; $\text{X} - \text{OH}, \text{F}$) / С.О Тарасенко // Автореф. дис. канд. хім. наук: Одесса. – 2010.–20 с.

49. В.Ф. Зинченко, С.А. Тарасенко, А.В. Нечипоренко, И.Р. Магунов, Е.О. Витюкова / Структурные особенности кальциевых апатитов, синтезированных в солевых расплавах // Укр. хим. журн. – 2009. – Т. 75, № 8 – с.100-104.
50. Bianco A, Cacciotti I, Lombardi M, Montanaro L, Bemporad E, Sebastiani M F-substituted hydroxyapatite nanopowders: thermal stability, sintering behaviour and mechanical properties. // *Ceram Int* – 2010. – Vol.36(1) – P. 313–322.
51. Jha LJ, Best SM, Knowles JC, Rehman I, Santos JD, Bonfield W () Preparation and characterization of fluoride-substituted apatites. // *J Mater Sci Mater Med* – 1997. – Vol.8(4) – P.185–191.
52. Tredwin CJ, Young AM, Georgiou G, Shin SH, Kim HW, Knowles JC Hydroxyapatite, fluor-hydroxyapatite and fluorapatite produced via the sol–gel method. Optimisation, characterisation and rheology. // *Dent Mater* – 2013. – Vol.29. – P.166–173.
53. Cavalli M, Gnappi G, Montenero A, Bersani D, Lottici PP, Kaciulis S, Mattogno G, Fini M Hydroxy- and fluorapatite films on Ti alloy substrates: sol–gel preparation and characterization. // *J Mater Sci* – 2001. – Vol.36(13). – P.3253–3260.
54. Rodriguez-Lorenzo LM, Gross KA Encapsulation of apatite particles for improvement in bone regeneration. // *J Mater Sci Mater Med* – 2003. – Vol.14. – P. 939–943.
55. Kurmaev EZ, Matsuya S, Shin S, Watanabe M, Eguchi R, Ishiwata Y, Takeuchi T, Iwami M () Observation of fluorapatite formation under hydrolysis of tetracalcium phosphate in the presence of KF by means of soft X-ray emission and adsorption spectroscopy. // *J Mater Sci Mater Med* – 2002 – Vol.13. – P. 33–36.
56. Cox SC, Jamshidi P, Grover LM, Mallick KK Preparation and characterisation of nanophase Sr, Mg, and Zn substituted hydroxyapatite

- by aqueous precipitation. // *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* – 2014. – Vol.35. – P. 106–114.
- 57.Sogo Y, Sakurai T, Onuma K, Ito A The most appropriate (Ca + Zn)/P molar ratio to minimize the zinc content of ZnTCP/HAP ceramic used in the promotion of bone formation. // *J Biomed Mater Res* – 2002. – Vol.62(3). – P. 457–463.
- 58.Ito A, Ojima K, Naito H, Ichinose N, Tateishi T Preparation, solubility, and cytocompatibility of zinc-releasing calcium phosphate ceramics. // *J Biomed Mater Res* – 2000. – Vol.50. – P.178–183.
- 59.Ito A, Kawamura H, Otsuka M, Ikeuchi M, Ohgushi H, Ishikawa K, Onuma K, Kanzaki N, Sogo Y, Ichinose N Zinc-releasing calcium phosphate for stimulating bone formation. // *Mater Sci Eng C* –2002. – Vol.22. – P.21–25.
- 60.Tang YZ, Chappell HF, Dove MT, Reeder RJ, Lee YJ Zinc incorporation into hydroxylapatite. // *Biomaterials* – 2009. – Vol.30. – P. 2864–2872.
- 61.Fujii E, Ohkubo M, Tsuru K, Hayakawa S, Osaka A, Kawabata K, Bonhomme C, Babonneau F Selective protein adsorption property and characterization of nano-crystalline zincontaining hydroxyapatite. // *Acta Biomater* – 2006. – Vol.2. – P. 69–74.
- 62.Miyaji F, Kono Y, Suyama Y Formation and structure of zinc-substituted calcium hydroxyapatite. // *Mater Res Bull.* – 2005. – Vol.40. – P. 209–220.
- 63.Bigi A, Foresti E, Gandolfi M, Gazzano M, Roveri N Inhibiting effect of zinc on hydroxylapatite crystallization. // *J Inorg Biochem* – 1995. – Vol.58. – P. 49–58.
- 64.Ergun C, Webster TJ, Bizios R, Doremus RH Hydroxylapatite with substituted magnesium, zinc, cadmium, and yttrium. I. Structure and microstructure. // *J Biomed Mater Res* – 2002. – Vol.59(2). – P.305–311.
- 65.Webster TJ, Massa-Schlueter EA, Smith JL, Slamovich EB Osteoblast response to hydroxyapatite doped with divalent and trivalent cations. // *Biomaterials* – 2004. – Vol.25. – P. 2111–2121.

66. Kaneda K. Development of concerto metal catalysts using apatite compounds for green organic syntheses / K. Kaneda, T. Mizugaki // *J. Energy Environ. Sci.* – 2009. – Vol. 2. – P. 655–673.
67. Sogo Y, Ito A, Fukasawa K, Sakurai T, Ichinose N Zinc containing hydroxyapatite ceramics to promote osteoblastic cell activity. // *Mater Sci Technol* – 2004. – Vol.20(9). – P.1079–1083.
68. Sugiyama S. Calcium–Lead Hydroxyapatites: Thermal and Structural Properties and the Oxidation of Methane / S. Sugiyama, T. Minami, T. Moriga, H. Hayashi, J. B. Moffat. // *J. of Solid State Chem.* – 1998. – Vol. 135. – P. 86–95.
69. Kumar GS, Thamizhavel A, Yokogawa Y, Kalkura SN, Giriya EK Synthesis, characterization and in vitro studies of zinc and carbonate co-substituted nano-hydroxyapatite for biomedical applications. // *Mater Chem Phys* – 2012. – Vol.134. – P.1127–1135.
70. Hayakawa S, Ando K, Tsuru K, Osaka A, Fujii E, Kawabata K, Bonhomme C, Babonneau F (2007) Structural characterization and protein adsorption property of hydroxyapatite particles modified with zinc ions. // *J Am Ceram Soc* – 2007. – Vol.90(2). – P.565–569.
71. Li M, Xiao X, Liu R, Chen C, Huang L Structural characterization of zinc substituted hydroxyapatite prepared by hydrothermal method. // *J Mater Sci Mater Med* – 2008. – Vol.19. – P.797–803.
72. Chung RJ, Hsieh MF, Huang CW, Perng LH, Wen HW, Chin TS Antimicrobial effects and human gingival biocompatibility of hydroxyapatite sol–gel coatings. // *J Biomed Mater Res B* – 2006. – Vol.76B. – P.169–178.
73. Velard F, Laurent-Maquin D, Braux J, Guillaume C, Bouthors S, Jallot E, Nedelec JM, Belaouaj A, Laquerriere P The effect of zinc on hydroxyapatite-mediated activation of human polymorphonuclear neutrophils and bone implant-associated acute inflammation. // *Biomaterials* – 2010. – Vol.31(8). – P.2001–2009.

74. Grandjean-Laquerrier A, Laquerriere P, Jallot E, Nedelec JM, Guenounou M, Laurent-Maquin D, Phillips TM Influence of the zinc concentration of sol-gel derived zinc substituted hydroxyapatite on cytokine production by human monocytes in vitro. // *Biomaterials* – 2006. – Vol.27(17). – P.3195–3200.
75. Gomes S., Nedelec J.M., Jallot E., Sheptyakov D., & Renaudin G. Unexpected mechanism of Zn²⁺ insertion in calcium phosphate bioceramics // *Chemistry of Materials*. – 2011. – Vol. 23. – №. 12. – P. 3072-3085.
76. Эвенчик Н.В., Бродский А.А. Технология фосфорных и комплексных удобрений // - Москва: Химия, 1987. – 464 с.
77. Кононов А.В., Стерлин В.Н., Евдокимова Л.И. Основы технологии комплексных удобрений // Москва: Химия, 1988. – 320 с.156
78. Gilkes R.J. An insoluble copper phosphate in copper superphosphate // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 1977. – Vol. 25. – №. 3. – P. 667-670.
79. Jackson L.L., Baedeker P.A., Fries T.L., Lamothe P.J. Geological and inorganic materials // *Analytical Chemistry*. – 1995. – Vol. 67. – №. 12. – P. 71-85.
80. Manly M.L.F., Levy S.R. Adsorption Studies on Enamel, Dentine and Bone // *Journal of the American Chemical Society*. – 1939. – Vol. 61. – №. 10. – P. 2588-2590.
81. Dry M.E., Beebe R.A. Adsorption Studies on Bone Mineral and Synthetic Hydroxy Apatite // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1960. – Vol. 64. – №. 9. – P. 1300-1304.
82. Holmes J.M., Davies D.H., Meath W.J., Beebe R.A. Gas Adsorption and Surface Structure of Bone Mineral // *Biochemistry*. – 1964. – Vol. 3. – №. 12. – P. 2019-2024.

83. Xu Y., Schwartz F.W., Traina S.J. Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on hydroxyapatite surfaces // *Environmental science & technology*. – 1994. – Vol. 28. – №. 8. – P. 1472-1480.
84. Srinivasan M., Ferraris C., White T. Cadmium and lead ion capture with three dimensionally ordered macroporous hydroxyapatite // *Environmental science & technology*. – 2006. – Vol. 40. – №. 22. – P. 7054-7059.
85. Yang H., Masse S., Zhang H., Hélyary C., Li L., Coradin T. Surface reactivity of hydroxyapatite nanocoatings deposited on iron oxide magnetic spheres toward toxic metals // *Journal of colloid and interface science*. – 2014. – Vol. 417. – P. 1-8.
86. Piccirillo C., Pereira S.I.A., Marques A.P., Pullar R.C., Tobaldi D.M., Pintado M.E., Castro P.M. Bacteria immobilisation on hydroxyapatite surface for heavy metals removal // *Journal of environmental management*. – 2013. – Vol. 121. – P. 87-95.
87. Peld M., Tõnsuaadu K., Bender V. Sorption and desorption of Cd^{2+} and Zn^{2+} ions in apatiteaqueous systems // *Environmental science & technology*. – 2004. – Vol. 38. – №. 21. – P. 5626- 5631.
88. Prasad M., Saxena S. Sorption mechanism of some divalent metal ions onto low-cost mineral adsorbent // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2004. – Vol. 43. – №. 6. – P. 1512- 1522.
89. Prasad M., Saxena S. Sorption mechanism of some divalent metal ions onto low-cost mineral adsorbent // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2004. – Vol. 43. – №. 6. – P. 1512-1522.
90. Saxena S., Prasad M., D'Souza S.F. Radionuclide sorption onto low-cost mineral adsorbent // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2006. – Vol. 45. – №. 26. – P. 9122-9128.
91. Arey J.S., Seaman J.C., Bertsch P.M. Immobilization of uranium in contaminated sediments by hydroxyapatite addition // *Environmental science & technology*. – 1999. – Vol. 33. – №. 2. – P. 337-342.

- 92.R. Freitag, F. Hilbrig Isolation and purification of recombinant proteins, antibodies and plasmid DNA with hydroxyapatite chromatography *Biotechnol.* – 2012. – Vol.7. – P.90–102.
- 93.Sandström D.E., Jarlbring M., Antzutkin O.N., Forsling W. A spectroscopic study of calcium surface sites and adsorbed iron species at aqueous fluorapatite by means of ¹H and ³¹P MAS NMR // *Langmuir.* – 2006. – Vol. 22. – №. 26. – P. 11060-11064.
- 94.Liu G., Talley J.W., Na C., Larson S.L., Wolfe L.G. Copper doping improves hydroxyapatite sorption for arsenate in simulated groundwaters // *Environmental science & technology.* – 2010. – Vol. 44. – №. 4. – P. 1366-1372.
- 95.Rezaee A., Rangkooy H., Jonidi-Jafari A., Khavanin A. Surface modification of bone char for removal of formaldehyde from air // *Applied Surface Science.* – 2013. – Vol. 286. – P. 235-239.
- 96.Rezaee A., Rangkooy H., Jonidi-Jafari A., Khavanin A. Surface modification of bone char for removal of formaldehyde from air // *Applied Surface Science.* – 2013. – Vol. 286. – P. 235-239.
- 97.Ardanova L.I., Get'man E.I., Loboda S.N., Prisedsky V.V., Tkachenko T.V., Marchenko V.I., Antonovich V.P., Chivireva N.A, Chebishev K.A., Lyashenko A.S. Isomorphous substitutions of rare earth elements for calcium in synthetic hydroxyapatites // *Inorganic chemistry.* – 2010. – Vol.49. – №. 22. – P. 10687-10693.
- 98.Yamaguchi M, Yamaguchi R Action of zinc on bone metabolism in rats – increases in alkaline-phosphatase activity and DNA content. // *Biochem Pharmacol* – 1996. – Vol.35(5). – P.773–777.
- 99.Barrea RA, Pérez CA, Ramos AY, Sánchez HJ, Grenón M (2003) Distribution and incorporation of zinc in biological calcium phosphates. // *X-Ray Spectrom* – 2003. – Vol.32. – P.387–395.

100. Moonga BS, Dempster DW Zinc is a potent inhibitor of osteoclastic bone-resorption in vitro. // J Bone Miner Res –1995. – Vol.10. – P.453–457.
101. Ren F, Xin R, Ge X, Leng Y Characterization and structural analysis of zinc substituted hydroxyapatites. // Acta Biomater – 2009. – Vol.5. – P.3141–3149.
102. Bazin, D.; Carpentier, X.; Brocheriou, I.; Dorfmueller, P.; Aubert, S.; Chappard, C. // Biochimie – 2009. – Vol.91(10). – P.1294–1300.
103. [Maya Ibrahim](#) [Madona Labaki](#) [Jean-Marc Giraudon](#) [Jean-François Lamonier](#) Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: // [Journal of Hazardous Materials](#) – 2020. – [Vol.383](#), 5 – P.121-139.
104. Tsui Y.C. Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates. 1. Mechanical properties and residual stress levels / Y.C. Tsui, C. Doyle, T.W. Clyne // Biomaterials. – 1998. – Vol. 19. – P. 2015–2029.
105. Habibovic P. Biomimetic Hydroxyapatite Coating on Metal Implants / P. Habibovic, F. Barrere, C. A. van Blitterswijk, K. de Groot, P. Layrolle // J. Am. Ceramic Soc. – 2002. – Vol. 85. – P. 517–522.
106. Sun L. Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: a review / L. Sun, C. C. Berndt, K. A. Gross, A. Kucuk // J. Biomed Mater Res. – 2001. – Vol. 58. – P. 570–592.
107. Гаража С.Н. Использование гидроксилapatит содержащих препаратов для повышения резистентности препарированных зубов. / Гаража С.Н., Воложин А.И. //Актуальные проблемы стоматологии. – 2002. – С.74-77.
108. Крамар С.В. // Экспериментальное обоснование применения фторгидроксиapatита для повышения резистентности твердых тканей зубов после препарирования / Крамар С.В., А.И. Воложин,

Лебедеико И.Ю. Стоматологический форум. – 2005. – № 3. – С 27-31.