Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

На правах рукописи

cho

Буланов Евгений Николаевич

Апатиты как химическая основа современных материалов: синтез, строение, свойства

1.4.1. – Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

Научный консультант: Князев Александр Владимирович, д.х.н., профессор

Нижний Новгород - 2024

Оглавление

Введение	6
Глава 1. Апатиты: синтез, строение и перспективные области применения	
(литературный обзор)	15
1.1 Апатиты как природные объекты	1 /
1.2 Синтетические аналоги природных апатитов: основные способы получен	ИЯ 21
1.2 V puote unit of a transformation 0 and the transformation	21
	23
1.4 Химическое многоооразие апатитов как следствие высокой изоморфной ёмкости структурного типа	34
1.4.1 Замещения в позиции L	35
1.4.1.1 Однозарядные анионы	35
1.4.1.2 Вакансия и кластеры вакансий	36
1.4.1.3 Двухзарядные анионы	36
1.4.1.4 Нейтральные молекулы	37
1.4.2 Замещения в позиции М	37
1.4.2.1 Двухзарядные катионы	38
1.4.2.2 Однозарядные катионы	39
1.4.2.3 Трёхзарядные катионы	39
1.4.2.4 Четырёхзарядные катионы	40
1.4.3 Замещения групп TO ₄	40
1.4.3.1 Трёхзарядные анионные группы	41
1.4.3.2 Двухзарядные анионные группы	41
1.4.3.3 Четырёхзарядные анионные группы	42
1.4.3.4 Пятизарядные анионные группы	43
1.5 Области применения материалов на основе апатитов	45
1.5.1 Захоронение радиоактивных отходов	46
1.5.2 Катализ	47
1.5.3 Электролиты топливных элементов	47
1.5.4 Проницаемые реакционные барьеры	48
1.5.5 Биоматериалы	49
1.5.5.1 Ортопедические материалы	49
1.5.5.2 Стоматологические материалы	50

1.5.5.3 Системы доставки лекарств	
1.5.5.4 Лечение рака	51
1.6 Получение и исследование апатитов: перспективные направления	51
Глава 2. Экспериментальные подходы и методы исследования 2.1 Физико-химические методы исследования	54 54
2.1.1 Элементный анализ	54
2.1.2 Фазовый и структурный анализ	54
2.1.3 Термические исследования	
2.1.4 Микроскопические исследования	57
2.1.5 Получение и исследование механических свойств керамических образцов	
2.1.6 Исследование фазовой устойчивости	59
2.2 Медико-биологические методы исследования	60
2.2.1 Комплексная методика изучения воздействия материала на функциональные характеристики клеток человека в системе <i>in vitro</i>	61
2.2.1.1 Методика получения первичной культуры дермальных фиброб человека	бластов 62
2.2.1.2 Методика определения фибронектина	64
2.2.1.3 Методика определения интерлейкина-6 (ИЛ-6)	65
2.2.2 Метод прямого контакта	66
2.2.3 Стандартный МТТ-тест	68
2.2.4 Исследование антибактериальной активности	70
Глава 3. Синтез объектов исследования 3.1 Синтез индивидуальных соединений	
3.1.1 Ортофосфаты и ортованадаты	74
3.1.1.1 Синтез галогенид фосфатов и ванадатов двухзарядных катионо Cl, Br)	ов (L = F, 74
3.1.1.2 Синтез иодид фосфатов и ванадатов двухзарядных катионов	76
3.1.1.3 Синтез гидроксиапатита кальция (ГАП) Са ₁₀ (РО ₄) ₆ (OH) ₂	77
3.1.2 Хроматы (V) и гипоманганаты	
3.2 Синтез твёрдых растворов	
3.2.1 Объекты с двойным изоморфизмом	

3.2.1.1 Системы с изовалентным и гетеровалентным изоморфизмом в позиции	1
M	3
3.2.1.1.1 Силикаты	\$3
3.2.1.1.2 Фосфаты	;9
3.2.1.1.3 Сульфаты9	2
3.2.1.2 Системы с изовалентным и гетеровалентным изоморфизмом в позиции Т	1 93
3.2.1.2.1 Изоморфизм Р-V9)3
3.2.1.2.2 «Безгалогенные» апатиты9)5
3.2.1.3 Системы с изоморфизмом в позиции L9	96
3.2.2 Объекты с тройным изоморфизмом9	96
Глава 4. Исследование кристаллической структуры апатитов)0)1
4.2. Изоморфные замещения в кристаллической структуре апатитов11	2
4.3. Изодиморфизм и морфотропия в апатитах14	17
4.4. Анализ кристаллической структуры индивидуальных соединений со структурой апатита16	53
Глава 5. Исследование теплового расширения апатитов	59 70
······································	0
5.2 Тепловое расширение твёрдых растворов со структурой апатита с изоморфизмом в позиции М17	7
5.2.1 Силикаты17	7
5.2.2 Фосфаты 18	\$2
5.2.3 Сульфаты	37
5.3 Тепловое расширение твёрдых растворов со структурой апатита с изоморфизмом в позиции Т19)1
5.3.1 Изовалентный изоморфизм Р-V 19)1
5.3.2 Гетеровалентный изоморфизм в положении Т для Pb-апатитов 19)2
5.4 Тепловое расширение твёрдых растворов со структурой апатита с замещением в позиции I. 19)6
5 5 Общий итог анациза теплового расширения апатитов 10	98
Глара 6. Термолицамицеские исследорация 20	1/1
тлава 0. термодинамические исследования20	'+

6.1 Изучение температурных зависимостей изобарной теплоёмкости некоторых апатитов
6.2 Термодинамическое моделирование процесса внедрения стронция в гидроксиапатит костной ткани
Глава 7. Медико-биологические исследования
7.2 Материалы на основе гидроксиапатита
7.2.1 Изготовление керамики на основе синтезированного гидроксиапатита 236
7.2.1.2 Получение керамики из гидроксиапатита методом искрового плазменного спекания
7.2.1.2 Получение керамики из гидроксиапатита и оксида циркония
7.2.2 Изучение органо-неорганических материалов на основе синтезированного гидроксиапатита
7.2.2.1 Исследование взаимного влияния гидроксиапатита и хитозана при синтезе гибридных материалов
7.2.2.2 Исследование процесса осаждения гидроксиапатита на рыбном коллагене <i>in vitro</i>
7.3 Исследование цитотоксичности Ca ₁₀ (P _{0,9} Mn _{0,1} O ₄) ₆ O и Ca ₁₀ (P _{0,8} Cr _{0,2} O ₄) ₆ O 255
7.4 Исследование биологической реакции клеток на Ca ₈ Bi ₂ (PO ₄) ₆ O ₂ 259
7.5 Исследование цитотоксичности апатитов состава Ca _{10-2x} Bi _x Na _x (PO ₄) ₆ F ₂ (x = 1, 2, 3, 4)
7.6 Исследование цитотоксичности апатитов состава Ca ₈ BiNa(PO ₄) ₆ O и Ca ₈ BiNa(PO ₄) _{5,5} (VO ₄) _{0,5} O
7.7 Исследование антибактериальной активности
Выводы
Список сокращений и условных обозначений
Приложение 1
Приложение 3
Приложение 4
Приложение 5

Введение

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Апатиты прежде всего известны как минералы, первые образцы которых были обнаружены немецким геологом Вернером в 18 веке.

Исторически первой областью применения апатитов стало производство суперфосфата. Традиционное использование апатитов в качестве сырья остаётся крупнейшей областью их применения с точки зрения объёма и инвестиций. Однако за последние три десятилетия появился ряд принципиально новых технологий на основе апатитных материалов, а именно это керамические матрицы для захоронения радиоактивных отходов, катализаторы органического синтеза, электролиты топливных элементов, проницаемые реакционные барьеры, люминесцентные и, конечно, биоматериалы. Причём в последнем случае спектр возможных форм очень широк: это материалы и для ортопедии, и стоматологии, системы доставки лекарств и даже средства против рака.

В виду вышесказанного становится очевидным, что апатиты являются достаточно хорошо изученными веществами. Однако, исходя из областей, где материалы на основе апатитов, могут быть успешно применены (и применяются), можно наметить некоторые направления исследований, наиболее перспективные с точки зрения практической значимости, хотя порой и существующие в зачаточном состоянии.

В первую очередь речь идёт о **разработке и дальнейшей оптимизации** существующих подходов к получению апатитов. Снижение себестоимости за счёт использования более доступных реактивов, понижения температуры и сокращения времени синтеза является непреходящей ценностью для технологов. В то же время необходимость получения продукта определённого класса чистоты, фазового состава или специфической морфологии, а, следовательно, обладающего определённым комплексом свойств, также будет постоянным драйвером развития данного направления. Далее следует отметить необходимость углубления представлений о кристаллической структуре апатита с точки зрения её устойчивости. В частности, в литературе не встречаются данные о морфотропных превращениях в апатитах и их изодиморфизме. При этом прогнозируемость поведения материала в условиях изменения химического состава под действием факторов внешней среды является принципиально важной, особенно при возможности резкого изменения кристаллической структуры.

Кроме того, ранее проведённые работы по исследованию синтетических и природных фаз однозначно свидетельствуют о потенциально широкой вариативности симметрии апатитов, а, следовательно, наличии полиморфных превращений.

Применение метода *in situ* терморентгенографии позволило выйти на **технологически важные параметры материалов**, а именно коэффициенты теплового расширения. До работ, представленных в данной диссертации, такого рода исследования носили фрагментарный характер. Изучение температурных зависимостей параметров элементарной ячейки для апатитов в широком диапазоне температур оказывается также важным с точки зрения характеризации термических деформаций структуры, приводящим к её перестройке вплоть до изменения структурного типа.

Термодинамические исследования *а priori* являются наиболее сложно осуществимыми вне зависимости от специфики объектов исследования. Среди публикаций, посвящённых апатитам в этом контексте, можно найти лишь ограниченный ряд достаточно старых работ по измерению изобарной теплоёмкости ряда фаз в низкотемпературной области и новые публикации группы из Сибирского Федерального университета с результатами аналогичных исследований на базе ДСК-экспериментов, а также статей соискателя по моделированию фазовых диаграмм бинарных систем, ставшие существенной частью диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук. При этом получаемые термодинамические функции могут быть применены для

моделирования процессов, происходящих с апатитными материалами в реальных условиях эксплуатации, что, безусловно, является очень востребованным.

Как уже отмечалось, основное направление изучения апатитов в настоящее время – биомедицинское материаловедение. Расширение круга материалов с прогнозируемыми свойствами, пригодных для такого использования, также является одним из основных направлений развития рассматриваемой области. Причём речь идёт уже не просто о создании биомиметических материалов, но и модификации их свойств за счёт улучшения биосовместимости, а также расширения поля направлений использования таких материалов.

Цель и задачи работы

Целью диссертационной работы является получение веществ со структурой апатита, исследование их строения и свойств для последующего создания материалов различного назначения.

Для достижения этой цели на разных этапах её выполнения были поставлены следующие задачи:

- получение представительной выборки индивидуальных соединений и твёрдых растворов со структурой апатита;
- физико-химическое исследование полученных объектов (изучение кристаллической структуры, термических деформаций, изобарной теплоёмкости);
- медико-биологическое исследование некоторых объектов (изучение цитотоксичности, антибактериальной активности).

Научная новизна полученных результатов

 В ходе синтеза расширен ряд известных соединений со структурой апатита – получено более 70 новых индивидуальных соединений и твёрдых растворов, для которых проведено уточнение кристаллической структуры.

- Обнаружен новый аспект связи химического состава апатитов M₁₀(TO₄)₆L₂ с особенностями их кристаллической структуры, проявляющийся в линейной корреляции величины r_{cp}(M)/r_{cp}(T) и угла скручивания метапризм M^{4f}O₉ (φ).
- 3. Впервые детально рассмотрены кристаллохимические явления изодиморфизма и морфотропии для структурного типа апатита, что привело расширению представлений о них на примерах систем Pb₁₀(PO₄)₆F₂ – Pb₁₀(PO₄)₆C1₂ (образование твёрдых растворов между крайними членами с разной структурой – собственно изодиморфизм) и Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ – Pb₈Bi₂(PO₄)₆O₂ (ограниченный ряд твёрдых растворов в системе крайних членов с разными структурными типами – изодиморфизм с морфотропным превращением).
- 4. Экспериментально изучены термические деформации структуры более 50 апатитов, что привело к обнаружению связи параметра анизотропии с составом, теплового расширения химическим признаков высокотемпературного упорядочения кристаллической структуры И нахождению возможного объяснения различных видов наблюдаемых полиморфных превращений.
- 5. Проведено экспериментальное изучение температурных зависимостей изобарных теплоёмкостей, расчёт термодинамических функций И объяснение низкотемпературных аномалий апатитов $Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$, $Ba_{10}(MnO_4)_6Cl_2$, $Sr_2Pr_8(SiO_4)_6O_2$, $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ и Na₆Pb₄(SO₄)₆Cl₂. Сочетание результатов расчётов фрактальной размерности структуры по данным теплоёмкости в сочетании с результатами *in situ* терморентгенографии привело к необходимости интерпретации кристаллической структуры апатитов как квазислоистой, а не каркасной.
- 6. Впервые проведено термодинамическое моделирование поведения гидроксиапатита в условиях повышенного поступления в живой организм ионов стронция, показавшее, что химический состав минерального компонента кости может измениться до Ca₇Sr₃(PO₄)₆(OH)₂.
- 7. Получены новые апатиты с доказанной нецитотоксичностью $Ca_{10}(P_{0,9}Mn_{0,1}O_4)_6O$, $Ca_{10-2x}Bi_xNa_x(PO_4)_6F_2$ (x = 1, 2, 3, 4), $Ca_8BiNa(PO_4)_6O$ и

Ca₈BiNa(PO₄)_{5,5}(VO₄)_{0,5}O, пригодные для создания биосовместимых материалов на их основе, в том числе керамик и пигментов. Впервые воспроизведён первый этап формирования костной ткани путём минерализации фибрилл рыбного коллагена кристаллами гидроксиапатита *in vitro*.

Теоретическая и практическая значимость выполненной работы

Работа представляет собой системное исследование соединений со структурой апатита с общей формулой M₁₀(TO₄)₆L₂, где М – крупные катионы металлов с зарядом от 1+ до 4+, Т – металлы, металлоиды и неметаллы, образующие тетраэдрические группы с кислородом, L – галогены и другие одно- или двухзарядные анионы. В работе существенно расширены границы реализации основных кристаллохимических явлений (изоморфизм, изодиморфизм, морфотропия, полиморфизм, структурная гомология) и их связь как для рассматриваемого структурного типа апатита, так и в более широкой интерпретации. Представленный в диссертации экспериментальный материал по теплофизическим и термодинамическим свойствам указанных соединений может быть включён в соответствующие справочные издания и учебные пособия неорганической, бионеорганической, физической по химии, кристаллохимии. Полученные в ходе выполнения диссертационной работы данные теоретического моделирования и экспериментальные результаты исследования кристаллической структуры объектов исследования, а также их связи с составом, биологической теплофизическими свойствами И активностью могут быть при разработке новых материалов для различных использованы отраслей промышленности, в первую очередь – для получения изделий медицинского назначения. Ряд полученных материалов могут быть рекомендованы в качестве основы при создании биокерамических материалов для восстановления костной ткани, а также пигментов для эстетической косметологии.

Методология и методы исследования

Диссертационное исследование построено на основе последовательного подхода к получению и изучению новых веществ. Получение объектов исследования осуществлялось твердофазным (керамическим) и растворным методами синтеза, подразумевающими в том числе их масштабируемость для реализации в промышленных условиях. Физико-химическая характеризация полученных веществ осуществлялась последовательно от подтверждения химического состава и уточнения кристаллической структуры и морфологии образцов до исследования теплофизических свойств (тепловое расширение, изобарная теплоёмкость). Поведение объектов исследования, являющихся химической основой биоматериалов, характеризовалось с использованием теоретических подходов (термодинамическое моделирование) и стандартных (МТТ-тест, исследование экспериментальных подходов антибактериальной отношению к грамположительным активности ПО И грамотрицательным бактериям). В работе использовались современные методы исследований, такие электронно-зондовый микроскопия, как микроанализ, электронная рентгенофазовый И рентгеноструктурный анализ, колебательная (ИК) спектроскопия, in situ терморентгенография, вакуумная адиабатическая калориметрия, стандартный МТТ-тест и др., реализованные на современном научном оборудовании.

На защиту выносятся

- условия получения более 30 индивидуальных соединений и более 70 составов твёрдых растворов со структурой апатита;
- результаты уточнения кристаллической структуры более 35 апатитов, а также особенности протекания изо- и гетеровалентного замещения катионов и анионов в веществах рассматриваемого структурного типа;
- специфика взаимосвязи явлений изодиморфизма и морфотропии в некоторых бинарных системах апатитов;

- экспериментальное описание полиморфных превращений в апатитах;
- результаты анализа и количественной характеризации теплового расширения 50 фаз со структурой апатита;
- результаты экспериментального измерения изобарной теплоёмкости некоторых апатитов и термодинамического моделирования процессов с их участием;
- условия получения материалов на основе гидроксиапатита, а также результаты исследования цитотоксичности и антибактериальной активности ряда веществ, полученных его химической модификацией.

Апробация работы и публикации

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на XIX international conference on chemical Thermodynamics RCCT-2013 (Москва, Россия); Physical Chemistry-2014, 2016, 2018 (Белград, Сербия); XLIV неделе науки СПбГПУ (Санкт-Петербург, Россия); ХХ Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, Россия), XV Russian and International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry RTAC-2016 (Санкт-Петербург, Россия); Юбилейном съезде Российского минералогического общества «200 лет РМО» (Санкт-Петербург, Россия); The 2nd and 3d Struchkov Meeting. International Workshop on Chemical Crystallography and Structural Biology (Москва, Россия); Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF'2019, 2020, 2022) (Нижний Новгород, Россия); 4th Conference and School for Young Scientists «Non-Ambient Diffraction and Nanomaterials (NADM-4)» (Санкт-Петербург, Россия); VII Международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2023) (Екатеринбург/Пермь, Россия), 6-ой Российской конференции по медицинской химии «МедХим2024» (Нижний Новгород, Россия); The 1st International Online Conference on Functional Biomaterials (онлайн, 2024) и др.

По теме диссертации опубликованы 27 статей в журналах, индексируемых библиографическими базами данных Web of Science, Scopus, РИНЦ и входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора наук; 2 главы в коллективных монографиях «Apatite: Synthesis, Structural Characterization and Biomedical Applications» и «Bioceramics: Advances in Applications and Research», индексируемых библиографической базой данных Scopus; 2 патента РФ; тезисы 55 докладов международных и всероссийских профильных конференций.

Объём и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 369 страницах машинописного текста и состоит из введения, семи глав, выводов, заключения, списка цитируемой литературы, включающего 639 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов. В работе содержится 127 рисунков, 29 таблиц, 5 приложений.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному консультанту, заведующему кафедрой аналитической и медицинской химии д.х.н., профессору А.В. Князеву, к.х.н. В.Ж. Корокину, к.х.н. К.С. Стасенко, к.х.н. Нючеву А.В., к.х.н. А.Г. Шваревой, к.м.н. Д.Я. Алейник, к.м.н. М.Н. Егорихиной, PhD Dong ZhiLi, PhD T. Baikie, PhD T.J. White, к.х.н. М.И. Лелету, к.х.н. Д.Г. Фукиной, к.х.н. Е.В. Сырову, к.м.н. Н.Э. Скобликову, к.х.н. М.Е. Комшиной, к.ф.-м.н. М.С. Болдину, к.х.н. В.М. Кяшкину, А.А. Васильевой, аспирантам и студентам кафедры химии твёрдого тела и кафедры аналитической и медицинской химии.

Работа выполнена в сотрудничестве с ФГБОУ ВО «Приволжский исследовательский медицинский университет» Минздрава России (Нижний Новгород), Наньянским технологическим университетом (Сингапур), ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва» (Саранск) при финансовой поддержке гранта РФФИ «Мой

первый грант» № 14-03-31234 мол а, тема «Синтез, термодинамическое и структурное исследование новых соединений со структурой апатита и твёрдых растворов на их основе», гранта РФФИ № 16-33-60172 мол а дк, тема «Получение и исследование пористых композиционных материалов на основе гидроксиапатита и сополимеров хитозана с лактидом/смесей хитозана и полилактида для достижения необходимого комплекса свойств, обеспечивающего регенерацию ткани при лечении костных дефектов»; гранта Нижегородской области в сфере науки, техники и технологии, тема «Изучение влияния температуры и давления на кристаллическую структуру и эксплуатационные характеристики функциональных материалов различного назначения»; гранта РФФИ № 19-44-230040 р а, тема «Исследование роли фосфат-органических матриц в абиогенном воспроизводимом синтезе пептидов»; проекта Минобрнауки РФ № 075-15-2020-808 от 05.10.2020 «Надёжный и логически прозрачный искусственный интеллект: технология, верификация инфекционных И применение при социально-значимых И заболеваниях»; стратегического программы академического лидерства Университета Лобачевского «Приоритет 2030» (внутренний номер проекта H-413-99 2023-2024), тема «Биомиметические материалы для стоматологии»; проекта FSWR-2024-0002 «Лаборатория химии природных соединений и их синтетических аналогов», созданной при научно-образовательном центре (НОЦ) «Техноплатформа2035».

Автор трижды отмечен специальной стипендией Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (2012, 2017, 2019), премией Ю.Т. Стручкова конкурса молодых ученых (2014), стал лауреатом Конкурса молодежных научных работ имени выдающихся ученых Института общей и неорганической химии им. H.C. Курнакова РАН – Конкурса научных работ им. академика Г.Г. Уразова (за работы в области физико-химического анализа, материаловедения, химической технологии переработки природного сырья).

Глава 1. Апатиты: синтез, строение и перспективные области применения (литературный обзор)

Соединения со структурой апатита, общий состав которых можно описать как M₁₀(TO₄)₆L₂, где M – крупные катионы металлов с зарядом от +1 до +4, T – металлы, металлоиды и неметаллы, образующие тетраэдрические группы с кислородом, L – галогены или другие одно- или двухзарядные ионы, находятся в фокусе внимания исследователей достаточно давно, но со временем количество публикаций, посвящённых им, только растёт (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1. Динамика публикаций, посвящённых апатитам за период 1961-2024 годы по данным библиографической базы Scopus by Elsevier (запрос по ключевому слову «apatite» от 08.05.2024)

Основной причиной неугасающего интереса к апатитам является тот факт, что указанные вещества стали своего рода «технологической жемчужиной» [1], найдя применение в самых различных областях промышленности: от получения удобрений до создания матриц для связывания радиоактивных отходов, от оптически прозрачной керамики до ионных проводников, от катализаторов до биокерамических имплантов (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2. Тематические области публикаций об апатитах (доля публикаций в процентах от общего количества) за период 1827-2024 годы по данным библиографической базы Scopus by Elsevier (запрос по ключевому слову «apatite» от 08.05.2024)



Рисунок 1.3. Динамика публикаций, посвящённых гидроксиапатиту за период 1961-2024 годы по данным библиографической базы Scopus by Elsevier (запрос по ключевому слову «hydroxyapatite» от 08.09.2024)

Наибольший интерес среди всего химического многообразия апатитов представляет гидроксиапатит Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (рисунок 1.3) ввиду того, что он является кристаллохимическим аналогом неорганической составляющей костной ткани человека. При этом и его использование давно вышло за пределы исключительно биомедицинских приложений.

Данный обзор направлен в первую очередь на описание «исторически сложившегося фундамента» исследований апатита: рассмотрение апатитов как природных объектов (раздел 1.1) продолжается обсуждением способов получения их синтетических аналогов (раздел 1.2), описанием принципиальных моментов строения (раздел 1.3) и основных изоморфных замещений (раздел 1.4), являющихся причиной многообразия существующих представителей, что, в свою очередь, объясняет широкий фронт направлений их практического применения (раздел 1.5). Глава завершается обсуждением причин появления данного диссертационного исследования (раздел 1.6.).

1.1 Апатиты как природные объекты

Минерал апатит был впервые обнаружен немецким геологом Авраамом Готтлобом Вернером (1750-1817), а его название появилось в 1786 году от греческого «απα'ταω», что означает «вводить в заблуждение или обманывать», поскольку минерал часто принимали за другие виды, например, за берилл Be₃Al₂Si₆O₁₈ [2–5].

С 1856-1860 гг. три основных минерала данного вида получили собственные имена фторапатит, хлорапатит И гидроксилапатит В зависимости OT доминирующего L-аниона. Увеличение числа новых открытых видов привело к пересмотру минералогической номенклатуры апатитов, который был инициирован председателем Комиссии IMA ПО минералам, номенклатуре новым И классификации Э.А.Дж. Бёрком и направлен на применение, насколько это возможно, модификаторов Левинсона [6,7] вместо прилагательных, таких как фтор-, хлор- и гидроксил. Вышеупомянутые минералы были переименованы в апатит-(CaF), апатит-(CaCl) и апатит-(CaOH).

Одним из оснований для такого изменения было преимущество последовательного появления названий этих минералов в алфавитных списках и базах данных. Эти изменения не в полной мере учитывали структурную сложность минералов [4,6,7]. В настоящее время названия этих минералов были заменены с апатита-(CaF), апатита-(CaOH), апатита-(CaCl) на фторапатит, гидроксиапатит и хлорапатит. Кроме того, их моноклинные модификации [8] фторапатит-М, гидроксилапатит-М и хлорапатит-М не рассматриваются как отдельные виды [4].

Недавно утверждённую номенклатурную схему логично распространить и на другие минералы из группы апатита, например, пироморфит [9] назвать апатитом-(PbCl) или алфорсит [10,11] – апатитом-(BaCl). Также можно включать в расширенный суффикс различные тетраэдрические катионы (P⁵⁺, As⁵⁺ или V⁵⁺), например, апатит-(PbAsCl) вместо миметита [12]. В результате получаются названия минералов, более близкие к химической формуле [4].

К «группе апатита» традиционно относят фосфатные, арсенатные и ванадатные минералы. Другие минералы, принадлежащие к различным химическим классам, а именно силикаты (например, бритолит-(Се) [13] или бритолит-(Y) [14]), силикатно-сульфатные (например, гидроксиэллестадит [15], флуорэллестадит [16] и хлорэллестадит [4]) и сульфаты (например, цезанит [17]), также демонстрируют структурную морфологию апатита. В соответствии с недавно принятой стандартизацией иерархии минеральных групп, все эти минералы могут быть включены в более широкую супергруппу апатита [4].

Существующие минеральные виды, включённые в супергруппу апатита, можно разделить на пять групп:

- 1. Группа апатита (рисунок 1.4*a*): гексагональные и псевдогексагональные фосфаты, арсенаты и ванадаты, содержащие один вид катионов М.
- 2. Группа гедифана (рисунок 1.4*б*): гексагональные и псевдогексагональные фосфаты, арсенаты и сульфаты, содержащие разные виды катионов М.
- 3. Группа беловита (рисунок 1.4*в*): гексагональные и тригональные фосфаты, обычно с частично упорядоченными катионами М разных видов.

- 4. Группа бритолита (рисунок 1.4*г*): гексагональные и псевдогексагональные силикаты, обычно с частично упорядоченными катионами М разных видов.
- Группа эллестадита (рисунок 1.4∂): гексагональные и псевдогексагональные сульфатосиликаты с идеальным соотношением SiO₄⁴⁻:SO₄²⁻ = 1:1.



Рисунок 1.4. Фотографии природных представителей основных групп супергруппы апатита (*a-г* – из коллекции Минералогического музея имени А. Е. Ферсмана РАН (фото автора), *д* – источник <u>https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ellestadite-%28F%29-Calcite-215132.jpg</u>)

В таблице 1.1 перечислены все существующие виды, входящие в супергруппу апатита. Однако стоит отметить, что существуют и другие минералы со структурой апатита, пока не включённые в супергруппу: боросиликаты с высоким содержанием РЗЭ по сравнению с ионами кальция (тритомит-(Се), Ce₁₀(SiO₄,BO₄)₆(OH,O)₂ [13], меланоцерит-(Ce), Ce₁₀(SiO₄,BO₄)₆(OH,O)₂ [45],[57], тритомит-(Y), Y₁₀(SiO₄, BO₄)₆(O,OH,F)₂ [18,19], которые формально могут быть включены подгруппу бритолитов; карбонат-фторапатит и карбонат-гидроксиапатит [20,21].

Группа	Официальное	Общепринятое название	Идеализированная
	название (согласно		химическая формула
	базе данных ІМА)		
Группа	Апатит-(CaF)	Фторапатит	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$
апатита	Апатит-(CaCl)	Хлорапатит	$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$
	-	Хлорапатит-М	$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$
	Апатит-(СаОН)	Гидроксиапатит	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
	Апатит-(СаОН)-М	Гидроксиапатит-М	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
	Свабит	Свабит	$Ca_{10}(AsO_4)_6F_2$
	Турноаурит	Турноаурит	$Ca_{10}(AsO_4)_6Cl_2$
	Джонбаумит	Джонбаумит	$Ca_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$
	Ферморит	Джонбаумит-М	$Ca_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$
	2008-009	Стронадельфит	$Sr_{10}(PO_4)_6F_2$
	Пироморфит	Пироморфит	$Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$
	Миметит	Миметит	$Pb_{10}(AsO_4)_6Cl_2$
	Клиномиметит	Миметит-М	$Pb_{10}(AsO_4)_6Cl_2$
	Алфорсит	Алфорсит	$Ba_{10}(PO_4)_6Cl_2$
	Ванадинит	Ванадинит	$Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$
Группа	Гедифан	Гедифан	$Ca_4Pb_6(AsO_4)_6Cl_2$
гедифана	-	«Гидроксилгедифан»	$Ca_4Pb_6(AsO_4)_6(OH)_2$
	Фосфогедифан	Фосфогедифан	$Ca_4Pb_6(PO_4)_6Cl_2$
	Фосфогедифан-(F)	Фторфосфогедифан	$Ca_4Pb_6(PO_4)_6F_2$
	-	Гидроксилфосфогедифан	$Ca_4Pb_6(PO_4)_6(OH)_2$
	-	Без названия,	$Ca_4Sr_6(PO_4)_6F_2$
		потенциальный новый	
		минерал	
	Мореландит	Мореландит	$Ca_4Ba_6(AsO_4)_6(F,Cl)_2$
	-	Без названия,	Mn ₄ Ca ₆ (PO ₄) ₆ Cl ₂
		потенциальный новый	
		минерал	
	Цезанит	Цезанит	$Ca_4Na_6(SO_4)_6(OH)_2$
	Караколит	Караколит	$Na_4(Pb_2Na)_2(SO_4)_6Cl_2$
	Айолозит	Айолозит	Na4(Na2Bi)2(SO4)6Cl2

Таблица 1.1. Минералы супергруппы апатита

Группа	Фторкафит	Фторкафит	Sr ₂ Ca ₂ Ca ₆ (PO ₄) ₆ F ₂
беловита	Апатит-(SrOH)	Фторстофит	$Sr_2Ca_2Sr_6(PO_4)_6F_2$
	Делонеит-(Се)	Делонеит	$(NaP33_{0,5}Ca_{0,5})$
			$(Ca_{1,5}P33_{0,5})$
			$Sr_3(Ca_2Na_{0,5}P33_{0,5})$
			$(PO_4)_6F(OH)$
	Беловит-(Се)	Беловит-(Се)	$Na_2Ce_2Sr_6(PO_4)_6F_2$
	Беловит-(La)	Беловит-(La)	$Na_2La_2Sr_6(PO_4)_6F_2$
	Куаннершуит-(Се)	Куаннершуит-(Се)	Na ₂ Ce ₂ Ba ₆ (PO ₄) ₆ FCl
Группа	Бритолит-(Се)	Бритолит-(Се)	$(Ce, Ca)_{10}(SiO_4)_6(OH)_2$
бритолита	Бритолит-(Ү)	Бритолит-(Ү)	(Y,Ca) ₁₀ (SiO ₄) ₆ (OH) ₂
	Фторбритолит-(Се)	Фторбритолит-(Се)	$(Ce,Ca)_{10}(SiO_4)_6F_2$
	2009-005	Фторритолит-(Y)	$(Y,Ca)_{10}(SiO_4)_6F_2$
	Фторкальцийбритолит	Фторкальцийбритолит	$(Ca,P33)_{10}(SiO_4,PO_4)_6F_2$
	Меланоцерит-(Се)	-	-
	Тритомит-(Се)	Тритомит-(Се)	Ce ₁₀ (SiO ₄ ,BO ₄) ₆ (OH,O) ₂
	Тритомит-(Ү)	Тритомит-(Ү)	Y ₁₀ (SiO ₄ ,BO ₄) ₆ (OH,O) ₂
Группа	Эллестадит-(ОН)	Гидроксиэллестадит	Ca ₁₀ (SiO ₄) ₃ (SO ₄) ₃ (OH) ₂
эллестадита	Эллестадит-(F)	Фторэллестадит	$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3F_2$
	Эллестадит-(Cl)	-	-
	Маттеддлеит	Маттеддлеит	$Pb_{10}(\overline{SiO_4})_3(SO_4)_3Cl_2$
	-	Гидроксилматтеддлеит	$Pb_{10}(\overline{SiO_4})_3(SO_4)_3(OH)_2$

Номенклатура минералов группы апатита очень запутанна, поскольку многие названия изначально использовались для плохо определённых разновидностей, которые не заслуживали особого статуса, поэтому существует множество исторических названий, которые до сих пор встречаются в литературе и относятся к рассматриваемой группе минералов: даллит, франколит, стаффелит, волькерит, курскит, кверцит, манганапатит и др. [22,23].

1.2 Синтетические аналоги природных апатитов: основные способы получения

Первый известный синтез апатита, вероятно, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, был описан Даубре (1851) [24], который получил его, пропуская пары трихлорида фосфора над раскалённой известью. С тех пор в синтезе как фосфатных, так и нефосфатных апатитов использовалось большое количество разнообразных подходов. В целом, описанные методы можно разделить на три класса.

1. Твердофазная реакция (керамический метод). Метод подразумевает использование высокотемпературного спекания (>500 °C) стехиометрических

смесей исходных реагентов, причём температура образования апатита определяется либо эмпирически, либо по соответствующим фазовым диаграммам. Во всех представленных в литературе методиках катион М вводится в реакционную смесь в основном в составе нитрата, легко распадающегося при повышении температуры, и необходимого для получения целевого апатита галогенида ML₂. Для введения галогена могут использоваться галогениды и других элементов, которые при этом будут входить в состав апатита, как, например, в случае $AgPb_9(VO_4)_6I_2$ и $AgBa_9(VO_4)_6I_2$ [25]. Ионы T вводятся в составе оксидов, например, V₂O₅ [26], Cr₂O₃ [27] и Mn₂O₃ [28] или в некоторых случаях готовых ванадатов [29] и гипоманганатов катиона М [30]. В зависимости от участвующих элементов и их степеней окисления, атмосфера для спекания может быть окислительной [31], восстановительной [32] или инертной [33], хотя в большинстве случаев спекание проводится на воздухе. Как правило, серия этапов смешивания, измельчения, гранулирования и нагрева обеспечивает образование однофазных апатитов. Это наиболее часто используемый метод обработки керамических апатитных порошков, в частности, для изучения стабильности фаз. Однако порошки, приготовленные таким способом, обычно имеют неправильную форму и большой размер зёрен, а также внешнюю часто проявляют композиционную неоднородность из-за неполного протекания реакции вследствие малых коэффициентов диффузии ионов внутри твёрдых тел. Нестехиометрия также может возникнуть из-за испарения летучих веществ, особенно галогенидов, поэтому необходимо принимать меры предосторожности для предотвращения таких потерь.

2. Гидротермальная реакция. При этом режиме реакции растворы прекурсоров (особенно фосфатных апатитов) смешиваются и помещаются в реактор при температуре 100-200 °C [34]. Эффективность диффузионных процессов превосходит таковую при твердофазных методах, что позволяет получать однородные по составу, относительно монодисперсные и легко спекаемые порошки с хорошей кристалличностью. Этим методом часто синтезируют гидрокси- и оксиапатиты [35]. Вариантом указанного подхода является

механохимически активируемый гидротермальный синтез, предусматривающий механическое воздействие на реактор в течение процесса синтеза, что обеспечивает значительное снижение температуры по сравнению с традиционным подходом [36].

3. Растворные методы. Такие подходы обеспечивают определённую степень контроля над размером зерна и морфологией апатитов. Появление вторичных примесных фаз снижается, если достигается однородность осадка. Однако порошки, полученные таким способом, обычно менее кристалличны по сравнению с порошками, полученными в результате твердофазной реакции. Растворители, используемые при растворном синтезе, определяются, в основном, видом ионов М и L не всегда представляют собой водные среды. К тому же стоит отметить, что универсальные условия для получения всех апатитов подобрать не представляется возможным. В таблице 1.2 представлены условия получения конкретных галогенид фосфатов.

Соединение	Растворитель	Время, дни	t, °C
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	анизол + ледяная уксусная кислота	2	115
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	анизол	2	130
$Sr_{10}(PO_4)_6Cl_2$	ДМСО	3	130
Sr ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	анизол + 18-краун-6	4	115
$Ba_{10}(PO_4)_6Cl_2$	анизол	1	110
Cd ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	анизол + ледяная уксусная кислота	3	120
$Cd_{10}(PO_4)_6Cl_2$	анизол + С ₂ Н ₅ ОН	2	81
$Pb_{10}(PO_4)_6F_2$	ДМСО	2	114
$Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$	анизол + 18-краун-6	4	125
$Pb_{10}(PO_4)_6Br_2$	ДМСО	4	21

Таблица 1.2. Условия получения апатитов $M_{10}(PO_4)_6L_2$ в неводных средах

В указанной методике неводные среды использовались с целью предотвращения возможного гидролиза целевого продукта и внедрения в него растворённого в воде углекислого газа в форме карбонат-ионов $CO_3^{2^-}$. Метод осаждения из водных растворов получил гораздо меньшее распространение и применяется, в частности, для получения фторид фосфата кальция $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ [37], твёрдых растворов состава $M_{(10-x)}M'_x(PO_4)_6L_2$ (M = Sr, M' = Cd и L = OH или F) [38] и ряда галогенид фосфатов, модифицированных ионами SiO₄⁴⁻ [39].

Бо́льшая часть апатитов была синтезирована с помощью высокотемпературной твердофазной реакции. Реже используются гидротермальные методы и мягкое химическое осаждение при относительно низких температурах.

Методы, разработанные для выращивания крупных монокристаллов, используются редко [40]. Выращивание кристаллов из гелевых сред применялся для синтеза галогенид фосфатов кальция [41], а стехиометрические расплавы использовались для получения $Ca_2La_8(SiO_4)_6O_2$ [42], $Cd_{10}(PO_4)_6Br_2$ и $Cd_{10}(PO_4)_6Cl_2$ [43] и $Pb_{9,85}(VO_4)_6I_{1,7}$ [44]. Выращенные из расплава кристаллы иногда сильно деформируются, так как испытывают большие температурные градиенты во время кристаллизации. Чтобы преодолеть это ограничение, был разработан метод флюсового выращивания [45], использующий CaF_2 , $CaCl_2$ и $Ca(OH)_2$, смешанные с исходными порошками апатита, за счёт чего снижается температура ликвидуса и получаются менее деформированные кристаллы [35]. Наконец, для получения апатитов были разработаны золь-гель и полимеризационные методы [46].

До сравнительно недавнего времени относительно мало внимания уделялось присутствию углекислого газа в исходных материалах, особенно в растворах щелочей, используемых для контроля pH, и в дистиллированной воде. Как следствие, многие образцы «чистых» апатитов, в частности гидроксиапатитов, содержат значительное количество карбоната. Фактически, бывает трудно получить апатиты, не содержащие карбонат-ионы, если только не использовать очень продуманные методы его исключения [47,48].

1.3 Кристаллическая структура апатита

Кристаллическая структура апатита (*sensu stricto* фторапатита) была впервые независимо описана в 1930 году Мехмелем [49] и Нарай-Сзабо [50]. Архетип кристаллической структуры апатита имеет гексагональную сингонию с пространственной группой $P6_3/m$ и параметрами элементарной ячейки a = 9,3-9,6 и c = 6,7-6,9 Å. Общая кристаллохимическая формула апатитов может быть записана следующим образом [4,51]:

$$^{IX}M_4^{VII-IX}M_6(^{IV}TO(1)O(2)O(3)_2)_6L_2,$$

где левые надстрочные знаки обозначают координационные числа, М – катионы крупных металлов, Т – катионы менее крупных металлов, металлоидов и неметаллов, а L – анионы.

Пространственная группа *P*6₃/*m* (рисунок 1.5) имеет следующий набор элементов симметрии [52]:

- 1. оси вращения шестого порядка, проходящие через углы элементарных ячеек;
- 2. оси вращения третьего порядка, проходящие через 2/3, 1/3, 0 и 1/3, 2/3, 0;
- оси вращения второго порядка, проходящие через середины граней ячейки и её центр;
- 4. плоскости зеркального отражения, перпендикулярные оси *c* и $z = \frac{1}{4}$, $z = \frac{3}{4}$;
- 5. многочисленные центры симметрии.



Рисунок 1.5. Элементы симметрии пространственной группы Р6₃/*m* [53]

Кристаллическая структура гексагональных апатитов (рисунок 1.6) состоит из изолированных тетраэдров PO₄ (в общем случае – TO₄) с центрами при $z = \frac{1}{4}$ и ³/₄. Кислороды тетраэдров входят в координационную сферу катионов M, расположенных в позиции 4*f*. Катионы M при этом образуют полиэдр в виде трёхшапочных тригональных призм MO₉ (3 × O1, 3 × O2, 3 × O3), иногда описываемых как метапризмы MO₆ для удобства рассмотрения. Симметрия призм описывается точечной группой C_h . Катионы M, занимающие позицию 6*h*, могут иметь различное координационное окружение: в зависимости от вида других ионов, формируемый ими полиэдр может быть семи- (MO₆L), восьми-(MO₇L/MO₆L₂) или девятивершинным (MO₇L₂) при сохранении точечной симметрии C_s (рисунок 1.7).



Рисунок 1.6. Фрагмент кристаллической структуры апатита в проекциях вдоль кристаллографической оси *a* (слева) и оси *c* (справа). Зелёные полиэдры – тетраэдры TO₄, жёлтые – полиэдры катионов М в положении 6*h*, синие – в положении 4*f*



Рисунок 1.7. Виды полиэдров катиона М в структуре апатита в позиции 4f(a) и $6h(\delta - c)$. Малые белые сферы – атомы кислорода, малые тёмные сферы – атомы L

Характерной особенностью структуры апатитов являются крупные анионные каналы, расположенные вдоль кристаллографического направления *c* [54], в которых размещаются анионы L (рисунок 1.8). Другими словами, каркас, построенный на группах $M^{4f_4}(TO_4)_6$, создаёт туннели, диаметр которых соответствует размерам заполняющих его групп $M^{6h}O_6L$ [51,55–57].

Призмы MO₉ (MO₆) характеризуются относительным поворотом оснований относительно друг друга (рисунок 1.9), причём величина такого поворота (угол «скручивания»/угол поворота – φ) может рассматриваться как критерий отклонения кристаллической структуры от идеального состояния гексагональной плотнейшей упаковки в аристотипе, а, значит, и как косвенный критерий её стабильности. Угол φ может быть рассчитан следующим образом из координат M⁴^f, O(1) и O(2):

$$\begin{aligned} \cos \varphi &= \left[(G_3 - G_1)^2 + (H_3 - H_1)^2 + (G_1 - G_2)^2 + (H_1 - H_2)^2 - (G_2 - G_3)^2 - (H_2 - H_3)^2 \right] / \\ &\quad (2 \left\{ \left[(G_3 - G_1)^2 + (H_3 - H_1)^2 \right] \times \left[(G_1 - G_2)^2 + (H_1 - H_2)^2 \right] \right\}^{1/2} \right), \end{aligned}$$

$$\text{где } G_1 &= 0.866 \text{x} (M^{4f}), \text{ } H_1 = \text{y} (M^{4f}) - 0.5 \text{x} (M^{4f}), \text{ } G_2 = 0.866 \text{x} (O(1)), \text{ } H_2 = \text{y} (O(1)) - 0.5 \text{x} (O(1)), \text{ } G_3 = 0.866 \text{x} (O(2)), \text{ } H_3 = \text{y} (O(2)) - 0.5 \text{x} (O(2)) \end{aligned}$$



Рисунок 1.8. Туннельная структура апатита рода $M_{10}(TO_4)_6L_2$ на примере $La_8Sr_2(GeO_4)_6O_2$. Серые полиэдры MO_6 представляют собой метрапризмы лантана и стронция, а зелёные тетраэдры TO_4 – группы GeO_4^{4-} . Туннели содержат остальные ионы лантана (жёлтый) и ионы кислорода (зелёный). Стехиометрия каркаса описывается составом $M^{4f}_4(TO_4)_6$, в то время как в туннелях сохраняется соотношение $M^{6h}O_6L$



Рисунок 1.9. Возможные крайние случаи и промежуточные варианты искажений метапризм МО₆ в структуре апатита и характеризующий искажение угол «скручивания» (поворота) ф

Если рассчитать φ для ряда апатитов, то окажется, что он обратно пропорционален среднему радиусу ионов в элементарной ячейке кристалла и её объёму [58,59]. Действительно, для апатитов $P6_3/m$ с одним и тем же катионом М (например, кальцием или кадмием) зависимость очень близка к линейной, независимо от того, происходит ли замещение ионов Т или L.

После первоначального описания кристаллической структуры [50] 100 лет назад гексагонального апатита-(CaPF) почти последовали многочисленные исследования, приведшие, в том числе, к обнаружению более 100 химических аналогов [60], в целом описанных в рамках симметрии прототипа. Параллельно с изучением синтетических материалов были получены данные о ряде минералов, включая разновидности миметита-(PbAsCl) [61] и ванадинита-(PbVCl) [62]. Основополагающее исследование Эллиотта [63] впервые подтвердило, что не все апатиты могут быть описаны в рамках гексагональной симметрии: был обнаружен и описан моноклинный гидроксиапатит с пр.гр. P2₁/b. Данный факт послужил предтечей к структурному переопределению многих апатитов и заметному расширению взгляда на их кристаллохимию [64]. В настоящее время доподлинно установлено, что семейство апатитов может быть существенно расширено благодаря семи механизмам адаптации кристаллической структуры к изменению химического состава:

- упорядочение катионов в химически сложных апатитах с минимальным искажением каркаса M^{4f}₄(TO₄)₆ (угол скручивания метапризмы φ < 25°), сопровождающийся, тем не менее, понижением симметрии до пр.гр. P6₃, P6 и P3;
- внутри- и межтуннельное упорядочение анионов, приводящее к модификациям моноклинной симметрии P2₁/b, возможной модуляции и расширению плоскости (001);
- 3. топологическая перестройка каркаса, когда содержание блоков M^{6h}₆T₂ в туннелях достаточно мало или нестехиометрично, из чего следует, что каркас

должен сжиматься за счёт увеличения угла «скручивания» метапризм до $\varphi > 25^{\circ}$, что сопровождается снижением симметрии до $P2_1/m$, $P2_1$ или P1;

- гибридное срастание каркаса, при котором избыточное или недостаточное содержание кислорода приводит к частичной или полной замене тетраэдров TO₄ полиэдрами TO₅ и TO₃, что иногда сопровождается снижением симметрии;
- полиморфные превращения, инициируемые изменением температуры/давления, которые изменяют относительные размеры ионов, что и обуславливает перестройку каркаса;
- псевдоморфизм, при котором довольно небольшие изменения состава приводят к нарушению критических пределов угла «скручивания» метапризмы и изменению симметрии;
- полисоматизм, возникающий в результате вращательного двойникования модулей M₅T₃O₁₈L в упорядоченных и неупорядоченных последовательностях [51].

Эти фундаментальные кристаллографические принципы могут действовать совместно, и при рассмотрении фазового пространства апатита в целом становится очевидным, что существуют значительные возможности для появления новых производных путём создания гибридов $M^{4f}_4M^{6h}_6(TO_3/TO_4/TO_5)_6L_2$, которые могут носить полисоматический характер (рисунок 1.10). Также нет причин исключать полисоматическое разупорядочение [65].

Таким образом, каркас кристаллической структуры апатита чрезвычайно адаптивен к изоморфным замещениям (рисунок 1.11).



Рисунок 1.10. Схематическое изображение α (*a*) и β (*б*) модулей апатита $M_{10}T_6O_{36}L_2$ (в проекции на плоскость *aa*). Для упрощения многогранник $M^{4/}O_6$ представлен в виде прямой тригональной призмы, но в реальных полисомах поворот треугольных граней на угол φ приводит к искажению многогранника до метапризмы. Сложение модулей α и β для построения ... $\beta(\alpha\beta)\alpha$... апатита-2H, $M_{10}(TO_4)_6L_2$ (*в*) и гипотетической структуры ... $\alpha(\alpha)\alpha$... апатит-1H, $M_{10}(T_3O_9)_2L_2$ (*г*) концевых членов полисомы. Скобками выделена совпадающая решётка, в которой происходит конденсация и элиминация кислорода. Для наглядности ионы M^{6h} и L на рисунке не указаны



Рисунок 1.11. Кристаллографическое семейство апатитов. В этой таксономии апатитные каркасы делятся на три рода: нейтральные апатиты, содержащие только TO₄ тетраэдры; восстановленные апатиты, построенные из групп TO₃; окисленные апатиты с полиэдрами TO₅. Гибридные апатиты, содержащие все три вида групп TO₃/TO₄/TO₅ или их комбинации, дают потенциальную возможность кристаллохимического контроля над свойствами апатитов

Миметит – минеральный вид идеализированного состава $Pb_{10}(AsO_4)_6Cl_2$ [66]. Однако в отличие от ГАП, где Т имеет фиксированную степень окисления (P^{5+}), мышьяк может быть восстановлен из As^{5+} в As^{3+} , а тетраэдры AsO_4^{3-} заменены на группы AsO_3^{3-} . Когда восстановление мышьяка происходит полностью, кристаллизуется отдельный вид финнеманита $Pb_{10}(AsO_3)_6Cl_2$ [67,68], где каркасный и туннельный компоненты описываются составами $Pb_4(AsO_3)_6$ и Pb_6Cl_2 соответственно. Хотя получается, что на одну формульную единицу удаляется шесть кислородов, структура не разрушается благодаря стабилизирующему влиянию стереохимически активных электронных пар As^{3+} и Pb^{2+} [69–71]. Финнеманит можно считать архетипом рода апатитов вида $M_{10}(TO_3)_6L_2$.

Наконец, окисленные апатиты образуются в результате внедрения интерметаллидов в Т-положение. Примером может быть $Sr_{10}(ReO_5)_6Cl_2$, в котором Re⁷⁺ существует в квадратно-пирамидальной координации TO₅, а не в тетраэдрической TO₄, что приводит к образованию каркаса состава $Sr_4(ReO_5)_6$ и туннелей Sr_6Cl_2 [72]. На сегодняшний день все ренаты и осматы (около 10 фаз) относятся к виду $M_{10}(TO_5)_6L_2$ [69–71].

Все три вида апатитов являются геттотипами архитипа, имеющего симметрию *P*6₃/*mcm* [73] и включающего, в том числе, сплав Ca₁₀As₆, который имеет атомное расположение, эквивалентное миметиту и финнеманиту. В принципе нет никаких препятствий для создания апатитных гибридов, содержащих смеси каркасных элементов TO₃, TO₄ и TO₅, поскольку модифицируется только кислородная субструктура без нарушения катионной подрешётки. Один из таких гибридов формируется, когда карбонат-ион CO₃²⁻ включается в зубную эмаль. Процесс был также повторён в лабораторных условиях при синтезе апатитов Ca_{10-x}Na_x(PO₄)_{6-x}(CO₃)_x(OH)₂ [74], в которых происходит частичная замена группы PO_4^{3-} на CO_3^{2-} . Эта фаза является примером карбонатного апатита Б-типа. В этом случае электронейтральность поддерживается за счёт введения Na⁺ в качестве каркасного противоиона путём замещения по схеме $Ca^{2+} + PO_4^{3-} \rightarrow Na^+ + CO_3^{2-}$. Другой гибрид этого типа может участвовать в фазовом переходе миметита в клиномиметит при ~100 °C за счёт частичного восстановления $\mathrm{As^{5+}}$ и включения [66]. финнеманитовых Таким образом, компонентов существуют экспериментальные подтверждения существования гибридных апатитов типа $M_{10}(TO_4)_{6-x}(TO_3)_xL_2$.

Гибриды, содержащие одновременно группы TO_4/TO_5 , были неизвестны до детальных структурных исследований апатита $La_{10}(GeO_4)_5(GeO_5)O_2$, показавших, что в его структуре германий присутствует как в тетраэдрической, так и в тригональной бипирамидальной координации, образуя каркас $La_4(GeO_4)_5(GeO_5)$ вокруг La_6O_2 [75]. Ранее считалось, что экстрастехиометрический кислород

находится в туннелях структуры, а не в каркасе [76–82]. В итоге указанная фаза считается первым примером гибридных апатитов вида $M_{10}(TO_4)_{6-x}(TO_5)_xL_2$. Структурный анализ $La_{10}Ge_6O_{27}$ позволяет представить этот апатит как ионный электролит с каркасным резервуаром, подающим ионы кислорода в более крупные туннели, где они могут быстро мигрировать; эта новая модель также объясняет часто игнорируемое явление существенного переноса кислорода через туннели, а также вдоль них [83]. Таким образом, на основе нового взгляда на структурную классификацию апатитов был сделан вывод о том, что эффективность апатитового электролита определяется не концентрацией ионов кислорода в проводящих туннелях, а ёмкостью каркаса.

Наконец, хотя гибриды $M_{10}(TO_5)_{6-x}(TO_3)_xL_2$ еще не описаны, предполагается, что производные $Sr_{10}(ReO_5)_6Cl_2$, такие как $[Sr_{10-x}Na_x][(ReO_5)_{6-x}(CO_3)_x]Cl_2$, где происходит сопряжённое замещение по схеме $Sr^{2+} + (ReO_5)^{3-} \rightarrow Na^+ + (CO_3)^{2-}$, могут быть не только получены, но и проявлять интересные ионопроводящие свойства.

1.4 Химическое многообразие апатитов как следствие высокой изоморфной ёмкости структурного типа

Основной причиной многообразия химических составов апатитов является устойчивость структурного типа к искажениям в расположении ионов и химическим замещениям [47,84,85]. Поскольку химический состав в первую очередь будет определять технологические свойства материалов на основе апатитов, изучению его вариативности посвящено достаточно много работ, рассматривающих, причём, как природные, так и синтетические объекты.

Химические замещения в апатитах как правило рассматриваются на примере фторапатита $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, как наиболее изученного представителя, структура которого описывается в рамках пространственной группы $P6_3/m$ [86,87], наиболее распространённой среди представителей данной группы веществ [88,89], но эти отклонения обычно очень малы. Поэтому целесообразно обсудить атомное строение всех апатитов относительно гексагональной элементарной ячейки и пространственной группы $P6_3/m$, чтобы облегчить прямое сравнение между ними [57].

1.4.1 Замещения в позиции L

Среди анионов L в каналах структуры апатитов, параллельных оси *c*, у природных апатитов преобладают F⁻, OH⁻ и Cl⁻. Однако в синтетических апатитах и менее распространённых природных фазах это могут быть также другие однозарядные анионы (Br⁻, I⁻, O₂⁻, O₃⁻, BO₂⁻, NCO⁻, NO₃⁻ и NO₂⁻), двухзарядные анионы (O²⁻, CO₃²⁻, O₂²⁻, S²⁻, NCN²⁻ и NO₂²⁻), вакансии (\square) и кластеры вакансий, нейтральные и органические молекулы [47,85,90]. Основные замещения, ответственные за встраивание этих анионов и вакансий в каналы структуры, могут быть описаны следующими схемами:

$L^{-} = F^{-}$	(1.1)
$- + I^{2} - 2F^{-}$	(1 2)

$$\Box + L = 2\Gamma$$
(1.2)
$$\Box + M^{+} = E^{-} + Ce^{2+}$$
(1.2)

$$\Box + M^{+} = F^{-} + Ca^{2+}$$
(1.3)

$$2\Box + \Box = 2F^{-} + Ca^{2+} \tag{1.4}$$

$$\Box + TO_4^{4-} = F^- + PO_4^{3-} \tag{1.5}$$

$$L^{2-} + M^{3+} = F^{-} + Ca^{2+}$$
(1.6)

1.4.1.1 Однозарядные анионы

Широкий изоморфизм между ионами F^- , OH^- и CI^- хорошо описан на природных минералах группы апатита [91]. Кроме того, были синтезированы бинарные твёрдые растворы F-OH, F-Cl и Cl-OH для Ca-, Sr- и Pb-апатитов [45,92]. Известно, что эти однозарядные анионы в основном находятся в соответствующих каналах структуры, направленных вдоль оси *c*, но их точное расположение может сильно отличаться из-за значительных различий в размерах [86,89].

Бром и иод встречаются в природных апатитах только в качестве следовых компонентов (до 100 ppm Br [93,94], хотя несколько соединений их производных со структурой апатиты были получены синтетически [95,96]). Рентгеноструктурные исследования показали, что ионы Br⁻ и I⁻ также находятся в анионных каналах, но, в отличие от F⁻, расположены в более низкосимметричных позициях (4*e*). Данный факт обуславливает сложность образования твёрдых растворов Br/I-F/OH/Cl, что отчасти объясняет малое содержание Br и I и в

природных апатитах. Другая важная причина низкого содержания Br и I в апатитах заключается в том, что эти элементы сильно разделяются при одновременном нахождении в растворах/расплавах [94,97,98].

Другие однозарядные анионы, такие как O_2^- , O_3^- , BO_2^- , NCO⁻, NO₃⁻ и NO₂⁻ могут быть внедрены в структуру апатита в лабораторных условиях [99,100]. Например, помощью ЭПР было установлено присутствие супероксидных ионов O_2^- в синтетическом апатите $Ba_{10}(ReO_5)_6(O_2)_2$ на основе изменения g-фактора [101,102]. Изменение симметрии сигнала ЭПР в гидроксиапатите, выдержанного в атмосфере кислорода при 80 °C и 130 Па, было объяснено присутствием ионов O_3^- в анионных каналах [103]. ИК-спектроскопические исследования позволили обнаружить NCO⁻ в зубной эмали [104], а в карбонат-апатите типа А было установлено присутствие нитрит- и нитрат-ионов [105].

1.4.1.2 Вакансия и кластеры вакансий

Вакансии часто встречаются также в анионных каналах структуры. Примером могут служить такие апатиты, как $Pb_8K_2(PO_4)_6\Box_2$ [106], $\Box Pb_9(PO_4)_6\Box_2$ [107], $Pb_{10}((PO_4)_4(SiO_4)_2\Box_2$ [108]. Кластеры вакансий (например, $\Box OH\Box Ca_2HPO_4$) возникают в синтетическом Ca(OH)₂-дефицитном гидроксиапатите [109]. Другой тип вакансий в анионных каналах связан с включением двухвалентных анионов (например, O^{2-} , S^{2-} и CO₃²⁻) в каналы по механизму замещения (1.2). Кроме того, установлено, что высокая концентрация вакансий и их упорядочение может приводить к снижению симметрии структуры, например, за счёт потери оси 6₃ в $Pb_{10}(PO_4)_6O\Box$ [110].

1.4.1.3 Двухзарядные анионы

Частичное или полное замещение однозарядных ионов в каналах структуры апатита различными двухзарядными анионами также хорошо описано. Например, на замещение O²⁻ на F⁻ указывает обнаружение природных богатых кислородом фторапатитов [111], а также представленный в литературе синтез оксиапатитов [112,113]. Встраивание карбонатных ионов при образовании карбонат-апатитов
типа А (Ca₁₀(PO₄)₆CO₃ \Box , Ba₁₀(PO₄)₆CO₃ \Box , Sr₁₀(AsO₄)₆CO₃ \Box) было подтверждено ИКспектроскопически. Также установлено, что плоские ионы CO₃²⁻ в анионных каналах ориентированы параллельно оси *c*, чтобы минимизировать стерическую деформацию [114]. Аналогично было установлено образование Ca₁₀(PO₄)₆(NCN) \Box при нагревании карбонат-апатита типа А в атмосфере NH₃ [115].

1.4.1.4 Нейтральные молекулы

Нейтральные молекулы (H_2O , O_2 и CO_2) предположительно также могут существовать в анионных каналах апатита [116]. В данном случае речь идёт не столько об изоморфном включении, сколько об интеркаляции. В результате такого рода внедрения в анионных каналах структуры могут оказаться не только указанные выше небольшие молекулы, но и достаточно крупные органические молекулы, такие как глицин [117] и амино-2-этилфосфат [118].

1.4.2 Замещения в позиции М

В природных апатитах часто встречаются замещения кальция не только на другие двухзарядные катионы (Sr²⁺, Pb²⁺, Ba²⁺, Mn²⁺ и др.), но также на одно-(например, Na⁺), трёх- (P3Э³⁺), четырёх- (Th⁴⁺ и U⁴⁺) и даже шестизарядные катионы (U⁶⁺) [119]. Особенно ярко такие замещения сказываются на составах биогенных апатитов [116,120]. Поскольку в кристаллической структуре существуют две кристаллографические позиции катионов (раздел 1.3), то возможное упорядочение катионов между ними не только представляет интерес для структурных исследований, но и существенно сказывается на механизмах замещения. В общем случае эти механизмы могут быть описаны схемами (1.3), (1.4), (1.6) и представленными ниже:

$$M^{2+} = Ca^{2+}$$
(1.7)

$$\Box + 2TO_4^{2-} = Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} \tag{1.8}$$

$$2\mathbf{M}^{+} = \mathbf{C}\mathbf{a}^{2+} + \Box \tag{1.9}$$

$$M^{+} + M^{3+} = 2Ca^{2+}$$
(1.10)

$$M^{+} + TO_{4}^{2-} = Ca^{2+} + PO_{4}^{3-}$$
(1.11)

$M^{3+} + TO_4^{4-} = Ca^{2+} + PO_4^{3-}$	(1.12)
$2M^{3+} + \Box = 3Ca^{2+}$	(1.13)
$2M^{3+} + TO_4^{5-} = 2Ca^{2+} + PO_4^{3-}$	(1.14)
$\mathbf{M}^{4+} + \Box = 2\mathbf{C}\mathbf{a}^{2+}$	(1.15)

1.4.2.1 Двухзарядные катионы

Стронций является одним из наиболее распространённых заместителей катиона М в апатитах и образует обширные ряды твёрдых растворов с кальцием в природных апатитах [121,122]. Кроме того, существует несколько индивидуальных стронциевых минералов группы апатита (например, беловит-(La), беловит-(Ce) и др). Для гидрокси- и хлорапатитов были получены непрерывные ряды твёрдых растворов между Рb- и Ca-апатитами [123,124]. Система непрерывных твёрдых растворов Ва-Са была синтезирована для хлорапатитов [125].

Мп-замещённые апатиты достаточно хорошо изучены, поскольку легированный марганцем фторапатит используется при создании люминесцентных ламп, а в природных апатитах Mn распространён также широко.

Помимо марганецсодержащих твёрдых растворов существуют и полностью замещённые синтетические Mn-апатиты, состава Mn₁₀(PO₄)₆(OH)_{0,2}Cl_{1,8} [126]. Железо в природных апатитах встречается только в качестве второстепенного или следового элемента и редко превышает 1 масс % в виде FeO, однако сообщалось, что предел растворимости железа во фторапатите может достигать ~15 мол. % [127].

Магний также ограничено растворим в апатитах. Попытки получить Mgапатиты приводили к получению кальциевых фаз с адсорбированным на поверхности в форме фосфатов магнием [128]. Немногочисленные же фазы, в которых магний находится непосредственно в кристаллической структуре, представлены в большей степени оксисиликатами Mg₂P3Э₈(SiO₄)₆O₂ [42].

Другие двухзарядные катионы, замещающие Ca^{2+} в апатитах (Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Sn²⁺, Eu²⁺) имеют достаточно низкие пределы растворимости – до 15-25 мол

% [129], хотя в исключительных случаях способны формировать индивидуальные кристаллические фазы (Cd²⁺).

1.4.2.2 Однозарядные катионы

Натрий является обычным минорным компонентом в природных фосфатных кальциевых апатитах [130–132], а в синтетических апатитах может становиться одним из основных ионов катионной подрешётки. Калий, литий и рубидий являются лишь следовыми компонентами в природных апатитах, но достигают значительных концентраций в некоторых синтетических фазах [106,133]. Для изоморфного внедрения однозарядных ионов в структуру апатита должно также происходить включение ионов $P3Э^{3+}$ или связанное замещение в анионном каркасе структуры (например, CO_3^{2-} или SO_4^{2-} на PO_4^{3-}) [89,112].

В литературе имеются сведения о внедрении в структуру апатита также ионов NH_4^+ и H_3O^+ [134–136]. В частности, было показано, что ион NH_4^+ встречается (при содержании до 0,12 масс.% N) в карбонатных апатитах, осаждённых из аммиачных растворов, что является следствием механизма (1.9), предусматривающего образование катионных вакансий.

1.4.2.3 Трёхзарядные катионы

Минералы группы апатита давно известны как важные носители РЗЭ и Y в магматических, метаморфических и осадочных породах [130,137], а также в биомассе [138,139]. Способность апатитов вмещать значительные количества РЗЭ и Y также подтверждается образованием многих природных и синтетических РЗЭ-апатитов [112,140–142].

Для замещения Ca^{2+} на $P3Э^{3+}$ (и Y^{3+}) в апатитах было предложено четыре основных типа механизмов видов (1.6), (1.10), (1.12) и (1.13) [42,130,142,143].

Механизм (1.6), включающий одновременную замену ионов O²⁻ или S²⁻ на ионы F⁻ в анионных каналах на оси *c*, был продемонстрирован при синтезе Ca₈P3Э₂(PO₄)₆O₂ [142] и Ca_{10-x}Eu_x(PO₄)₆S_{1+x/2} $\Box_{1-x/2}$ [144,145]. Механизм (1.10) подтверждён на основе данных по составу природных апатитов (например, [130–132] и в значительной степени отвечает за размещение P3Э в беловитах [89,146].

Хотя известно, что конечный состав Na₅P3Э₅(PO₄)₆F₂ для этого замещения нестабилен. были синтезированы промежуточные составы, такие как $Na_4P3Э_4Ca_2(PO_4)_6F_2$ [147]. Апатит состава $Ca_4P3Э_6(SiO_4)_6F_2$ синтезирован по механизму (1.12) [147], который также реализуется при образовании твёрдых растворов между гидроксиапатитом и бритолитом-(Y) [148]. И, наконец, механизм (1.13), подразумевающий образование катионных вакансий, частично реализуется синтетических □СаРЗЭ₈(SiO₄)₆F₂ размещении РЗЭ в структуре при И $\Box_2 P3 \Im_8 (SiO_4)_6 \Box_2 [129].$

Другим широко изученным трёхзарядным катионом в апатитах является Sb³⁺, поскольку легированный сурьмой фторапатит действует как активатор в люминесцентных лампах [149,150]. Также в синтетических оксиапатитах могут встречаться ионы Bi^{3+} ($Bi_2Ca_8(PO_4)_6O_2$ [113], $Bi_2Ca_8(VO_4)_6O_2$ [151]) и Cr^{3+} ($Cr_2Sm_8(SiO_4)_4(SiO_3N)_2O_2$ [152]), что предполагает реализацию механизма замещения вида (1.6).

1.4.2.4 Четырёхзарядные катионы

Согласно литературным данным повышенное количество Th в природных апатитах встречается в богатых P3Э разновидностях (например, до 15,9 масс.% ThO₂ в бритолите-(Ce)) из щелочных и околощелочных магматических пород [153– 155]. Уран также является распространённым или следовым элементом (до 3,4 масс.% UO₂) в природных апатитах [156], хотя содержание U в апатитах по данным некоторых ранних исследований может быть завышено из-за часто встречающихся включений, богатых ураном [157]. Данные по составу показали, что ионы Th⁴⁺ замещают Ca²⁺ по механизму (1.15). Аналогичным образом Кларк и Альтшулер (1958) [156] предположили, что U в апатитах существует в основном в форме четырёхзарядного иона, внедряясь по аналогичному торию механизму.

1.4.3 Замещения групп ТО4

Группа PO₄³⁻ в апатитах обычно замещается различными другими тетраэдрическими анионными группами (AsO₄³⁻, VO₄³⁻, MnO₄³⁻, CrO₄³⁻, BO₃³⁻, SO₄²⁻,

SeO₄²⁻, CrO₄²⁻, BeF₄²⁻, CO₃²⁻, SiO₄⁴⁻, GeO₄⁴⁻, SbO₃F⁴⁻, SiO₃N⁵⁻, ReO₅³⁻ и BO₄⁵⁻). В литературе обсуждалась возможность замещения фосфатного иона группой (OH)₄⁴⁻ по аналогии с «гидрогранатами», однако экспериментальных подтверждений такого замещения нет [158,159]. Предлагаемые механизмы замещения группы PO₄³⁻ в минералах апатитовой группы описываются схемами (1.5), (1.8), (1.11), (1.12), (1.14), а также представленными ниже:

$$TO_4^{3-} = PO_4^{3-}$$
 (1.16)

$$TO_4^{2-} + TO_4^{4-} = 2PO_4^{3-}$$
(1.17)

1.4.3.1 Трёхзарядные анионные группы

Обширное замещение группы PO_4^{3-} на тетраэдрический ион AsO_4^{3-} было установлено по существованию совершенного изоморфизма между пироморфитом $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ и миметитом $Pb_{10}(AsO_4)_6Cl_2$ [160]. Исключением является несмешиваемость $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и $Ca_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$ [161]. Более того, ни в одной опубликованной работе не упоминается возможное упорядочение распределения замещающихся групп TO_4^{3-} .

Среди трёхзарядных анионов другим распространённым замещающим ионом является VO_4^{3-} [151]. В частности, был обнаружен совершенный изоморфизм между $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ и $Ca_{10}(VO_4)_6F_2$ [84]. Синтетические апатиты с внедрёнными ионами MnO_4^{3-} и CrO_4^{3-} также давно известны [162–164].

1.4.3.2 Двухзарядные анионные группы

Взаимное замещение SO_4^{2-} и PO_4^{3-} обнаружено как на природных апатитах [132,165,166], так и в случае синтетических фаз [167]. Общие корреляции между содержанием Si и S в природных апатитах [166,168,169] указывают механизм замещения (1.17).

Установлено также, что SO_4^{2-} и SiO_4^{4-} в эллестадитах встречаются в неизменно равных пропорциях, что говорит о возможном упорядочении Si и S в структуре [168,170].

Данные по составу природного и синтетического фторапатита [165,166] указывают на возможность связанного гетеровалентного замещения типа (1.11).

Внедрение ионов CO₃²⁻ в структуру апатита также возможно с образованием карбонат-апатита В-типа, т.е. с группы PO₄³⁻ [116]. Для таких процессов были предложены механизмы компенсации заряда (1.8), (1.11) и (1.17).

Рентгеноструктурные исследования синтетических карбонатсодержащих апатитов [120] показали, что дисбаланс зарядов, возникающий при замене CO_3^{2-} на PO_4^{3-} , компенсируется в основном катионными вакансиями. Однако остается неопределённость в распределении этих вакансий по кристаллографическим позициям 4*f* и 6*h* [116,171].

Два других двухзарядных комплексных иона, которые, как было показано, замещают PO_4^{3-} в синтетических апатитах, – это SeO_4^{2-} и CrO_4^{2-} [133,172]. Существование апатитов составов $Pb_6K_4(PO_4)_4(SeO_4)_2\Box_2$ и $Pb_6K_4(AsO_4)_4(SeO_4)_2\Box_2$ предполагает сопряжённое замещение по механизму (1.11). Для апатитов $K_6Pb_4(CrO_4)_6F_2$ и $Sr_{10}(SiO_4)_3(CrO_4)_3F_2$ [172] реализуются механизмы компенсации заряда видов (1.11) и (1.17).

1.4.3.3 Четырёхзарядные анионные группы

Совершенный изоморфизм между гидроксиапатитом и бритолитом-(Y) свидетельствует о широком замещении PO_4^{3-} на SiO₄⁴⁻, что подтверждено данными, полученными как на природных апатитах, так и синтетических. Соответствующие механизму схемы замещения ((1.12) и (1.17)) обсуждались выше.

Помимо силикатных ионов из четырёхзарядных ионов также важно упомянуть GeO_4^{4-} , присутствующие в многочисленных синтетических апатитах составов $M_{10}(\text{TO}_4)_3(\text{GeO}_4)_3\text{F}_2$ (M = Sr, Pb; T = S, Cr) и $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{GeO}_4)_2\square_2$ [172,173]. Эти составы позволяют предположить, что зарядокомпенсирующие механизмы присоединения ионов GeO_4^{4-} имеют вид (1.5) и (1.17).

Необходимо отметить, что также в природном миметите обнаружено замещение GeO₄⁴⁻ на AsO₄³⁻ [174].

1.4.3.4 Пятизарядные анионные группы

Предполагается, что ионы SiO₃N⁵⁻ встречаются в синтетических силикатных оксиапатитах [175,176], и, предположительно, включаются в них путём сопряжённого замещения типа (1.14), на что указывает существование апатита состава $Sm_{10}(SiO_4)_4(SiO_3N)_2O_2$ [177].

Выше отмечалось, что синтетические редкоземельные боросиликатные оксиапатиты предполагают присутствие ионов ВО₄⁵⁻ [178], которые могут быть внедрены по механизму сопряжённого замещения (1.14).

Также было показано, что существует совершенный изоморфизм между $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$ и $Y_{10}(SiO_4)_4(BO_4)_2O_2$, где замещение протекает следующим образом:

$$BO_4^{5-} + Y^{3+} = SiO_4^{4-} + Ca^{2+}$$
(1.18)

Общим итогом замещения ионов Ca^{2+} другими катионами является изменение параметров решётки в зависимости от размера ионов. Логично предположить, что более крупные катионы могут увеличивать объём ячейки, увеличивая параметр ячейки *a*. Однако это утверждение не справедливо, в основном в тех случаях, когда двухзарядный катион замещается однозарядным. Образование вакансий в анионном канале уменьшает его диаметр и, следовательно, уменьшает параметр *a* [179].

Локализация замещающих катионов в апатитовой структуре также в целом коррелирует с их ионным радиусом [180], т.к. область вокруг положения 4*f* меньше по объёму, чем вокруг позиции 6*h* [74]. Упрощённые рассуждения могут привести к выводу, что катион с большим радиусом, чем радиус Ca²⁺, должен локализоваться преимущественно в позиции 6*h*. Однако некоторые эксперименты показали обратное. Вероятно, на эти процессы большое влияние оказывает вид аниона в канале. Например, во фторапатите ион Mn^{2+} замещает кальций в положении 4*f*, тогда как в хлорапатите он замещается одновременно в обеих позициях [180]. Таким образом, заряд ионов и прочность соответствующих связей влияют на

распределение катионов между этими двумя положениями. Другое объяснение заключается в том, что движущей силой процесса распределения катионов является оптимизация взаимодействия металл-кислород: положение 4f позволяет размещать более крупные катионы из-за бо́льших расстояний М-О. Однако при увеличении числа более крупных ионов отталкивание между атомами в позиции 4f приводит к увеличению параметра c, что частично сдерживается размещением атомов металла в положении 6h [181]. В то же время в случае трёхзарядных ионов их изоморфная активность, по-видимому, в большей степени зависит от плотности заряда, чем от их ионных радиусов [182].

Изучение специфики изоморфных замещений, как ИЗО-, так И наиболее становится гетеровалентных, актуальным В приложении к синтетическому гидроксиапатиту Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. ГАП не идеален ДЛЯ использования в качестве заменителя кости при нагрузках из-за своей хрупкости и недостаточной прочности. К другим его недостаткам можно отнести высокую степень кристалличности, приводящую к снижению скорости резорбции чистого ГАП при имплантации. Чтобы преодолеть эти проблемы, ГАП легируют или замещают различными металлами, такими как магний [183–185], марганец [186], цинк [187], титан [188] и стронций [189], чтобы повысить его механическую прочность. Более того, такого рода замещения, как правило, позитивно сказываются на ускорении процессов образования костной ткани [181] и резорбцию материала *in vivo* и *in vitro* [189].

Замещённые гидроксиапатиты, имитирующие нативный биоапатит, могут использоваться в качестве наполнителя для биокомпозита, в качестве каркаса для вновь выращенной костной ткани или в виде костного цемента для восстановления и замены больных и повреждённых частей опорно-двигательного аппарата. Другие биомедицинские области применения таких материалов – это агенты доставки лекарств или генов, биомагнитные частицы и флуоресцентные маркеры. И, наконец, стоит упомянуть об использовании замещённых гидроксиапатитов в качестве биоактивного покрытия металлических костных имплантов. Такие покрытия могут повышать остеоинтеграцию, предотвращать отторжение имплантов и служить носителями для антимикробных препаратов.

Биоапатитная керамика, полученная частично или полностью из биогенных источников, лучше воспринимается живыми организмами и является достаточно недорогой благодаря доступности во всём мире. Однако такого рода биогенный материал может содержать различные примеси и неоднородности. В отличие от него синтетические ГАП могут быть синтезированы в контролируемых условиях с предсказуемыми и воспроизводимыми свойствами, а также с лучшим контролем над примесями. Биогенные апатиты имеют заданный состав, в то время как состав синтетически замещённых ГАП можно хорошо регулировать путём простого подбора степени прекурсоров и реакционного соотношения замещения прекурсор/раствор, соответственно, и получать конечный продукт с заданными свойствами. Кроме того, синтетические производные ГАП могут быть замещены ионами, которые обычно не присутствуют в биоапатитах, например Ag^+ , Mn^{2+} , Ti^{4+} , что может улучшить их антибактериальные и механические свойства или коррозионную стойкость.

Однако следует критически отметить, что лишь в ограниченном числе работ была проведена всесторонняя биологическая оценка поведения таких веществ *in vitro* и/или *in vivo*. Несмотря на то, что в лабораторных условиях было создано уже большое количество синтетических ГАП с разными замещениями и опубликовано большое количество работ, результаты исследований во многих случаях ещё очень далеки от коммерческого применения.

1.5 Области применения материалов на основе апатитов

Первые химические удобрения появились после того, как в 1843 году Лоус разработал метод их производства, и к 1850-м годам в Великобритании и Германии работало более десятка заводов по производству суперфосфата [190]. В 1900 году мировое производство составляло более 4,5 миллионов тонн в год (по данным Международной ассоциации производителей удобрений), при этом в процессе переработки использовалось большое количество серной кислоты. Сегодня

используются три основных типа фосфорных удобрений: обычный суперфосфат (20 % от общего объёма), фосфат аммония (65 %) и тройной суперфосфат (10 %), а общее потребление составляет более 130 млн тонн в год. Традиционное использование фосфатного сырья, в том числе апатитов *sensu stricto*, в качестве сырья для получения фосфорной кислоты остаётся их крупнейшей областью применения с точки зрения объёма и инвестиций. Однако за последние три десятилетия появился ряд принципиально новых технологий на основе апатитных материалов.

1.5.1 Захоронение радиоактивных отходов

Керамические варианты захоронения ядерных отходов в различных формах разрабатываются уже более 50 лет [191–193], а первые эксперименты, подробно описывающие возможное участие апатита в этом процессе, были представлены ещё в 1982 году [194]. Апатиты являются подходящими матрицами для иммобилизации радионуклидов по трём причинам. Во-первых, они могут вмещать широкий спектр продуктов деления, актинидов и загрязнителей переработки, часто – в высокой концентрации. Во-вторых, хорошо известна радиационная стойкость апатитов в природе [195], а многочисленные лабораторные исследования показывают, что их прочность не будет нарушена даже при высоких потоках радиации, которые могут возникнуть вскоре после захоронения [196,197]. Наконец, синтез апатитов относительно прост в экранированных средах. Для некоторых продуктов деления, таких как ¹²⁹I, апатит является чуть ли не единственным вариантом из ограниченного числа менее растворимых структурных типов, которые могут химически связывать такие отходы для хранения [96,198]. Совсем недавно силикатные апатиты также были изучены на предмет включения в них плутония и урана [199].

Высокий структурного потенциал типа апатита захоронения ДЛЯ радиоактивных отходов обусловлен непосредственно кристаллохимической способностью адаптацией его каркасной структуры [200,201], быть нестехиометричным и возможностью увеличивать число мест для катионов за счёт

снижения симметрии. Эти свойства позволяют апатитам «реагировать» на изменения состава отходов без необходимости корректировки фазового состава, т.е. изменения количества различного рода стабилизирующих добавок.

1.5.2 Катализ

Некоторые апатиты исследуются в качестве гетерогенных катализаторов [202–204]. Например, гидроксиапатит показал высокую каталитическую активность и селективность в реакции присоединения по Михаэлю [205] с участием тиофенола и различных хальконов. Интересно, что в данном случае каталитическая активность гидроксиапатита проявляется не внутри туннельных каналов структуры, как в случае некоторых цеолитов, а на поверхности, кислотный характер которой усиливает нуклеофильность тиола. Если такие каталитические реакции окажутся жизнеспособными, апатиты станут экологически безопасной альтернативой основным современным гомогенным катализаторам.

Гидроксиапатит также демонстрирует потенциал в фотокатализе, как в качестве самостоятельного катализатора, так и в качестве материала-носителя для полупроводников [206]. В этом случае высокая сорбционная способность апатита сочетается с его каталитической активностью, что позволяет одновременно разрушать загрязняющие вещества и улавливать их для последующей утилизации.

1.5.3 Электролиты топливных элементов

Алюмосиликатные [207,208] и германосиликатные [209,210] апатиты могут играть роль электролитов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ/SOFC), которые могут стать важными компонентами чистых энергетических систем. Идея использования такого рода фаз состоит в том, чтобы достичь высокой ионной проводимости (σ) при минимально возможных температурах. Например, в то время как диоксид циркония, стабилизированный иттрием, в настоящее время де-факто является стандартным оксидом для использования, имея $\sigma = 1 \cdot 10^{-3}$ См·см⁻¹ при 500°C, La₁₀(SiO₄)₆O₃ же имеет проводимость в четыре раза больше ($\sigma = 4,3 \cdot 10^{-3}$ См·см⁻¹) при той же температуре [211]. Снижение рабочей температуры ТОТЭ (в настоящее

время она составляет 950-1050 °C) может увеличить срок их службы за счёт уменьшения разрушительных реакций на границах раздела фаз и значительно снизить стоимость за счёт замены керамических соединительных элементов на менее дорогие металлы.

1.5.4 Проницаемые реакционные барьеры

Концепция проницаемого реакционного барьера (ПРБ) предполагает траншей вокруг загрязнённых участков, которые создание заполняются материалом, обладающим специфической химической активностью и высокой проницаемостью для воды, чтобы эффективно предотвратить миграцию загрязняющих веществ в окружающую среду. Такая технология была реализована в нескольких вариантах, включая цеолитные материалы, ноль-валентное железо и апатиты. В последнем случае была разработана технология, известная как ApatiteIITM, которая в настоящее время проходит испытания на различных объектах [212]. Этот фосфатный апатит был оптимизирован химически и микроструктурно для адсорбции и фиксации широкого спектра токсичных и радиоактивных веществ и имеет номинальный состав Ca_{10-x}Na_x(PO₄)_{6-y}(CO₃)_y(OH)₂. Принципиальными особенностями этого материала, делающими его особенно перспективным для рекультивации, являются низкое содержание фтора, более высокое содержание карбоната и натрия, высокая чистота с небольшим количеством микроэлементов, рентгеноаморфность и высокая пористость.

Для фиксации металлов доминирующим механизмом иммобилизации являются реакции растворения-осаждения, а не решёточный ионный обмен как в случае распространённых в настоящее время аналогов. В случае свинца (а также урана, церия и плутония) последовательность реакций такова: $Ca_{10-x}Na_x(PO_4)_{6-y}(CO_3)_y(OH)_2 + 14H^+ \rightarrow (10-x)Ca^{2+} + xNa^+ + (6-y)[H_2(PO_4)]^- + yH_2CO_3 + 2H_2O$

 $10Pb^{2+} + 6[H_2(PO_4)]^- + 2OH^- \rightarrow Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 12H^+$

Однако для цинка, кадмия и других переходных металлов осаждаются неапатитные фазы.

1.5.5 Биоматериалы

Гидроксиапатит, а также материалы на его основе, полученные путём его химической модификации или использования его совместно с металлическими, полимерными и керамическими объектами, являются принципиально важными объектами биомедицинского материаловедения. Поскольку гидроксиапатит представляет собой кристаллохимический аналог неорганического компонента нативной костной ткани, то он *а priori* оказывается в фокусе внимания исследователей [213]. При этом со временем стало очевидно, что необходимо расширить круг рассматриваемых в данном контексте объектов, поскольку и другие фосфаты кальция также, а порой – лучше, подходят на роль минерального компонента синтетической биокерамики [214–217]. Тем не менее, ГАП и его производные всё ещё активно исследуются, постепенно расширяя круг своего возможного практического применения в области медицины.

1.5.5.1 Ортопедические материалы

Заменители костной ткани на основе ГАП стали ценной альтернативой традиционным ауто- и аллотрансплантатам в ортопедии благодаря своей способности преодолевать такие ограничения, как иммунное отторжение [218]. Последние исследования подчёркивают универсальность и потенциал материалов на основе ГАП за счёт применения факторов роста [218], создания макропористой структуры [219], что способствует формированию новой кости *in vivo*. Кроме того, возможно включение антибиотиков в такого рода материалы для снижения воспаления и ускорения регенерации [220].

Другим вариантом использования ГАП в ортопедии является создание покрытий для металлических имплантов. Металлические импланты обладают превосходными механическими свойствами и биосовместимостью, что делает их крайне важными в ортопедии. Однако низкий уровень остеоинтеграции и отсутствие способности предотвращать инфекции остаются серьёзными препятствиями при их применении. Покрытия из ГАП стали перспективным решением благодаря тому, что они имитируют неорганическую составляющую натуральной кости, способствуя формированию интерфейса «кость-имплант» [221]. Чаще всего в таких ситуациях ГАП применяется в виде плазменнонапылённых покрытий [222].

1.5.5.2 Стоматологические материалы

Успех стоматологических имплантов зависит от остеоинтеграции, которая представляет собой прямое соединение между живой костью и поверхностью импланта. В стоматологии ГАП используется в виде покрытия, нанесённого с помощью аэрозольного осаждения без последующей термической обработки на титановые зубные импланты [223,224].

Регенерация костной ткани пародонта также является важным аспектом здоровья полости рта, влияющим на восстановление целостности и функции тканей пародонта, пострадавших в результате заболеваний или травм. Для этой цели было разработано несколько видов биоматериалов на основе гидроксиапатита с коллагеном, синтетическими полимерами и др. для управляемой регенерации костей и тканей [225].

1.5.5.3 Системы доставки лекарств

ГАП также стал перспективным биоматериалом для доставки лекарств [226], в том числе с их контролируемым высвобождением [227,228] при использовании в области стоматологии, ортопедии и при создании нейропротезов [229,230]. ГАПпокрытия могут использоваться в качестве носителей лекарств, обеспечивая контролируемое высвобождение и минимизируя побочные эффекты, связанные с системным введением лекарств [231].

Пористые ГАП-скаффолды привлекли значительное внимание благодаря своему потенциальному применению В инженерии костной ткани И ортопедических системах доставки лекарств [232]. Трёхмерный пористый скаффолд поверхностно-привитого гидроксиапатита/поли(лактид-со-ИЗ (g-HAP/PLGA) продемонстрировал улучшенную совместимость гликолида)

интерфейсов, механические свойства и биосовместимость, что делает его перспективным в качестве материала для фиксации костей [233].

1.5.5.4 Лечение рака

Терапия рака – направление, которое в значительной степени выиграло от достижений в области биоматериалов, органической химии, биоинженерии и материаловедения. Разработка новых систем доставки лекарств, целевых и комбинированных методов лечения открыла новые возможности для более эффективной борьбы с раком [234-236]. Так, магнитные наночастицы железосодержащего гидроксиапатита продемонстрировали высокий потенциал в [234]. гипертермии in vivo Композитные терапии рака нановолокна полисульфона/наногидроксиапатита (PSu/nHAp), изготовленные методом электроспиннинга с различной концентрацией ГАП (0-8 масс.%), показали эффективность in vitro в качестве биоактивных и биосовместимых имплантов для послеоперационной терапии рака желудка [235]. Наночастицы гидроксиапатита, легированные селеном, также были исследованы на предмет их потенциального применения в терапии костных опухолей [237].

1.6 Получение и исследование апатитов: перспективные направления

Представленный выше материал очевидным образом демонстрирует, что структурный тип апатита достаточно хорошо изучен с точки зрения своего химического многообразия и особенностей кристаллической структуры. Однако, исходя из областей, где материалы на основе апатитов, могут быть успешно применены (и применяются), можно наметить некоторые направления исследований, с одной стороны, существующие в зачаточном состоянии, с другой – наиболее перспективные с точки зрения практической значимости.

В первую очередь речь идёт о разработке и дальнейшей оптимизации существующих подходов к получению апатитов. Снижение себестоимости за счёт использования более доступных реактивов, снижения температуры и сокращения времени синтеза является непреходящей ценностью для технологов. В то же время

необходимость получения продукта определённого класса чистоты, фазового состава или специфической морфологии, а, следовательно, обладающего определённым комплексом свойств, также будет постоянным драйвером развития данного направления. В связи с этим в данном исследовании вопросам синтеза отводится принципиально важная роль первой экспериментальной главы (Глава 3).

Далее следует отметить необходимость углубления представлений о кристаллической структуре апатита с точки зрения её устойчивости. В частности, в литературе не встречаются данные о морфотропных превращениях в апатитах, связанных с существованием изоформульных, но неизоструктурных фаз. При этом прогнозируемость поведения материала в условиях изменения химического состава под действием факторов внешней среды является принципиально важным, особенно при возможности резкого изменения кристаллической структуры.

Кроме того, ранее проведённые работы по исследованию синтетических и природных фаз однозначно свидетельствуют о потенциально широкой вариативности симметрии апатитов, а, следовательно, наличии полиморфных превращений. При этом стоит отметить, что существенное расширение поля данных о полиморфизме апатитов стало возможным только после применения метода *in situ* терморентгенографии, что было опубликовано в ряде работ и кандидатской диссертации соискателя (Глава 4).

Применение порошковой рентгенографии для исследования поведения апатитов в широком температурном интервале также позволило выйти на технологически важные параметры материалов, а именно коэффициенты теплового расширения. До работ, представленных в данном диссертационном исследовании такого рода исследования носили фрагментарный характер [238– 243], о чём подробно было написано в работе «High-temperature in situ XRD investigations in apatites. Structural interpretation of thermal deformations», опубликованной соискателем в книге «Apatite: Synthesis, Structural Characterization and Biomedical Applications». Изучение температурных зависимостей параметров элементарной ячейки для апатитов в широком диапазоне температур оказывается

также важным с точки зрения характеризации термических деформаций структуры, приводящим к её перестройке вплоть до изменения структурного типа (Глава 5).

Термодинамические исследования *а priori* являются наиболее сложно осуществимыми вне зависимости от специфики объектов исследования. Среди публикаций, посвящённых апатитам в этом контексте, можно найти лишь ограниченный ряд достаточно старых работ по измерению изобарной теплоёмкости ряда фаз в низкотемпературной области [244-246] и новые публикации Денисовой Л.Т. с результатами аналогичных исследований на базе ДСК-экспериментов [247–250], а также работ соискателя по моделированию фазовых диаграмм бинарных систем, ставшие существенной частью диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук [251]. В Главе 6 представлены результаты изучения изобарных теплоёмкостей апатитов, существенно отличающихся по химическому составу, в ходе которых обнаружены некоторые аномалии, получившие толкование с точки зрения особенностей химического состава и структуры изученных фаз. Также впервые показано непосредственное применение такого рода данных для термодинамического моделирования процессов, происходящих с апатитными материалами в условиях реальной эксплуатации.

Как уже отмечалось, основное направление изучение апатитов в настоящее время – биомедицинское материаловедение. Расширение круга материалов с прогнозируемыми свойствами, пригодных для такого использования, также является одним из основных направлений развития рассматриваемой области. Причём речь идёт уже не просто о создании биомиметических материалов, но и модификации их свойств за счёт улучшения биосовместимости в широком смысле этого слова, а также расширения поля направлений использования таких материалов (Глава 7).

Глава 2. Экспериментальные подходы и методы исследования

2.1 Физико-химические методы исследования

Для полной характеризации объектов исследования с точки зрения их химического состава, кристаллической структуры, фазовой чистоты, спектроскопических и термофизических свойств использовался комплекс различных физико-химических методов анализа на современном оборудовании с использованием актуального программного обеспечения.

2.1.1 Элементный анализ

Химическую чистоту и состав полученных образцов изучали методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа на воздухе с помощью рентгенофлуоресцентных длинноволновых дисперсионных спектрометров Shimadzu EDX-900HS и Shimadzu LAB CENTER XRF-1800 по методу фундаментальных параметров (ΦΠ) образцом. с одним стандартным Интенсивность линий Ка измеряли трижды при 40 кВ, 50 мА на Rh-аноде с FPC и SC Состав полученных детекторами. соединений соответствует стехиометрическому с погрешностью не более 0,5%.

Исследование элементного состава также проводили методом энергодисперсионного рентгеновского микрозондового анализа с детектором X-MaxN 20 (Oxford Instruments) (погрешности составили 2,5% для Bi, 3,5% для Ca, 3,8% для P, 4,2% для Na и 6,5% для O).

Анализ проб на общее содержание углерода, водорода и азота (CNH-анализ) осуществлялся с использованием элементного анализатора Vario EL cube для одновременного определения углерода, водорода и азота.

2.1.2 Фазовый и структурный анализ

С целью идентификации полученного вещества, анализа его фазовой частоты и уточнения кристаллической структуры по методу Ритвельда проводили исследования с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (излучение CuK α , $\lambda = 1,5406$ Å, фокусировка по Брэггу-Брентано).

При съёмке порошковых рентгенограмм для идентификации вещества и исследования фазовой устойчивости соединения исследования проводили в интервале углов 20 10-60° с шагом 0,02°, скоростью 2°/мин, напряжении 30 кВ и силе тока 30 мА. Сравнение полученных порошковых рентгенограмм проводили с представленными в кристаллографических базах данных (ICSD [252], COD [253–255]) образцами изоструктурных и изоформульных соединений.

При съёмке порошковых рентгенограмм для уточнения кристаллической структуры вещества исследования проводили в интервале углов 20 10-120° с шагом 0,02°, набором сигнала 11-13 секунд в точке, напряжении 30 кВ и силе тока 30 мА. Модель для уточнения структуры подбиралась с учётом близости химического состава и аналогичности структурного типа, уточнение проводилось до минимизации R-факторов. Для описания профиля пика использовалась функция псевдо-Войта PV_TCHZ, базовая линия описывалась полиномом Чёбышева четвёртого порядка. Уточнение кристаллической структуры проводили в программном комплексе TOPAS v.3.0 [256], визуализацию полученной структуры – в программе ATOMS v.6.1.2 [257].

Для подтверждения полученной информации о структуре соединений, а также идентификации возможных примесей вторичных фаз (в частности, пирофосфатов, пированадатов, веществ, содержащих гидроксогруппы и ионы CO₃²⁻), находящихся в целевом соединении в количестве ниже пределов чувствительности рентгеновского оборудования (< 2 масс.%), использовался метод колебательной ИК спектроскопии.

Спектры записывались на ИК спектрометре Shimadzu FTIR 8400s с образцов, приготовленных в виде таблеток из гомогенизированной смеси KBr и исследуемого вещества ($\omega_{\text{вещества}} = 4 \text{ масс.}\%$) в интервале волновых чисел 4000-400 см⁻¹, число сканирований 30. Обработку спектров проводили на программном обеспечении Shimadzu IRsolution v.1.10 и OriginPro 2017.

2.1.3 Термические исследования

Поведение индивидуальных соединений, твёрдых растворов и композитов в широком диапазоне температур (изучение полиморфных превращений, процессов плавления, термораспада, размягчения полимеров) исследовали с помощью термоанализатора Shimadzu DTG-60H (скорость нагрева 5-10 К/мин, атмосфера азота, алундовый/платиновый тигель) и дифференциальный сканирующий калориметр Labsys Setaram.

Высокотемпературные рентгеновские исследования для подтверждения изменения фазового состава или кристаллической структуры при нагреве проводились на дифрактометре PANalytical Empyrean с высокотемпературной камерой Anton Paar HTK 1200 (диапазон температур 298-1073 К с шагом 100 К, 100 К/час), дифрактометре Shimadzu скорость нагрева XRD-6000 с высокотемпературной камерой Shimadzu HA-1001 (диапазон температур 298-1073) К с шагом 100 К, скорость нагрева 50-100 К/час) и низкотемпературной камерой Anton Paar TTK 450 (диапазон температур 173-473 К с шагом 25-100 К, скорость нагрева 100 К/час, охлаждение жидким азотом). Параметры ячейки для каждой температуры уточнялись с помощью программы UnitCell [258].

Кроме того, метод высокотемпературной рентгеновской дифракции позволяет рассчитать коэффициенты теплового расширения – количественную характеристику тепловой деформации (теплового расширения). Коэффициент теплового расширения связан с изменением параметра (линейного, углового, объёмного) элементарной ячейки *х* при изменении температуры:

$$\alpha_x(\mathbf{K}^{-1}) = \frac{1}{x} \cdot \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}T}$$
(2.1)

На рисунке 2.1 представлен общий вид диаграммы теплового расширения. Диаграмма теплового расширения – это способ представления коэффициентов теплового расширения структуры в различных кристаллографических направлениях. Значение радиус-вектора, построенного от нулевой точки до границы диаграммы, равно значению коэффициента теплового расширения в соответствующем направлении. Расчёт коэффициентов теплового расширения и построение диаграмм проводили в программном комплексе TTT 2.0 [259].



Рисунок 2.1. Диаграмма теплового расширения BaSi₂O₅ при 0 °C

Вакуумная адиабатическая калориметрия используется для определения удельной теплоёмкости веществ, которая затем используется при расчёте термодинамических функций соединений и процессов с их участием.

Для изучения температурной зависимости изобарной теплоёмкости ряда апатитов применялись теплофизические автоматизированные установки БКТ-3.0 и АК-9.02/БКТ-21. Описание конструкции установки и методики измерений приведено в работах [260–262].

Калибровку калориметра проводили измерением теплоёмкости высокочистой меди, синтетического сапфира [263] и бензойной кислоты марки К-2 [264]. Анализ результатов показал, что погрешность измерения теплоёмкости вещества при гелиевых температурах (5 < T < 20 K) составляет 2 %, при росте температуры до 40 К ошибка уменьшается до 0,5 %, при T > 40 К она равна 0,2 %.

2.1.4 Микроскопические исследования

Морфология образцов изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе JSM-IT300LV (JEOL)

с диаметром электронного зонда около 5 нм, током зонда менее 0,5 нА и рабочим напряжением 20 кВ. Исследование топографии поверхности образца проводилось с помощью низкоэнергетических вторичных электронов и обратнорассеянных электронов в режиме глубокого вакуума.

Также для оценки размера частиц мы использовали как данные по уточнению кристаллической структуры методом Ритвельда в программе Topas 3.0, так и расчёты по формуле Шеррера:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta},\tag{2.2}$$

где d – средний размер кристалла (область когерентного рассеяния); К – безразмерный фактор формы частицы (постоянная Шеррера, для сферических частиц считается равной 0,9); λ – длина волны рентгеновского излучения; β – ширина отражения на половине высоты; θ – угол дифракции [265].

2.1.5 Получение и исследование механических свойств керамических образцов

Для спекания керамик была использована технология электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС/SPS), реализуемая на системе Dr. Sinter model SPS-625, которая позволяет в режиме реального времени с помощью прецизионного дилатометра исследовать кинетику усадки порошков на различных стадиях высокоскоростного нагрева, а также непосредственно в процессе спекания варьировать скорость нагрева, величину приложенного давления, осуществлять ступенчатые режимы спекания и др. Режимы спекания и охлаждения подбирались в зависимости от объекта исследования.

Экспериментальное определение твёрдости и коэффициента трещиностойкости образцов проводилась при помощи автоматизированного микротвердомера Struers Duramin-2 по измерению длин диагоналей отпечатка алмазной пирамидки (индентора) на полированной поверхности образца. Размеры диагоналей индентора равны 500 мкм, угол при вершине пирамиды равен 136° (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2. Схема вдавливания индентора в исследуемый образец

Индентирование алмазной пирамидой Виккерса проводилось при нагрузке Р = 2000 г, время нагружения составляло t = 30 с. Коэффициент трещиностойкости (K_{IC}) определялся на основе длины радиальных трещин от отпечатка индентора Виккерса. Значения K_{IC} [МПа/м^{1/2}] рассчитывались по методу Палмквиста:

$$K_{\rm IC} = 0.016 \frac{P}{c^{3/2}} \sqrt{E/H_{\nu}}$$
(2.3)

где Р – нагрузка на индентор, г; с – среднее расстояние от центра отпечатка до конца трещины, м; H_v – твёрдость по Виккерсу, ГПа; Е – модуль упругости материала, ГПа.

2.1.6 Исследование фазовой устойчивости

Исследование фазовой устойчивости апатитов проводилось для того, чтобы дать предварительную оценку возможности использования ряда апатитов в качестве основы биокерамических материалов. Целью данного подхода было установление постоянства или изменчивости химического и фазового состава исследуемого вещества в средах, моделирующих условия *in vivo*, в трёх приближениях, а именно – в трёх разных средах: деионизированной воде, фосфатно-солевом буфере (ФСБ), 0,25% растворе трипсина (Sigma, USA) в ФСБ.

Фосфатно-солевой буфер (ФСБ) — буферный раствор, являющийся водным раствором солей, содержащим хлорид натрия, гидрофосфат натрия, хлорид калия и дигидрофосфат калия. Концентрации ионов в растворе обычно соответствуют концентрациям в теле человека (т.е. данный буферный раствор является изотоническим) и используется в исследовании на клеточных культурах при pH 7,2—7,4.

Трипсин — фермент класса гидролаз, расщепляющий пептиды и белки; обладает также эстеразной (гидролиз сложных эфиров) активностью. Трипсин синтезируется в поджелудочной железе в виде неактивного предшественника (профермента) трипсиногена. Изоэлектрическая точка трипсина лежит при рН 10,8, а оптимум каталитической активности — при рН 7,8—8,0. Трипсины относятся к группе сериновых протеаз и содержат в активном центре остатки серина и гистидина. Данный фермент активно выделяется в области оперативного вмешательства, в связи с чем необходимо понимание изменений характеристик имплантируемых материалов под его воздействием, т.е. вещества должны быть устойчивы к его воздействию. Используемая в исследованиях на клеточных культурах рН 7,2—7,4.

Для исследования фазовой устойчивости образцы веществ в виде порошка в количестве 0,2000 г, помещённые в центрифужные пробирки, заливались 2 мл одной из сред и выдерживались в течение 1, 3 и 24 часов. Далее порошок отделяли с помощью центрифугирования на центрифуге Hermle (LaborTecnikGmbH, Germany) при 4000 об/мин в течение 10 минут. Отделённые порошки анализировались методом зондового микроанализа (раздел 2.1.1) и рентгенофазового анализа (раздел 2.1.2).

2.2 Медико-биологические методы исследования

Поскольку в проводимых исследованиях разрабатывались вещества для последующего создания биокерамических материалов, пригодных для

восстановления твёрдых тканей, а поэтому потенциально биосовместимых и (возможно) обладающих антибактериальными свойствами, в работе использовался определения соответствующих ряд методов для характеристик объектов исследования in vitro. При этом было необходимо определить, как изучаемые вешества влияют на основные характеристики клеточной культуры: жизнеспособность (цитотоксичность материала), способность к размножению (пролиферацию клеток), характеристики роста клеток в культуре, адгезию клеток к поверхности, синтез специфических веществ.

2.2.1 Комплексная методика изучения воздействия материала на функциональные характеристики клеток человека в системе *in vitro*

При комплексной оценке синтезированного растворным методом гидроксиапатита использовалась культура фибробластов. Фибробласты, как типичные механоциты, синтезируют значительное количество структурных белков, среди которых основными являются коллаген, фибронектин, ламинин и т.д., и регуляторных пептидов, обеспечивающих взаимодействие клеток в процессах воспаления и репарации. Для того, чтобы охарактеризовать воздействие гидроксиапатита на функциональное состояние диплоидных фибробластов, были выбраны два продукта их жизнедеятельности: один из основных компонентов межклеточного матрикса — фибронектин и один из важнейших межклеточных медиаторов, принимающих участие в процессе воспаления — интерлейкин 6 (ИЛ-6).

Таким образом, комплексная методика оценки взаимодействия гидроксиапатита с культурой диплоидных фибробластов, включает в себя следующее:

- 1. изучение воздействия на жизнеспособность клеток в культуре;
- 2. изучение воздействия на адгезию клеток к культуральному пластику;
- 3. изучение воздействия на пролиферацию клеток в культуре;
- 4. изучение воздействия на синтез фибронектина;
- 5. изучение воздействия на синтез ИЛ-6.

Преимущество данной модели исследования состоит в том, что практически все параметры можно определить достоверно в одном и том же эксперименте в необходимом количестве повторов, компьютерное архивирование обеспечивает отчётливую наглядность результатов, а использование методов иммуноферментного анализа — высокую точность количественных исследований. Кроме того, для исследования расходуется минимальное количество испытуемого вещества и клеточного материала.

Основным и первым параметром, который всегда определяется при проверке материалов, предназначенных для медицинских целей, является цитотоксичность, т.е. свойство препарата при взаимодействии с клетками повреждать их. В данном случае наиболее целесообразными оказались самые простые методы подсчёта концентрации клеток в процессе роста с одновременным подсчётом процента погибших клеток (окрашенных специальным красителем трипановым синим) и процента неприкрепившихся клеток (оценка адгезии клеток к поверхности).

2.2.1.1 Методика получения первичной культуры дермальных фибробластов человека

Для получения клеточной культуры дермальных фибробластов человека используется метод тканевых эксплантатов [266]. Исходным материалом были биоптаты неизменённой кожи, полученные после косметических операций (т.н. утильная кожа – минимальные остатки кожи не более 1 см², не востребованные при операциях). Используют только материал от пациентов, обследованных на RW, гепатиты, ВИЧ, при получении отрицательных результатов. В анамнезе пациентов отсутствуют онкологические заболевания, туберкулез, заболевания кожи.

Биоптаты кожи забирают в условиях операционной во флаконы со стерильной ростовой средой, которые доставляют в лабораторию. В качестве среды на этом этапе используют среду 199 с антибиотиками (пенициллин/стрептомицин).

Дальнейшая работа с исходным материалом и клеточными культурами проходит в культуральном боксе в условиях ламинара. Образцы кожи тщательно промывают средой с антибиотиками (среда 199, пенициллин/стрептомицин для

культур клеток), очищают от подкожно-жировой клетчатки и подвергают ферментативной обработке. Используют холодовую трипсинизацию (трипсин 0,25%) в течение 18 часов при температуре 4 °C. После ферментативной обработки кусочки кожи механически измельчают до размеров 0,1 см² и в шахматном порядке раскладывают в культуральные флаконы Costar 25 см². В качестве культуральной среды используют среду DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium) с добавлением антибиотиков, 2 % глутамина и 10 % телячьей эмбриональной сыворотки.

Все указанные реактивы и среды, использованные в работе, производства фирмы ООО «НПО ПанЭко» (Россия) зарегистрированы на территории России и имеют сертификаты. В работе используется разовый стерильный пластик («Costar», «Nunc»), протестированный для работы с клеточными культурами.

Дальнейший рост культуры проходит в условиях СО2-инкубатора при 5 % CO_2 , 37 °C. абсолютной По температуре влажности. достижении субконфлюэнтного монослоя проводят пересевы (пассажи) клеток с помощью трипсинизации до накопления достаточной клеточной массы. После четвёртого пассажа клетки можно использовать для экспериментальной работы, т.к. к этому времени культура становится однородной, сопутствующие клетки эллиминируются. На всех этапах роста культуры формирование монослоя и стерильность контролируется ежедневно С помощью инвертированного микроскопа Leica. Кондиционная среда каждой культуры перед использованием в эксперименте обязательно проверяется с помощью ПЦР на наличие микоплазм и вирусов (вирусов герпеса, цитомегаловируса, вируса Эпштейн-Барр). Для ПЦР анализа использовалась система Rotor-Gene 6000 (Австралия) и наборы реагентов ФГУН ЦНИИЭ Роспотребнадзора.

Культура, подготовленная к эксперименту, должна представлять собой микроскопически равномерный монослой с типичным рисунком в виде «завитков». Фибробласты – поверхностно зависимые клетки, имеющие преимущественно веретеновидную, реже – звёздчатую форму, с двумя, тремя выраженными отростками, плотными ядрами, в которых хорошо видны 1-2 ядра, и гомогенной цитоплазмой.

2.2.1.2 Методика определения фибронектина

Фибронектин (ΦH) мультифункциональный _ высокомолекулярный гликопротеин, содержащийся в биологических жидкостях и тканях и участвующий в регуляции функций лейкоцитов, тромбоцитов, ретикулоэндотелиальной системы, пролиферации и дифференцировке фибробластов и эпидермальных клеток. Фибронектин синтезируется фибробластами и является одним из основных компонентов межклеточного матрикса. В процессе роста нормальных фибробластов первых В культуре В течение двух суток происходит внутриклеточное накопление этого белка, а, начиная с третьих суток, фибронектин накапливается в ростовой среде. Как мультифункциональный гликопротеин он обладает определенными химическими, физико-химическими И свойствами иммунологическими И может определяться с помощью иммунохимических методов, одним из наиболее точных из которых является метод иммуноферментного анализа.

Для определения фибронектина количественного используется твердофазный иммуноферментный анализ. Сущность метода состоит BO взаимодействии антигена (фибронектина) co специфическим антителами. взаимодействие (инкубация) Первоначально происходит последовательное антител с определяемым антигеном, а затем с иммуноферментным комплексом. На каждой стадии система доводится до равновесия. Антитела, специфичные к фибронектину, сорбированы в лунках микропланшета. На поверхности лунок происходит связывание фибронектина образцов и стандартов с антителами.

Коньюгат моноклональных анти-фибронектин антител взаимодействует с фибронектином образцов и стандартов, при этом распознается только интактный фибронектин, то есть не распознаются продукты расщепления его молекулы. После инкубации и промывки из лунки удаляется несвязавшийся коньюгат и добавляется субстратный раствор, который взаимодействует с ферментным комплексом с образованием окрашенного раствора.

Интенсивность окраски, измеренная при длине волны 450 нм и длиной волны сравнения 620 нм, прямо пропорциональна концентрации фибронектина, присутствующего в образцах.

Для количественного определения фибронектина использовали иммуноферментные наборы группы компаний ВСМ «Биохиммак». Величину оптической плотности (ОП) регистрировали на иммуноферментном анализаторе Sunrise (Австрия) с использованием программы Magellan, которая В автоматическом режиме позволяет строить калибровочную кривую и определять концентрацию фибронектина.

2.2.1.3 Методика определения интерлейкина-6 (ИЛ-6)

Интерлейкин-6 (ИЛ-6) человека – пептид с молекулярной массой 26 кДа. Он является мультифункциональным цитокином, обладающим широким спектром биологического действия, участвующим в регуляции иммунного ответа (фактор роста и дифференцировки В-клеток, стимулятор продукции иммуноглобулинов), реакции острой фазы, гемопоэза. ИЛ-6 относится к системе провоспалительных цитокинов. ИЛ-6 является плейотропным цитокином, продуцируемым различными клетками. Он синтезируется Т-клетками, моноцитами, стромальными клетками, а также кератиноцитами и фибробластами. Действие этого медиатора проявляется в различных тканях, вызывая индукцию роста или ингибирование роста и дифференцировку в зависимости от природы клеток-мишеней.

Интерлейкин-6 определяли в культуральной жидкости с использованием иммуноферментного набора групп компаний ВСМ «Биохиммак», предназначенных для количественного определения человеческого ИЛ-6 в человеческой сыворотке, плазме, моче, супернатанте клеточных культур и других биологических жидкостях.

Количественное определение ИЛ-6 основано на использовании твердофазного иммуноферментного анализа. Антитела, специфичные к ИЛ-6, сорбированы в ячейках микропланшета. Интерлейкин-6 неизвестных образцов, стандартов и контролей связывается с антителами на поверхности ячеек. Добавляемый коньюгат, биотин-моноклональные-анти-ИЛ-6-антитела, связывает ИЛ-6, захваченный первыми антителами. После инкубации и промывки из лунки удаляется несвязавшийся биотиновый коньюгат, и в ячейки добавляется коньюгат стрептавидин-пероксидаза, связывающий биотин, коньюгированный с ИЛ-6. После второй инкубации и промывки из ячеек удаляется несвязавшийся стрептавидиновый коньюгат, и в ячейки добавляется субстратный раствор, который взаимодействует с ферментным комплексом с образованием окрашенного раствора.

Интенсивность окраски, измеренная при длине волны 450 нм, прямо пропорциональна концентрации интерлейкина-6, содержащегося в образцах. Величину оптической плотности (ОП) регистрировали на иммуноферментном анализаторе Sunrise (Австрия) с использованием программы Magellan, которая в автоматическом режиме позволяет строить калибровочную кривую и определять концентрацию ИЛ-6, по 7 приготовленным, согласно методике, разведениям стандарта.

2.2.2 Метод прямого контакта

Для исследования биологической реакции клеток млекопитающих на воздействие исследуемого материала на модели *in vitro* был также использован метод прямого контакта, так как материал предполагается для использования в непосредственном длительном контакте с кровью и тканями.

B качестве тестовой клеточной культуры были использованы мезенхимальные стромальные клетки (МСК) человека. МСК были получены в лаборатории биотехнологий ФГБУ «ПФМИЦ» Минздрава России. Источником МСК были биоптаты жировой ткани здоровых добровольцев, взятые при пластических операциях. Каждый доброволец представил добровольное информированное согласие на участие в исследовании. Протокол исследования утверждён локальным этическим комитетом ФГБУ «ПФМИЦ» Минздрава России. Клетки выделяли с помощью тепловой ферментативной обработки коллагеназой 1 типа (Sigma) в течение часа при 37 °С и культивировали в полной ростовой среде

при стандартных условиях (абсолютная влажность, 37 °C, 5 % CO₂). Полная ростовая среда имела следующий состав: среда α – MEM, 20 % телячьей эмбриональной сыворотки (ТЭС), глутамин, антибиотики пенициллин/ стрептомицин. Были использованы среды и реактивы фирмы Gibco, пластик фирмы Costar. По достижении субконфлюэнтного монослоя (60–70 %) культуру пересевали. Смену среды проводили каждые 2-3 дня. Для экспериментов использовали культуры третьего пассажа.

Перед вводом в эксперимент фиксировали морфологию клеток, их жизнеспособность с использованием витального красителя трипанового синего и концентрацию клеток в гемоцитометре.

Стерильность культуры определяли стандартными культуральными методами, микоплазмы и вирусы – методом ПЦР.

Для характеристики имунофенотипа клеток культуры использовали панель моноклональных антител: CD 90 FITC, CD 44 FITC, CD 105 PE, CD 73 PE, CD 45 PC5, CD 14 PC5, HLA-DR PC7, CD 34 PC7 с соответствующими изотипическими контролями (Bacman Coulter, CША) на проточном цитофлюориметре BD FACS CANTO II (Becton Dickinson, CША).

Клетки культуры имели характерную фибробластоподобную морфологию, с типичной веретеновидной формой, были чётко очерчены, с выраженными отростками, плотными ядрами.

Жизнеспособность клеток перед посевом на образец составляла 98-99 %, иммунофенотип клеток был характерен для МСК: CD90+, CD105+, CD 73+, CD 44+, CD 45-, CD 14-, HLA DR -, CD 34 - [267]. Концентрация клеток перед посевом на образцы составляла 2·10⁵ /мл. Культура была стерильна, микоплазмами и вирусами не контаминирована.

Исследуемые образцы апатита были простерилизованы многократным промыванием в физиологическом растворе с добавлением антибиотиков (пенициллин/стрептомицин) в течение 24 часов.

Клетки третьего пассажа в концентрации 2·10⁵/мл засевали на исследуемые образцы и контролировали состояние клеток на них через трое суток после начала

взаимодействия. Для визуализации клеток на поверхности образца использовали метод флуоресцентной микроскопии, реализуемый на многофункциональном фотометре-имиджере Cytation 5 (BioTek, USA).

Прижизненное окрашивание ядер клеток, адгезировавшихся на материале, проводили с применением флуорохрома Hoechst 3334 (BD PharmingenTM) обладающего высокой специфичностью к двухцепочечной молекуле ДНК (длина волны возбуждения 377 нм, длина волны эмиссии 447 нм). Окрашивание проводили в соответствии с протоколом производителя.

Для маркировки живых клеток и характеристики их морфологии использовали Calcein AM (BD PharmingenTM), обладающий свойством за счёт повышенной гидрофобности легко проникать в жизнеспособные клетки. Внутри клеток эстеразы отщепляют аминогруппы от нефлуоресцентного кальцеина, который после этого начинает флуоресцировать (длина волны возбуждения 469 нм, длина волны эмиссии 525 нм). Окрашивание Calcein проводили после окрашивания ядер клеток Ноеchst 3334 в соответствии с протоколом производителя.

2.2.3 Стандартный МТТ-тест

Для оценки цитотоксичности материала использовали стандартный MTTтест [268]. МТТ — жёлтый тетразол, восстанавливается в пурпурный формазан в живых клетках. Таким образом, МТТ-тест представляет собой колориметрический оценки метаболической активности клеток. НАДФН-зависимые тест для клеточные оксидоредуктазные ферменты могут, при определённых условиях, клеток. ферменты количество жизнеспособных Эти отражать способны тетразолиевый краситель 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5восстанавливать дифенил-тетразолиум бромид в нерастворимый формазан, который имеет пурпурное окрашивание.

В качестве тестовой культуры использовали культуру дермальных фибробластов человека 4-5 пассажа, полученную в лаборатории биотехнологий университетской клиники ФГБОУ ВО «ПИМУ» Минздрава России. Культура был

стерильна, микоплазмами и вирусами не контаминирована. Жизнеспособность клеток в культуре перед вводом в эксперимент составляла 97 %.

образцы заливали средой DMEM 1 % антибиотиков Испытуемые (пенициллин/стрептомицин) и 2 % телячьей эмбриональной сыворотки на 1 сутки и 7 суток для получения экстракта и помещали в CO₂ инкубатор при 37 °C. Через сутки или через 5 суток экстракт над образцами отбирали. Клетки в концентрации 10⁵/мл засевали на лунки плоскодонного 96 луночного планшета в среде DMEM с 1 % антибиотиков и 10 % инактивированной телячьей эмбриональной сыворотки и культивировали при 37 °C, 5% CO₂ и абсолютной влажности в течение 3 дней. После 3 дней культивирования ростовая среда над клетками заменялась экстрактом образцов в различной концентрации (1:1; 1:2; 1:4). Через 24 часа ОТ культивирования с экстрактом среда в лунках заменялась раствором МТТ и клетки инкубировались с МТТ ещё 4 часа. Раствор МТТ готовился в концентрации 1 мг/мл в сбалансированном растворе Хенкса. Через 4 часа инкубации супернатант осторожно отбирали, добавляли ДМСО (200 мкл), после чего регистрировали оптическую плотность (ОП) при 540 нм на анализаторе Sunrise (Австрия).

Относительную интенсивность роста клеток (ОИР) определяли по следующей формуле:

OИP (%) =
$$\frac{\text{средняя OII в тестовой культуре}}{\text{средняя OII в контроле}} \times 100\%$$
 (2.4)

Полученные данные оценивали, ориентируясь на ранговую шкалу оценки цитотоксичности (таблица 2.1) [269].

Относительная интенсивность роста (ОИР)	Уровень цитотоксичности*
100	0
75 - 99	1
50 - 74	2
25 - 49	3
1 - 24	4
0	5

Таблица	2.1.	Ранговая	шкала	оценки	цитотокс	ичности
---------	------	----------	-------	--------	----------	---------

*Уровень (ранг) цитотоксичности 0 и 1 соответствует нетоксичным материалам, 2-5 – цитотоксичным.

2.2.4 Исследование антибактериальной активности

Бактерицидную активность образцов определяли отношении в грамположительных и грамотрицательных бактерий [270]. В работе использовали Staphylococcus aureus штамм 191 и Escherichia coli штамм 205 (из коллекций кафедры эпидемиологии, микробиологии и доказательной медицины ФГБОУ ВО «ПИМУ» Минздрава России). Бактерии культивировали в течение 24 часов при 37°С на мясопептонном агаре (МПА) (ФБУН «ГНЦ ПМБ», г. Оболенск), затем готовили бактериальную суспензию в стерильном фосфатно-солевом буфере – ФСБ (рН 7,2-7,4; «ПанЭко», Москва) в концентрации 5.10⁴ /мл. По 0,05 мл микробной взвеси помещали на поверхность чистого, ранее обработанного этанолом, предметного стекла (контроль) и на поверхность образцов. Через 1 и 4 часа с подсохших мазков делали смыв стерильным тампоном, смоченным в ФСБ. Каждый тампон помещали в 1 мл стерильного ФСБ и перемешивали в течение 60 секунд. Затем 0,05 мл бактериальной суспензии переносили на чашку с МПА. Материал распределяли стерильным шпателем по всей поверхности агара (посев «сплошным газоном»), термостатировали при температуре 37 °С и подсчитывали количество колониеобразующих единиц (КОЕ) через 24 часа.

Глава 3. Синтез объектов исследования

Из-за большого многообразия химических составов апатитов не представляется возможным изучение всего класса веществ, поскольку «нельзя объять необъятное», поэтому была выбрана следующая стратегия (рисунок 3.1).



Рисунок 3.1. Систематизация объектов исследования

В первую очередь, относительно формально апатиты можно разделить на индивидуальные соединения и твёрдые растворы. Формальность деления заключается в том, что при определённых количественных отношениях замещаемых атомов в структуре их распределение по кристаллографическим позициям *может* оказаться не статистическим, однако для доказательства такой особенности нужны прецизионные синхротронные исследования кристаллической структуры. Далее, индивидуальные соединения, опять же формально, были разделены по виду атома Т. Из всего спектра составов исключены производные мышьяка. В первую очередь, из-за невозможности работы с ним в имеющихся условиях, вовторых – из-за способности мышьяка формировать структуру апатита не только в степени окисления +5, но и +3, т.е. так называемые восстановленные апатиты, что делает их характеризацию и изучение в контексте остального множества фаз неоправданной.

Что касается твёрдых растворов, то для случая изоморфизма в положении М круг объектов, в первую очередь, определялся важностью получаемых фаз для фундаментальных или прикладных исследований. Ограниченный круг сульфатов определяется узкой областью существования рассматриваемого структурного типа в данном случае. Для изучения изоморфизма в положении L выбраны объекты с наиболее часто встречающимися позициями галогена в структуре.

Следует уточнить, что в дальнейшем представленные в тексте формулы апатитов являются идеализированными, однако для большинства объектов исследования проводился электронно-зондовый микроанализ для установления более точной стехиометрии, особенно в случае проведения структурных и термодинамических исследований. Кроме того, в тексте используются две температурные шкалы: шкала Кельвина в случае описания физико-химических процессов, шкала Цельсия – для упрощения восприятия технологических процессов синтеза и изготовления материалов.

В литературе представлен достаточно широкий спектр возможных подходов к получению соединений со структурой апатита. Анализ имеющихся данных показывает, что наиболее технологичным для лабораторных условий является твердофазный (керамический) метод синтеза [271]. При этом отличия в подходе к выбору реагентов, температуры и времени проведения процесса, а также его стадийности будут определяться в основном видом атомов в тетраэдрической позиции структуры. Растворные методы синтеза оказываются более перспективными в случае необходимости эффективной гомогенизации исходных реагентов для уменьшения времени процесса (иод-апатиты, см. раздел 3.1.1.2) или
получения продукта определённых гранулометрических характеристик (наночастицы гидроксиапатита для создания биоматериалов, см. раздел 3.1.1.3).

Рассмотрение способов получения объектов исследования разделено с точки зрения кристаллохимической природы веществ на синтез индивидуальных соединений и твёрдых растворов, которые, в свою очередь, разделены на растворы с изовалентным и гетеровалентным изоморфизмом в различных позициях структуры. Такой подход имеет смысл при обсуждении специфики их строения и особенностей фазообразования в последующих разделах. Кроме того, различные варианты рассмотрения особенностей кристаллической структуры (анализ зависимости угла поворота оснований координационных полиэдров (ф), анализ структуры через полиэдры Вороного-Дирихле и др.) дают корректные результаты только в отсутствии изоморфных замещений в структуре, что делает указанное разделение также оправданным.

Общим подходом к получению объектов исследования твердофазным методом является использование реактивов, разлагающихся при повышении температуры с образованием соединений, содержащих только элементы М, Т и L, а также кислород, т.е. нитратов (в том числе их кристаллогидратов), карбонатов и производных аммония. Температурные режимы подбирались эмпирически последовательным повышением температуры с шагом в 50 °C, что позволило проводить получение веществ ниже температур позднее обнаруженных полиморфных переходов [272].

3.1 Синтез индивидуальных соединений

В таблице 3.1 представлен обзор полученных индивидуальных соединений со структурой апатита. Данные таблицы не претендуют на исчерпывающий перечень всех возможных вариантов химических составов апатитов, но включают соединения, а также их твёрдые растворы, на основе которых возможно создание материалов различного назначения.

73

Таблица 3.1. Исследованные индивидуальные соединения со структурой апатита (жирным курсивом отмечены атомы L, соответствующие впервые полученным и идентифицированным составам)

M →		Ca	Sr	Bo	Cd	Dh
T↓	L۷	Ca	51	Da	Cu	10
Р		OH, F, Cl, O	F, Cl, Br	F, Cl, Br, <i>I</i>	Cl	F, Cl, <i>I</i>
V		F, Cl	F, Cl, Br	F , Cl, Br	Cl	F, Cl
Cr		F, Cl	F, Cl, Br			
Mn				F, Cl, Br		

3.1.1 Ортофосфаты и ортованадаты

3.1.1.1 Синтез галогенид фосфатов и ванадатов двухзарядных катионов (L = F, Cl, Br)

Апатиты с фосфором и ванадием в роли тетраэдрообразующего элемента – наиболее многочисленное подсемейство рассматриваемого структурного типа. Такие апатиты известны своей гигроскопичностью, поэтому получение новых их представителей с использованием методов «мокрой» химии чаще всего сводится к поиску альтернативы воде: например, в работе [273] в качестве таких сред предлагаются диметилсульфоксид (ДМСО), анизол, фенол, пиридин и 18-Краун-6 эфир. При этом в качестве фосфор-несущего реагента могут рассматриваться как органические, так и неорганические производные (схемы 3.1-3.4):

$$10ML_2 + 6Z_3PO_4 \to M_{10}(PO_4)_6L_2 + 18ZL \ (Z = Na,K)$$
(3.1)

$$10ML_2 + 6Na_3PO_4 \cdot 12H_2O \to M_{10}(PO_4)_6L_2 + 18NaL + 72H_2O$$
(3.2)

$$10ML_2 + 6(NH_4)_2HPO_4 \to M_{10}(PO_4)_6L_2 + 12NH_4L + 6HL$$
(3.3)

 $10ML_2 + 6(CH_3O)_3PO \rightarrow M_{10}(PO_4)_6L_2 + 18CH_3L$ (3.4)

Стоит отметить, что получаемые вещества имеют высокую кристалличность, однако в работе не приводится ИК-спектроскопическое исследование веществ,

которое может доказать наличие или отсутствие адсорбированных или изоморфно связанных молекул растворителя, как это можно сделать на примере анализа наличия ОН-групп [274].

В связи с трудностями вышеописанных подходов твердофазный синтез фосфатов и ванадатов рассматривается как более перспективный.

Так, для получения галогенид фосфатов и ванадатов двухзарядных катионов использовали схемы синтеза 3.5 и 3.6 соответственно.

9M(NO₃)₂·nH₂O + ML₂·mH₂O + 6(NH₄)₂HPO₄ \rightarrow M₁₀(PO₄)₆L₂ + газообразные продукты реакции

(M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb; L = F, Cl, Br) (3.5)

$$3M(NO_3)_2 \cdot nH_2O + 2NH_4VO_3 \rightarrow M_3(VO_4)_2 + газообразные продукты реакции(M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb) $3M_3(VO_4)_2 + ML_2 \cdot mH_2O \rightarrow M_{10}(VO_4)_6L_2 + mH_2O$
(L = F, Cl, Br) (3.6)$$

Как видно из схем, основным источником атома М являлся нитрат соответствующего катиона. Это обеспечивало высокую скорость протекания синтеза по сравнению с реакциями с участием карбонатов соответствующих катионов. Причиной тому служит образование в реакционной смеси в результате разложения нитрата высокоактивного благодаря мелкодисперсности и дефектности структуры оксида МО, что делает реакцию термодинамически разрешённой [275]. Также достоинством использования нитратов является их низкая температура разложения, что обеспечивает и более низкую температуру синтеза.

При получении галогенид фосфатов реагенты в необходимом стехиометрическом соотношении диспергировали в агатовой ступке и на первом этапе прокаливали в алундовом или фарфоровом тигле при температуре 300-350 °C

до полного разложения нитрата. Затем полученную шихту снова диспергировали и помещали в печь при температуре 800-900 °C.

В случае получения галогенид ванадатов синтез проходил в две стадии: получение ванадата соответствующего катиона и дальнейший синтез из него соединения со структурой апатита.

Первую стадию – синтез ванадата – проводили при поэтапном прокаливании первичной реакционной смеси. На первом этапе нагревали диспергированную смесь нитрата М и ванадата аммония до 150 °С в чашке Петри на электрической плитке для разложения ванадата аммония, т.к. при более высоких температурах происходит восстановление ванадия быстро выделяющимся аммиаком. Кроме того, большая площадь чашки Петри по сравнению со стандартным керамическим тиглем позволяет более эффективно отводить выделяющийся аммиак, предупреждая восстановление ванадия. После полного разложения ванадата аммония и диспергирования смесь нагревали до температур 400-600 °C в зависимости от вида атома М для получения соответствующего ванадата. На второй стадии синтезированный ванадат, диспергированный с галогенидом того же катиона ML₂·mH₂O, помещали в печь для получения целевого продукта.

3.1.1.2 Синтез иодид фосфатов и ванадатов двухзарядных катионов

Отдельно стоит рассмотреть процессы получения индивидуальных апатитов с иодом в позиции L. Всеобъемлющий нейросетевой анализ с использованием накопленного за прошедшие десятилетия объёма данных о кристаллической структуре апатита и термодинамической устойчивости отдельных фаз привёл к заключению о возможности существования ряда иод-апатитов, перспективных в качестве матрицы для связывания радиоактивного иода [276].

К сожалению, только три из 18 смоделированных индивидуальных соединений удалось получить на практике. Так, Pb₁₀(VO₄)₆I₂ был получен прямым взаимодействием оксида и иодида свинца (II) и оксида ванадия (V) [242]. Далее был модифицирован по ранее упоминавшейся схеме предварительным получением ванадата свинца [277]. Иодид фосфат свинца впервые был нами получен

твердофазным методом согласно вышеприведенной схеме 3.5. В дальнейшем сильно дефектные иодид фосфаты бария и свинца удалось получить растворным методом по схеме 3.7 [278]: для этого использовали 0,5 М растворы нитрата соответствующего катиона, гидрофосфата аммония и раствор, содержащий двукратный избыток иодида калия. Общая схема реакции может быть представлена следующим образом:

10
$$M(NO_3)_{2(p-p)}$$
 + 6(NH₄)₂HPO_{4(p-p)} + 2KI_(p-p) \rightarrow M₁₀(PO₄)₆I₂ + растворимые продукты
реакции
(M = Ba, Pb) (3.7)

Как было показано впоследствии с помощью колебательной спектроскопии, конечный продукт не содержит изоморфно внедрённых ОН⁻-групп в позиции L и калия в позиции M.

3.1.1.3 Синтез гидроксиапатита кальция (ГАП) Са₁₀(РО₄)₆(ОН)₂

Синтез гидроксиапатита кальция (ГАП) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ также стоит рассмотреть отдельно по ряду причин. В первую очередь, ГАП является одним из наиболее изученных соединений структурного типа апатита в виду своей важности в качестве основы биокерамических материалов и других средств медицинского назначения. Во-вторых, обращает на себя внимание достаточно большой спектр подходов к его получению, которые можно разделить на несколько групп [279–281]:

сухие методы (в т.ч. твердофазный и механохимический): основная особенность – отсутствие растворителя. В твердофазном синтезе исходные Ca- и P- содержащие реагенты прокаливают при высокой температуре (около 1000°C) [282]. Во время механохимического синтеза материалы-предшественники измельчаются, а механическая энергия используется для ускорения химических реакций и структурных изменений [283–285];

- мокрые (химическое золь-гель, методы осаждение, гидролиз, гидротермальный, эмульсионный и сонохимический): в данном случае помимо температуры появляется еще ряд факторов, влияющих на стехиометрию конечного продукта и его морфологию, таких как pH и время созревания. В золь-гель методе прекурсоры (обычно алкоксиды) смешивают, затем выдерживают необходимое время, превращают в гель, сушат и прокаливают для удаления органических остатков [286,287]. При использовании метода гидролиза ГАП получают путём превращения различных фаз фосфата кальция преимущественно в водном растворе [288,289]. Гидротермальный синтез можно описать как химическое осаждение, происходящее при более высоких температуре и давлении [290,291]. Успешность данного метода основывается на воспроизведении скорее геохимических, нежели биологических процессов;
- высокотемпературные процессы (горение, пиролиз): повышенная температура используется для сжигания прекурсоров. В качестве «топлива» процесса используются мочевина, гидразин, лимонная кислота и глицин, которые воспламеняются при достаточно низкой температуре [292]. В процессе пиролиза частицы образуются из реагентов в газовой фазе, генерируемой физическим испарением жидких прекурсоров без добавления какого-либо топлива. Раствор прекурсора распыляют в пламя или горячую зону электропечи с помощью ультразвукового распылительного генератора [293].
- синтез на основе биогенных источников [294]. Здесь выделяют три подхода. Первый заключается в использовании продуктов биогенного происхождения в качестве реагентов: например, CaO, полученный из яичной скорлупы путём прокаливания при высокой температуре, гидратируется и реагирует с H₃PO₄ [295,296]. Второй – экстракция гидроксиапатита из костей (бычьей кортикальной кости) с последующей термообработкой при высокой

78

температуре (≈ 800 °C) [297,298]. Третий метод – синтез в присутствии биомолекул природного происхождения [299–301].

• комбинированные методики, объединяющие несколько подходов.

В нашей работе удалось разработать ряд уникальных способов синтеза ГАП. Твердофазный метод синтеза ГАП соответствует схеме, описанной в разделе 3.1.1.1: конечный продукт получается прокаливанием стехиометричной гомогенизированной смеси исходных реактивов – тетрагидрата нитрата кальция, гидрофосфата аммония И гидроксида кальция. Полученное вещество высококристаллично и подходит для проведения структурных и физикохимических исследований.

Растворный метод был модифицирован по сравнению с имеющимися в литературе с целью проведения процесса в одну стадию, получения нанодисперсного продукта, использования в качестве исходных реагентов продукцию многотоннажного производства для снижения стоимости. Для этого проводится смешивание предварительно термостатированных при 37 °C 0,1 M раствора тетрагидрата нитрата кальция и 1,47 M раствора ортофосфорной кислоты. Далее pH получившегося раствора с помощью покапельно добавляемого 1 M раствора гидроксида натрия доводится до нейтрального значения (7,0-7,2). Процесс можно описать схемой реакции 3.8:

10Ca(NO₃)₂·4H₂O_(p-p) + 6H₃PO_{4(p-p)} $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ Ca₁₀(PO₄)₆(OH)_{2(тв)} + растворимые продукты реакции (3.8)

Полученная взвесь наночастиц гидроксиапатита кальция термостатируется в течение часа при температуре 37 °C, дважды промывается дистиллированной водой и высушивается в сушильном шкафу при температуре 70 °C.

Данный способ оказалось достаточно легко масштабировать до реализации в полупромышленном реакторе типа JR-S20EX (рисунок 3.2a), в котором

реализуется схема, описанная выше (рисунок 3.26) [302,303]. Мешалка с механическим приводом 3, вращается со скоростью 170-200 об/мин. Подобранная скорость вращения мешалки 3 обеспечивает оптимальную турбулентность при реагентов внутреннем сосуде реактора. Посредством смешении BO 1 обеспечивается нагревательного элемента 4 нагрев воды BO внешней термостатической рубашке 2 до температуры 37 °С. С помощью насоса 5 осуществляется циркуляция воды во внешней термостатической рубашке 2.



Рисунок 3.2. Внешний вид реактора периодического действия JR-S20EX (*a*) и схема синтеза гидроксиапатита кальция в нём (*б*): 1 – реакционный объём, 2 – рубашка водяного термостатирования, 3 – осевая мешалка с механическим приводом, 4 – нагревательный элемент, 5 – вход (снизу) и выход (сверху) насоса (рисунок 1 Приложения 1)

Способ наногидроксипатита получения на предлагаемой установке осуществляют следующим образом. Bo внутренний сосуд 1 реактора периодического действия, помещают водный раствор 4х-водного нитрата кальция Ca(NO₃)₂·4H₂O и водный раствор ортофосфорной кислоты H₃PO₄ указанных выше концентраций. Объёмы растворов подбирают таким образом, чтобы обеспечить Ca/P 1,67 (стехиометрическое мольное соотношение = соотношение соответствующих ионов в гидроксиапатите). Снижение концентраций реагентов ниже указанных пределов приводит, как правило, к получению смеси фосфатов кальция различного состава. В то же время, увеличение концентраций приводит к значительному укрупнению частиц продукта и преобладанию ортофосфата кальция в его составе. Полученную смесь растворов термостатируют с включенной мешалкой до установления температурного равновесия с водяной рубашкой 2 реактора. Далее в реактор добавляют нагретый до 37 °С раствор гидроксида натрия (NaOH) с концентрацией 1 M до достижения показателя кислотности среды pH = 7. При этом выдерживают мольное соотношение Ca/Na = 1,25-1,30. Причём 2/3 от необходимого количества раствора гидроксида натрия добавляют непосредственно в центр реактора 1 при скорости потока 7-10 м/с, оставшееся количество – порциями по 50 мл. Снижение температуры проведения процесса в значительной степени сказывается на увеличении времени реакции, тогда как её возрастание выше указанного предела не отражается на качестве продукта, однако усложняет техническое сопровождение процесса. Скорость подачи раствора гидроксида натрия также оказывает существенное влияние на фазовый состав продукта – при меньших значениях основным продуктом синтеза является ортофосфат кальция, а при больших – сложноанализируемая смесь фосфатов.

3.1.2 Хроматы (V) и гипоманганаты

Существование марганца и хрома в степени окисления +5 – достаточно редкое явление: в кристаллографической базе ICDS [252] по состоянию на момент написания данного текста содержится информация о ~ 35 соединениях Mn⁺⁵ и ~ 75 фазах Cr⁺⁵. Более того, если вести речь о соединениях со структурой апатита, то их количество сокращается до 2 [28,304] и 5 [305–309] соответственно.

Причина значительно меньшего количества соединений со структурой апатита с хромом и марганцем в качестве тетраэдрообразующего атома Т по сравнению с производными фосфора и ванадия предположительно заключается в

стабилизации уникальной степени окисления этих сложности атомов В кристаллической матрице апатита: c одной стороны, необходимо +5.окислить/восстановить атом до с другой исключить его диспропорционирование до более устойчивых степеней окисления впоследствии.

Получение хрома и марганца в указанной степени окисления, таким образом, возможно только в щелочной среде, что исключает диспропорционирование. Как известно, показателем щелочных свойств щелочных и щелочноземельных атомов может выступать их первый потенциал ионизации. Как видно из таблицы 3.2, величины потенциалов ионизации для Li, Na, K и Ba находятся в очень узком интервале 4,3-5,4 эB, и именно эти атомы способны формировать гипоманганаты. С другой стороны, переход катионов хрома в тетраэдрическую координацию со степенью окисления +5, очевидно, требует более слабой щелочной среды, а, значит, большего значения первого потенциала ионизации атома M, как у Ca и Sr (таблица 3.2). Вследствие этого для Cr- и Mn-содержащих соединений структурного типа апатита будет характерна узкая кристаллохимическая область существования.

Таблица 3.2. Первые потенциалы ионизации некоторых щелочных и щелочноземельных атомов

	Li	Na	K	Rb	Cs
I1, 3B	5,4	5,1	4,3	4,2	3,9
		Mg	Ca	Sr	Ba
I ₁ , э B		7,6	6,1	5,7	5,2

Для хроматов (V) и гипоманганатов со структурой апатита нами предложены следующие модификации твердофазного синтеза в соответствии со схемами 3.9 и 3.10:

9MCO₃ + 6CrO₃ + ML₂·mH₂O →
$$M_{10}$$
(CrO₄)₆L₂ + газообразные продукты реакции
(M = Ca, Sr; L = F, Cl) (3.9)

9BaCO₃ + 6MnO₂ + BaL₂·mH₂O + 1,5O₂ \rightarrow Ba₁₀(MnO₄)₆L₂ + газообразные продукты реакции

$$(L = F, Cl) \tag{3.10}$$

Конечные температуры синтеза составляют 900-1100 °С. В отличие от фосфатов и ванадатов, данный подход требует меньшей скорости реакции и контроль окислительно-восстановительных свойств атмосферы, что достигается заменой нитратов интересующих катионов М на карбонаты.

Стоит также обратить внимание, что при рассмотрении твёрдых растворов, где марганец или хром изоморфно замещаются фосфором или ванадием, круг апатитов с Mn⁺⁵ и Cr⁺⁵ существенно расширяется [310,311].

3.2 Синтез твёрдых растворов

С зрения классической кристаллохимии твёрдым раствором точки однородная (гомогенная) кристаллическая замещения называется фаза переменного состава, подразумевающая статистическое расположение изоморфно заменяемых структурных единиц в одних и тех же кристаллографических позициях структуры [312–314]. При этом, как видно из минералогической классификации апатитов, представленной в разделе 1.1, часть подгрупп занимает промежуточное положение между индивидуальными соединениями и твёрдыми растворами ввиду «частичной упорядоченности» расположения замещаемых структурных единиц. Данный факт, на наш взгляд, приводит к необходимости усложнения классификационного подхода.

3.2.1 Объекты с двойным изоморфизмом

3.2.1.1 Системы с изовалентным и гетеровалентным изоморфизмом в позиции М

3.2.1.1.1 Силикаты

Одним из представителей данной подгруппы рассматриваемых веществ являются оксисиликаты, состав которых можно описать как M₂Ln₈(SiO₄)₆O₂, где M

= Ca, Sr, Ln = La – Lu кроме Ce, Pm, Yb. В структуре таких веществ имеет место связанное замещение ионов M и сочетания лантанидов и силикатных ионов. Данные объекты представляют интерес благодаря своей ионной проводимости, изучению которой, в том числе объяснению её механизма, посвящено много работ [77,315–317]. Однако данные фазы не получили распространения несмотря на больший КПД ионной проводимости по сравнению с существующими иттриевыми ионными проводниками. Возможно, причина заключается в сложности получения такого рода апатитов без примесей.

Так, в работе [318] эта проблема решается золь-гель методом синтеза. В качестве исходного реагента берут раствор нитрата лантана, чтобы избежать активного поглощения им воды в виду высокой гигроскопичности. Далее в качестве источника кремния к раствору добавляют тетраэтоксисилан (ТЭОС) и перемешивают до тех пор, пока смесь снова не образует прозрачный раствор. Гель в системе создается за счёт использования этиленгликоля и лимонной кислоты. многоступенчатый процесс нагрева и термостатирования Затем идёт последующим отжигом геля. К достоинствам метода можно отнести невысокую финальную температуру синтеза, однако использование ТЭОС наравне с относительно сложной процедурой золь-гель метода получения будут оправданы в том случае, если рассматривать целью синтеза не только получение нужной фазы, но и специфическую её морфологию (в частности, нанодисперсность).

Твердофазные способы получения силикатов со структурой апатита также широко распространены и, как правило, сводятся к совместному прокаливанию смеси оксидов кремния и целевых лантанидов в присутствии карбонатов щелочных или щелочноземельных металлов при температурах выше 1000 °C [319–323].

Так, для синтеза оксисиликатов можно использовать подход, продемонстрированный в схеме 3.11:

 $2M(NO_3)_2 \cdot nH_2O + 4Ln_2O_3 + 6SiO_2 \rightarrow M_2Ln_8(SiO_4)_6O_2 +$ газообразные продукты реакции

(M = Ca, Cd, Ln: Y, La - Lu, кроме Ce, Pm, Tm, Yb)(3.11)

84

При получении оксисиликатов кальция и кадмия реагенты в необходимом стехиометрическом соотношении диспергировали и на первом этапе прокаливали при температуре 300 °C до полного разложения нитрата. Затем полученную смесь вновь диспергировали и помещали в печь при температуре 1100-1300 °C.

В случае оксисиликатов стронция использовалась схема 3.12, в которой нитрат стронция заменён на карбонат:

$$2\text{SrCO}_3 + 4\text{Ln}_2\text{O}_3 + 6\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Sr}_2\text{Ln}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 + 2\text{CO}_2$$

(Ln: La – Lu, кроме Ce, Pm, Tm, Yb) (3.12)

Из литературных источников достоверно известно [324–326], что при формировании целевого продукта оксиапатита возникает значительное количество нежелательных примесей. Наиболее устойчивой и чаще всего образующейся примесной фазой является пиросиликат редкоземельного элемента с общей формулой Ln₂Si₂O₇.

При температуре окружающей среды оксиды редкоземельных элементов содержат примеси фаз $Ln(OH)_3$ и $Ln_2(OH)_4CO_3$. При температуре выше 300 °C происходит разложение данных фаз с образованием LnO(OH) и $Ln_2O_2CO_3$ по следующим схемам:

$$2Ln (OH)_3 \stackrel{430^{\circ}C}{\longleftrightarrow} 2LnO(OH) + 2H_2O$$
(3.13)

$$Ln_2(OH)_4CO_3 \xrightarrow{310^{\circ}C} Ln_2O_2CO_3 + 2H_2O$$
 (3.14)

В момент формирования апатита в результате последовательной термической обработки при температуре выше 450 °C происходит образование примесной фазы $Ln_2Si_2O_7$. Данное соединение устойчиво до температуры 1750 °C и получение чистого апатита $M_2Ln_8(SiO_4)_6O_2$ (Ln: La – Lu кроме Ce, Pm, Tm, Yb) возможно лишь при температуре выше 1800°C. Во избежание появления нежелательных примесных фаз была предложена следующая схема синтеза

(рисунок 3.3) твёрдых растворов с общей формулой $M_2Ln_8(SiO_4)_6O_2$ (M = Ca, Sr, Ln = La – Lu кроме Ce, Pm, Tm, Yb).

Рисунок 3.3. Общая схема получения апатитов с общей формулой $M_2Ln_8(SiO_4)_6O_2$ (M = Ca, Sr, Ln = La – Lu кроме Ce, Pm, Tm, Yb). Описание стадий 1-7 изложено в тексте

Стадия 1. Предварительный обжиг оксидов редкоземельных элементов Ln₂O₃.

Предварительный обжиг оксидов редкоземельных элементов при температуре 800°С приводит к разложению примесных фаз LnO(OH) и Ln₂O₂CO₃ и формированию чистых оксидов редкоземельных элементов согласно следующим схемам:

$$2LnO(OH) \stackrel{460^{\circ}C}{\longleftrightarrow} Ln_2O_3 + H_2O$$
(3.15)

$$Ln_2O_2CO_3 \stackrel{510^{\circ}C}{\longleftrightarrow} Ln_2O_3 + CO_2$$
 (3.16)

Стадия 2. Предварительный обжиг карбоната МСО₃.

Предварительный обжиг карбоната MCO₃ обеспечивает отсутствие карбонатов и гидроксидов в реакционной смеси, тем самым препятствуя образованию промежуточных примесных фаз.

Стадия 3. Предварительный обжиг оксида кремния SiO₂.

Используемый в качестве исходного реагента оксид кремния представляет собой низкотемпературную модификацию α -SiO₂ (кварц), которая является менее реакционноспособной формой. Как известно из литературы [327], при 600°C происходит полиморфный переход SiO₂ (α -кварц) \rightarrow SiO₂ (β -кварц). В момент перехода β -SiO₂ находится в метастабильном состоянии. Факт существования кварца в различных модификациях в виде природных минералов позволяет β -SiO₂ при комнатной температуре длительное время оставаться в метастабильном состоянии и использовать его в качестве высоко реакционноспособного реагента. Стадия 4. Диспергирование с этиловым спиртом.

Быстрому протеканию реакции будет способствовать измельчение исходных реагентов, поскольку диффузионные пути реагирующих атомов становятся короче. Диспергирование в присутствии спирта уменьшает диффузионные пути, увеличивая расклинивающее давление, тем самым способствуя лучшему протеканию реакции.

Стадия 5. Сушка исходной смеси в течение часа при температуре 130°С.

Сушка при заданной температуре позволяет избавиться от имеющейся в реакционной смеси воды, при участии которой далее могут проходить побочные реакции с получением нежелательных примесных фаз.

Стадия 6. Длительная выдержка реагентов при температуре 460°С является важным шагом, который позволяет избежать формирования примесной фазы Ln₂Si₂O₇ и приводит к получению чистого продукта. Образец ставится в печь, предварительно разогретую до температуры 460°С: фаза гидроксида

редкоземельного элемента не успевает разложиться с образованием гексагональной фазы оксигидроксида лантанида LnO(OH), который реагирует с оксидом кремния SiO₂ с образованием пиросиликата лантанида.

$$2Ln(OH)_{3} \neq 2LnO(OH) + 2H_{2}O$$

$$2LnO(OH) + 2SiO_{2} \neq Ln_{2}Si_{2}O_{7} + H_{2}O (Ln = La - Lu, \text{ кроме Ce, Pm, Tm, Yb}) (3.18)$$

Стадия 7. Заключительная стадия синтеза – выдержка шихты в течение 48 часов при температуре 1300°С с образованием фазы силикатов лантанидов со структурой минерала апатита.

В результате проведения синтеза по предложенной выше схеме возможно получение оксисиликатов лантанидов со структурой апатита при более низких температурах (менее 1800°С) и без содержания нежелательных примесей пиросиликатов лантанидов.

Силикаты со структурой апатита рассматриваются также в качестве потенциальных материалов матриц для связывания актинидов, в частности урана и тория. Но если об урансодержащих апатитах в литературе представлено достаточно много информации [328], то торий-содержащий апатит Ca₆Th₄(SiO₄)₆O₂ до проведения наших работ упоминался только единожды в монографии Каца, Сиборга и Морсса [329]. Нам удалось получить его впервые, используя твердофазный метод по следующей схеме [330,331].

 $4Th(NO_3)_4 + 6Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 6SiO_2 = Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2 + газообразные продукты реакции (3.19)$

Стехиометрическую смесь нитрата тория, тетрагидрата нитрата кальция и оксида кремния нагревали при ~325°С (со скоростью нагрева 50°/час) в течение 4 часов. Такая низкая скорость нагрева использовалась для того, чтобы избежать быстрого разложения нитратов, которое может привести к кипению реакционной

смеси. Из-за низких коэффициентов диффузии тория даже при высоких температурах для получения однородных образцов необходимо было повторять циклы диспергирования/нагревания. Окончательный нагрев проводили при 1280°C в течение 30 часов с промежуточным измельчением в агатовой ступке каждые 2 часа. Для преодоления диффузионного барьера реакции реакционную смесь также прессовали в таблетированную форму (d = 13 мм) под давлением 10 атм перед вторым этапом нагрева. Основной сложностью в идентификации целевого продукта оказалось совпадение наиболее интенсивных максимумов отражений ThO_2 на рентгенограмме с пиками апатита, в связи с чем примесный состав конечного продукта удалось определить только с помощью количественного рентгенофазового анализа с использованием метода Ритвельда (рисунок 4.33).

3.2.1.1.2 Фосфаты

Для апатитов с фосфором в качестве тетраэдрообразующего иона были получены твёрдые растворы в системах $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2 - Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ [332], $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2 - Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ [333] и $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - Bi_5Na_5(PO_4)_6F_2$ [334].

В первом случае синтез проводился по аналогии с подходом, применявшимся для получения крайних членов ряда – индивидуальных соединений:

$$9xCa(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 9(1-x)Pb(NO_3)_2 + 6(NH_4)_2HPO_4 + xCaCl_2 \cdot H_2O + (1-x)PbCl_2 \rightarrow$$

(Ca_xPb_{1-x})₁₀(PO₄)₆Cl₂ + газообразные продукты реакции (3.20)

Синтез проводился в две стадии: шестичасовой нагрев при 300°С и 8ми часовой при 700-850 °С в зависимости от состава. В первом приближении синтез проводили при x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00, однако в интервале 0,875 < x < 0,970 целевого продукта получить не удалось вне зависимости от температурновременных режимов, а также набора исходных реактивов. Попытка получения твёрдых растворов в указанном интервале с шагом 0,10 по составу также не увенчалась успехом, поэтому были предприняты попытки более детального исследования интервала 0,50 < x < 0,75. В итоге было установлено, что систему

Са₁₀(PO₄)₆Cl₂ – Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂ можно разделить на две части: Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂ – Ca₇Pb₃(PO₄)₆Cl₂, в которой наблюдается образование непрерывного ряда твёрдых растворов во всём интервале составов, Ca₇Pb₃(PO₄)₆Cl₂ – Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂, где существует область, в которой образование монофазного продукта со структурой апатита невозможно.

Похожая ситуация наблюдалась при синтезе твёрдых растворов системы Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ – Pb₈Bi₂(PO₄)₆O₂. Особенностью данной системы является то, что крайние её члены – не индивидуальные соединения, а твёрдые растворы, а сама она представляет интерес с точки зрения разработки новых биоматериалов, потенциально обладающих антибактериальными свойствами, и изучения их поведения при меняющихся внешних физических и химических условиях.

Фазы номинального состава Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂, Ca₆Pb₂Bi₂(PO₄)₆O₂, Ca₄Pb₄Bi₂(PO₄)₆O₂, Ca₂Pb₆Bi₂(PO₄)₆O₂ и Pb₈Bi₂(PO₄)₆O₂ были получены твердофазной реакцией между тетрагидратом нитрата кальция, пентагидратом нитрата висмута, нитратом свинца и гидрофосфатом аммония.

$$(8-2x)Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 2xPb(NO_3)_2 + 2Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 6(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow \rightarrow Ca_{8-2x}Pb_{2x}Bi_2(PO_4)_6O_2 + газообразные продукты реакции(x = 0, 1, 2, 3, 4)$$
(3.21)

На первом этапе смесь прокаливали при температуре 300 °C в течение трёх часов до полного удаления гидратной воды. Синтез проводился, как может показаться, в гетерогенном режиме. Однако с учётом того, что исходные реактивы являются кристаллогидратами (нитраты кальция и висмута) с низкими температурами плавления в кристаллизационной воде, уже при относительно не высоких температурах в тигле формируется гомогенная смесь реагентов, которая при дальнейшем нагревании постепенно лишается жидкой водяной фазы и переходит в режим керамического синтеза. Таким образом, использование кристаллогидратов на первом этапе значительно упрощает получение целевых веществ.

Образец Pb₈Bi₂(PO₄)₆O₂, полученный в указанных условиях, имел дифракционную картину, существенно отличающуюся от других составов серии (рисунок 4.49).

Поскольку при исследовании системы $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2-Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ мы неожиданно столкнулись с невозможностью образования твёрдых растворов при определённых соотношениях кальция и свинца, но конечные члены системы имели структуру апатита, в данном случае наблюдаемая картина была интерпретирована как неудачная попытка синтеза апатита $Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$, приведшая к получению смеси различных фаз. Но изменение температуры и времени синтеза, а также смена реагентов не привели к желаемому результату. После долгих безуспешных попыток получить это вещество мы вернулись к анализу литературы и совершенно случайно нашли статью 1982 года о нём [335].

Как следует из литературных данных, этот состав, несмотря на свою изоформульность, кристаллизуется в пространственной группе *Pnma* ромбической сингонии, что не характерно для структурного типа апатита. Попытки синтеза твёрдых растворов со структурой апатита составов $Ca_{8-2x}Pb_{2x}Bi_2(PO_4)_6O_2$ при 3 < x < 4 приводили к получению смеси фаз $Ca_2Pb_6Bi_2(PO_4)_6O_2$ и $Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ в различных соотношениях, тогда как в интервале $0 \le x \le 3$ структурный тип апатита сохранялся.

Рассмотренные выше системы основаны на изовалентном замещении вида $Ca^{2+} \leftrightarrow Pb^{2+}$, тогда как в случае системы $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - Bi_5Na_5(PO_4)_6F_2$ основой формирования фаз является гетеровалентный изоморфизм $2Ca^{2+} \leftrightarrow Bi^{3+} + Na^+$.

Образцы составов $Ca_{10-2x}Bi_xNa_x(PO_4)_6F_2$ (x = 1, 2, 3, 4, 5) были получены методом твердофазной реакции по следующей схеме [336]:

 $(10-2x)Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + xBi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + xNaNO_3 + 6NH_4H_2PO_4 + 2NH_4F \rightarrow$ $\rightarrow Ca_{10-2x}Bi_xNa_x(PO_4)_6F_2 +$ газообразные продукты реакции (x = 1, 2, 3, 4, 5) (3.22) Температурные режимы были аналогичны таковым для предыдущей системы. При этом стоит отметить, что удалось получить твёрдые растворы со структурой апатита во всём ряду составов (рисунок 2 Приложения 1).

3.2.1.1.3 Сульфаты

Среди апатитов производные серы с общей формулой $NaM_4(SO_4)_6L_2$ (M = Ca, Cd, Pb; L – F, Cl) достаточно уникальны.

Во-первых, они представляют интерес не только как природные минералы, но и как перспективные материалы для создания различных датчиков и сенсоров [337–340]. Во-вторых, данная подгруппа отличается очень малым количеством известных фаз. Также стоит отметить, что соединение $K_6Ca_4(SO_4)_6F_2$, несмотря на то, что является изоформульным, не относится к структурному типу апатита и кристаллизуется в пространственной группе *Pna*2₁, не свойственной данному структурному типу [341,342]. Кроме того, в отличие от достаточно хорошо изученных апатитов с элементами T в степени окисления +4 и +5, данных о синтезе и свойствах апатитов с шестизарядными тетраэдрообразующими атомами в литературе очень мало, а касаются они только серы [343–345] и селена [346–348].

Для получения галогенид сульфатов нами предложена следующая схема твердофазного синтеза [349–351]:

 $2M_2SO_4 + 4M'SO_4 \cdot nH_2O + 2ML \rightarrow M_6M'_4(SO_4)_6L_2 + 4nH_2O, (M = Na, K; M' = Ca, Cd, Pb; L = F, Cl)$ (3.23)

Реакционную смесь в необходимом стехиометрическом соотношении помещали в фарфоровый тигель и прокаливали в несколько этапов при температурах 300, 500 и 700 °C в течение 10 часов с промежуточным диспергированием на каждом этапе.

Уникальность данного подхода заключается в отсутствии газовыделения в процессе разложения исходных реагентов, в отличие от ранее предлагавшихся [352]. Однако в этом же состоит и слабая сторона подхода – невозможность

получения исходных составляющих в процессе синтеза (как например оксидов из разлагающихся нитратов или карбонатов), что существенно сказывается на кинетике процесса, приводя к необходимости проводить его в течение относительно длительного времени.

3.2.1.2 Системы с изовалентным и гетеровалентным изоморфизмом в позиции Т

3.2.1.2.1 Изоморфизм P-V

Изовалентное изоморфное замещение фосфора на ванадий рассматривалось на примере двух систем: $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2 - Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$ [353] и Ca₈BiNa(PO₄)₆O – Ca₈BiNa(VO₄)₆O [354].

Для системы, образованной двумя свинецсодержащими индивидуальными соединениями, синтез твёрдых растворов проводили по нижеприведённной схеме:

9Pb(NO₃)₂ + PbCl₂ + $6x(NH_4)_2HPO_4$ + $3(1-x)V_2O_5 \rightarrow Pb_{10}(P_xV_{1-x}O_4)_6Cl_2$ + газообразные продукты реакции (3.24)

Конечная температура синтеза составила 450 °С при x = 0 и 600 °С для x > 0. Твёрдые растворы получали с шагом 0,25 по x, при этом во всех случаях были получены монофазные образцы.

Для системы Ca₈BiNa(PO₄)₆O – Ca₈BiNa(VO₄)₆O синтез проводили аналогичным образом – твердофазной реакцией между тетрагидратом нитрата кальция, пентагидратом нитрата висмута, нитратом натрия, гидрофосфатом и метаванадатом аммония [355].

В данном случае отдельного внимания заслуживает выбор реагентов. В таблице 3.3 представлены варианты, рассмотренные в диссертационной работе. Если для кальция, висмута и натрия оптимальным для твердофазного синтеза являются нитраты, как разлагающиеся с образованием газообразных продуктов и активных благодаря дефектности оксидов, то для введения фосфатных и ванадатных ионов есть варианты.

Метаванадат аммония предпочтительнее оксида ванадия (V) в виду низкой температуры распада (138 °C), что приводит к формированию того же оксида, но в более реакционноспособной форме и при более низких температурах.

Таблица 3.3. К вопросу о выборе реагентов при получении апатитов состава $Ca_8BiNa(PO_4)_{6-x}(VO_4)_xO$ (x = 0,5-6,0; шаг 0,5)

Источник	Источник	Источник	Источник	Источник	Результат
Ca ²⁺ ×8	Bi ³⁺ ×1	Na ⁺ ×1	$PO_4^{3-\times}(6-x)$	$VO_4^{3-} \times x$	синтеза
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	NaNO ₃	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ VO ₃	монофазный
					апатит при х
					= 0,5
					смесь фаз
					при 0,5 < х ≤
					6,0
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	NaNO ₃	(NH ₄) ₂ HPO ₄	V ₂ O ₅	смесь фаз
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	NaNO ₃	NH ₄ H ₂ PO ₄	NH ₄ VO ₃	смесь фаз
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	NaNO ₃	NH ₄ H ₂ PO ₄	V ₂ O ₅	смесь фаз

В качестве фосфорсодержащего реагента можно рассматривать гидро- и дигидрофосфаты аммония. Данные соединения при нагревании разлагаются до высокоактивного оксида фосфора (V), способного моментально связываться с оксидами металлов в шихте, тогда как катионная часть уходит из реакционной зоны в виде аммиака и водяных паров. Однако использование дигидрофосфата аммония не приводило к получению чистых целевых соединений. Возможно, причина – в меньшей реакционной способности дигидрофосфата, которая связана с фазовым переходом второго рода неизвестной природы при комнатной температуре (19,35°C [356]) или формированием большего количества водяных паров при химической реакции, что приводит к нарушению стехиометрии конечного вещества за счёт внедрения ОН⁻-групп. Таким образом, удалось получить только твёрдый раствор состава $Ca_8BiNa(PO_4)_{6-x}(VO_4)_xO$ при x = 0,5. При x = 1,0 и далее в фазе целевого апатита наблюдалось присутствие вторичной фазы ортованадата кальция $Ca_3(VO_4)_2$, от которой не удалось избавиться варьированием исходных реагентов и температурно-временных режимов синтеза.

3.2.1.2.2 «Безгалогенные» апатиты

В данном исследовании также рассматривался ряд апатитов, состав которых можно описать формулами $M^{2+}{}_{10}(T^{4+}O_4)_4(T^{6+}O_4)_2$ и $M^{2+}{}_{10}(T^{4+}O_4)_2(T^{5+}O_4)_4$ ($M^{2+} = Cd$, Pb; $T^{4+} = Si$, Ge; $T^{6+} = S$, Cr; $T^{5+} = P$). Эти объекты были выбраны с точки зрения высокой мольной доли металла в конечном соединении, т.е. перспективности их для связывания токсичных элементов, а также отсутствия галогенов, вызывающих связывание M^{2+} во вторичные фазы различного состава.

Синтез осуществляли твердофазной реакцией с использованием нитратов кадмия и свинца, диоксида кремния, предварительно прокалённого до температуры 600°С, оксида германия (IV), гидрофосфата аммония, сульфата аммония и оксида хрома (VI).

Стехиометрическую смесь реагентов прокаливали в алундовом тигле, соблюдая ступенчатость процесса: 150-300°С (разложение нитрата свинца и аммонийных солей), 300-600°С (превращение оксида кремния более В модификацию реакционноспособную полиморфную [357]), далее нагрев проводили до 750°C в течение 6 часов до достижения монофазности образца или плавления шихты. Диспергирование проводили каждые 2 часа в агатовой ступке с использованием этилового спирта для создания дополнительного расклинивающего давления и получения более мелкодисперсного продукта. В результате были получены апатиты составов $Pb_{10}(SiO_4)_2(PO_4)_4$, $Pb_{10}(GeO_4)_2(PO_4)_4$, Pb₁₀(GeO₄)₄(CrO₄)₂ и Pb₁₀(GeO₄)₄(SO₄)₂.

3.2.1.3 Системы с изоморфизмом в позиции L

Единственной системой, для которой было изучено изовалентное замещение в позиции L, являлась система $Pb_{10}(PO_4)_6F_2 - Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$. В разделе 4.3 будет показано, что, строго говоря, данный случай стоит рассматривать не как изоморфизм, а как изодиморфизм, что, однако, никак не сказывается напрямую на способ получения данных объектов исследования.

Синтез веществ состава $Pb_{10}(PO_4)_6(F_xCl_{1-x})_2$ ($0 \le x \le 1$) проводили последовательным прокаливанием стехиометричных смесей реактивов согласно представленной схеме:

9Pb(NO₃)₂ + xPbF₂ + (1-x)PbCl₂ + 6(NH₄)₂HPO₄ → Pb₁₀(PO₄)₆(F_xCl_{1-x})₂ + газообразные продукты реакции (3.25)

Синтез проводился в температурно-временном режиме аналогично получению крайних индивидуальных членов ряда. В результате были получены твёрдые растворы с шагом 0,25 по х.

3.2.2 Объекты с тройным изоморфизмом

Тройной изоморфизм был впервые изучен на системах Ca₁₀(P_xCr_yMn_zO₄)₆O (x + y + z = 1) и Sr₁₀(P_xV_yCr_zO₄)₆F₂ (x + y + z = 1). В виду наличия хромофорных ионов MnO₄³⁻ и CrO₄³⁻ в структуре данных фаз они имеют высокий потенциал как химическая основа создания неорганических пигментов. Кроме того, фазы в кальциевой системе благодаря максимальной кристаллохимической близости к нативной костной материалу ткани потенциально могут обладать биосовместимостью, что делает их применимыми в широком спектре областей от окраски костных цементов и люминофоров для биовизуализации до использования в роли косметических красителей для перманентного макияжа и татуажа [311,358-363]. Также стоит отметить, что марганец обладает выраженной антиоксидантной и умеренной антибактериальной активностями, участвует в костеобразовании и

улучшает биосовместимость синтетического гидроксиапатита Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ [364].

Твёрдые растворы и индивидуальные соединения в системе $Ca_{10}(P_xCr_yMn_zO_4)_6O(x + y + z = 1)$ получали в соответствии со схемой 3.26:

 $10Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 6x(NH_4)_2HPO_4 + 6yCrO_3 + 6zMnO_2 \rightarrow Ca_{10}(P_xCr_yMn_zO_4)_6O +$ газообразные продукты реакции (3.26)

Исходные реагенты, смешанные в необходимых стехиометрических соотношениях, подвергали ступенчатому нагреву в алундовом тигле при 150→250→350→470°С. Время выдержки на первых температурах этапах составляло 1 час для медленного распада прекурсоров. Вариации температурного режима и времени отжига не привели к получению фаз со структурой апатита в (таблица 1). случае большинства 1 приложение Согласно составов рентгенографическим синтезировать данным, удалось только составы $Ca_{10}(P_{0.9}Mn_{0.1}O_4)_6O$ $Ca_{10}(P_{0.8}Cr_{0.2}O_4)_6O_7$ представляющие собой И небесно-голубого поликристаллические порошки бирюзового цветов И соответственно (рисунок 3.4).



Рисунок 3.4. Изображения порошков Ca₁₀(P_{0.9}Mn_{0.1}O₄)₆O (слева) и Ca₁₀(P_{0.8}Cr_{0.2}O₄)₆O (справа) (источник света - светодиодная лампа)

Фазы в системе $Sr_{10}(P_xV_yCr_zO_4)_6F_2$ (x + y + z = 1) были получены в соответствии со схемой 3.27 (таблица 1 приложение 1):

 $9Sr(NO_3)_2 + 6x(NH_4)_2HPO_4 + 6yNH_4VO_3 + 6zCrO_3 + SrF_2 \rightarrow Sr_{10}(P_xV_yCr_zO_4)_6F_2 +$ газообразные продукты реакции (3.27)

Исходные реагенты, смешанные в необходимых стехиометрических соотношениях, подвергали ступенчатому нагреву в алундовом тигле: $150 \rightarrow 250 \rightarrow 350 \rightarrow 450 \rightarrow 1100^{\circ}$ С. Время выдержки при T = 150, 250, 350, 450°С составляло 1 час для медленного распада прекурсоров. После диспергирования в агатовой ступке на завершающем этапе отжиг осуществлялся при 1100°С в течение 8 часов.

В данном случае была получена палитра последовательно сменяющих друг друга оттенков от белого $(Sr_{10}(PO_4)_6F_2)$ и желтоватого $(Sr_{10}(VO_4)_6F_2)$ до насыщенного изумрудно-зелёного $(Sr_{10}(CrO_4)_6F_2)$ (рисунок 3.5). Рентгенографические исследования подтвердили монофазность продуктов, т.е. непрерывный ряд твёрдых растворов во всём интервале составов тройной системы.



Рисунок 3.5. Непрерывный градиент окраски фаз в рядах $Sr_{10}(V_yCr_zO_4)_6F_2$ (x = 0, y + z = 1) (*a*) и $Sr_{10}(P_xCr_zO_4)_6F_2$ (y = 0, x + z = 1) (*b*)

Таким образом, несмотря на описанные в литературе преимущества получения апатитов с помощью гидротермального метода, имитирующего геологические условия, а также различных вариаций растворных методов, твердофазный (керамический) синтез является хорошей альтернативой для получения индивидуальных соединений и твёрдых растворов рассматриваемого структурного класса. Особенно важными такие преимущества твердофазного метода, как технологическая простота, воспроизводимость и возможности температуре времени, адаптации ПО И становятся при получении поликристаллических порошков апатитов для комплексного исследования их кристаллической структуры (Глава 4), физико-химических (Глава 5-6) и медикобиологических свойств (Глава 7).

Глава 4. Исследование кристаллической структуры апатитов

Детальное описание кристаллической структуры соединений класса апатита, представленное в разделе 1.3 и базирующееся на результате эволюции представлений об устройстве апатитов от Нарай-Сабо [50] до группы Тима Уайта [365], является достаточно исчерпывающим. В то же время такие структурнозависимые явления или процессы, как изоморфизм, полиморфизм, морфотропия, в отношении структурного типа апатита описываются редко и феноменологически.

Согласно имеющимся представлениям теоретической кристаллохимии [314], существование и взаимосвязь различных родственных структур можно описать моделью тетраэдра (рисунок 4.1).

СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ

ИЗОМОРФИЗМ

ПОЛИМОРФИЗМ

МОРФОТРОПИЯ

Рисунок 4.1. Представление основных понятий теоретической кристаллохимии в виде модели тетраэдра

Изоморфизм – взаимное замещение химически различных компонентов в эквивалентных позициях кристаллической структуры.

Полиморфизм – изменение кристаллической структуры некоторого вещества при изменении термодинамических условий.

Морфотропия – резкое изменение кристаллической структуры в закономерном ряду химических соединений при сохранении количественного соотношения структурных единиц.

Структурная гомология – существование гомологических рядов кристаллических структур (структурных типов), связанных между собой промежуточными членами ряда.

Как видно из представленных определений, далеко не всегда возможно строго сформулировать границы данных явлений, поэтому их рассмотрение не должно проводиться независимо для одного круга объектов. Однако в классических обзорных работах, посвящённых апатитам (например, [276,365]) указанные явления либо не обсуждаются (морфотропия), либо им уделено достаточно скромное внимание (полиморфизм, изоморфизм). В связи с этим, диссертационная работа является первым шагом к систематическому связанному описанию данных явлений для структурного типа апатита.

4.1 Полиморфные превращения в апатитах

Структурный тип апатита может быть рассмотрен как наполненная анионами структура сплава [366]. Для него хорошо известно соответствие между топологией катионной решётки Ca_5P_3 в $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ и типом сплава Mn_5Si_3 (D 88) [367,368]. Соотношение структур Mn_5Si_3 и фторапатита $Ca(1)_4Ca(2)_6(PO_4)_6F_2$, подчёркивающая расположение катионов, показано на рисунке 4.2.

Ядром структуры в таком представлении является октаэдр Ca(2)₆, который на каждой грани закрыт ионами Ca(1) или P [369]. Структура формируется соединением этих октаэдров через их грани вдоль плоскости [001] через вершины Ca(1) в (001). Анионы (кислород и фтор) вводятся в пространство между катионами. В то время как положения анионов могут меняться, положения катионов фактически фиксированы, хотя может наблюдаться, например,

незначительное изменение позиции фосфора по отношению к кремнию за счёт вращения вокруг [001].



Рисунок 4.2. Структура Mn_5Si_3 (*a*), подчёркивающая октаэдры Mn_6 с расположенными над каждой гранью Mn или Si. Структура фторапатита (*б*) в аналогичной проекции, где показаны октаэдры $Ca(2)_6$, а пространство между ними заполнено анионами кислорода и фтора

Главным преимуществом описания структуры апатитов через структуру сплава является то, что структура D 88 с симметрией *P*6₃/*mcm* может быть принята за аристотип семейства апатитов, чьи типичные пространственные группы кристаллизации будут геттотипами, как показано на рисунке 4.3 [370,371].

Согласно литературным данным, существуют два фактора, которые определяют более низкую симметрию, чем обычно наблюдаемая *P*6₃/*m*, для данного апатита: сложные химические процессы, когда требуется несколько катионоакцепторных кристаллографических положений, и деформация связей, вызванная «плохо» подходящими атомами. Полиэдральное представление апатитов различной симметрии приведено на рисунке 4.4. Стоит отметить, что апатиты, расположенные ниже в «иерархическом дереве симметрий», менее распространены или, по крайней мере, ещё не так широко представлены.



Рисунок 4.3. Отношения симметрий геттотипов апатита, полученных из аристотипа Mn₅Si₃



Рисунок 4.4. Схемы структур апатитов в шести основных пространственных группах, демонстрирующие упорядочение катионов в позициях 4*f* и тетраэдрах TO₄

При последовательном понижении симметрии от $P6_3/m$ к $P2_1/m$ увеличивается число уникальных позиций Вайкоффа с 7 до 18, что приводит к сопутствующему увеличению химической гибкости кристалла. Кроме того, отмечается, что понижение симметрии в пределах гексагональной сингонии (пр.гр. $P6_3$ и $P\overline{6}$) должно делать тетраэдрически связанный кислород структуры в туннельном положении более подвижным, поэтому такие пространственные

группы потенциально возможны для апатитов с хромом или изоморфным замещением в положении Т. Пространственная группа $P2_1/m$ моноклинной сингонии обеспечивает гибкость в тетраэдрических позициях (2*e*), но допускает только одно положение для трёхшапочных призм катиона (4*f*). Такая низкая симметрия потенциально полезна, когда анион L находится внутри слоёв тетраэдров, так как в этом случае «туннель» *с* не может адаптироваться по размерам под возможные замещения только за счёт скручивания трёхшапочных призм катиона.

Таким образом, существующая согласно литературным данным вариативность симметрии кристаллической структуры создаёт необходимые предпосылки для полиморфизма в рамках структурного типа апатита.

В данном исследовании на апатитах были обнаружены три типа полиморфных переходов, происходящих при высоких температурах [274,351,372,373]:

- 1. понижение симметрии в рамках гексагональной сингонии (предположительно $P6_3/m \rightarrow P6_3$ или $P\overline{6}$): Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂, Ca₁₀(VO₄)₆Cl₂, Ca₁₀(VO₄)₆Cl₂, Ca₁₀(CrO₄)₆F₂, Ca₁₀(CrO₄)₆Cl₂, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂;
- 2. понижение симметрии от гексагональной до моноклинной (предположительно $P6_3/m \rightarrow P2_1/m$ или $P2_1$): Sr₁₀(CrO₄)₆Cl₂, Pb₁₀(PO₄)₆F₂, Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂, Pb₁₀(VO₄)₆Cl₂, Na₆Cd₄(SO₄)₆Cl₂;
- 3. изменение симметрии от гексагональной до ромбической (предположительно $P6_3/m \rightarrow Pna2_1$): Na₆Ca₄(SO₄)₆F₂.

Указанные превращения наблюдались, в первую очередь, по появлению низкоэнергетических эффектов на кривых ДТА при анализе соответствующих фаз (рисунок 4.5). Причём важно отметить, что все обнаруженные переходы были обратимыми и проявлялись при температурах выше 700 К, что исключало возможность исследования высокотемпературных фаз доступными рентгеноструктурными методами.



Рисунок 4.5. ДТА кривые апатитов с полиморфными переходами

Независимым подтверждением наличия высокотемпературных процессов, а также подтверждением происходящих при этом структурных преобразований стали данные *in situ* терморентгенографии: на дифракционных картинах апатитов из первой и второй групп наблюдалось появление дополнительных рефлексов, не идентифицируемых как рефлексы вторичных фаз (рисунки 4.6*a* и \boldsymbol{o}), тогда как в случае Na₆Ca₄(SO₄)₆F₂ установлено полное изменение количества и относительной интенсивности пиков (рисунок 4.6*b*).





Рисунок 4.6. Изменение дифракционной картины при полиморфном переходе для $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ (*a*), $Sr_{10}(CrO_4)_6Cl_2$ (*б*) и $Na_6Ca_4(SO_4)_6F_2$ (*в*) (показаны ближайшие к температуре перехода рентгенограммы: синим – низкотемпературная модификация, красным – высокотемпературная)

Кроме того, для групп 2 и 3 невозможно было провести аналитическое индицирование рентгенограмм исходя из гексагональной симметрии низкотемпературной фазы. Для группы 1 косвенным подтверждением изменения пространственной группы при сохранении гексагональной симметрии стали отклонения от монотонности изменения температурных зависимостей параметров элементарных ячеек (рисунок 4.7).



Рисунок 4.7. Типичные температурные зависимости параметров элементарных ячеек для полиморфных переходов $P6_3/m \rightarrow P6_3$ или $P\overline{6}(a), P6_3/m \rightarrow P2_1/m$ или $P2_1(b)$ (*б*) и $P6_3/m \rightarrow Pna2_1(b)$

108
Важно отметить, что несмотря на давно описанные природные апатитные минералы моноклинной сингонии [63,66,374], детальное изучение полиморфизма в таких веществах носило фрагментарный характер, и из представленных здесь данных касалось только Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂ [375].

Кроме того, при получении твёрдых растворов между индивидуальными соединениями, имеющими высокотемпературные модификации (в бинарных системах Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂ – Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂ [332], Pb₁₀(PO₄)₆F₂ – Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂ [376], Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂ – Pb₁₀(VO₄)₆Cl₂ [353]) наблюдалось сохранение полиморфизма (рисунок 4.8), что согласуется с ранее полученными данными [375,377].



Рисунок 4.8. Фазовые диаграммы систем $Pb_{10}(PO_4)_6F_2 - Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$, $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ и $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2 - Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$. Для систем $Pb_{10}(PO_4)_6F_2 - Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ и $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2 - Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$ на диаграмме цифрами обозначены области: 1 – смесь твёрдых растворов, 2 – твёрдый раствор (гексагональная модификация), 3 – смесь твёрдых растворов двух модификаций, 4 – твёрдый раствор (моноклинная модификация), 5 – твёрдый раствор (моноклинная модификация), 4 – твёрдые растворы системы $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2 - Ca_7Pb_3(PO_4)_6Cl_2 - Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$.

Однако в случае системы $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2 - Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$, в которой у крайних членов наблюдаются, предположительно, разные схемы переходов, однозначно отнести переход в твёрдых растворах к одному из видов, описанных выше, без структурных исследований не представляется возможным. Причиной этому служит близость кристаллической структуры моноклинных апатитов гексагональным из-за величины угла моноклинности (γ), которая оказывается близка к 120° (рисунок 4.9).



Рисунок 4.9. Соотношение гексагональной и моноклинной симметрии апатитов

В связи с этим полиморфные переходы первых двух групп можно отнести к переходам II типа дисторсионного вида [314].

Стоит отметить, что низкосимметричные моноклинные модификации апатитов были обнаружены не только при высоких, но и при относительно низких, в том числе комнатных, температурах.

Так, на дифракционных картинах миметита – природного минерала семейства апатита состава $Pb_{10}(AsO_4)_6Cl_2$ – были обнаружены дополнительные рефлексы, которые хорошо описывались в пространственной группе $P2_1/b$ моноклинной сингонии вместо более распространённой для апатитов $P6_3/m$ [378]. В более поздней работе [379] аналогичные перестройки структуры наблюдались для $Pb_{10}(VO_4)_6F_2$. При этом понижение симметрии в обоих случаях объяснялось формированием сверхструктуры за счёт стереохимически активной свободной электронной пары ионов Pb^{2+} . Данный факт хорошо коррелирует с тем, что

высокотемпературное понижение симметрии нами было также обнаружено в основном на свинец- и кадмий-содержащих апатитах.

Подобное явление наблюдалось для Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ [380]. Уточнённая при температурах от комнатной и выше (20, 100, 200 °C) структура не имела каких-либо принципиальных особенностей по сравнению с типичным строением апатитов: при каждой температуре брэгговские отражения соответствовали пространственной группе P6₃/m гексагональной симметрии. Однако при -100 °C появился заметный дополнительный рефлекс при 24° угла 20 (рисунок 4.10). Это дополнительное отражение не может быть отнесено к какой-либо вероятной примесной фазе и, возможно, как раз связано с образованием сверхструктуры апатита, подобной Pb₁₀(AsO₄)₆Cl₂. Действительно, имеющийся в составе Bi³⁺ также содержит стереохимически активные электроны свободной пары и может образовывать наблюдаемая подобные сверхструктуры. При ЭТОМ низкотемпературная перестройка структуры не сопровождалась заметными тепловыми эффектами в указанном диапазоне (см. раздел 6.1).



Рисунок 4.10. Результаты ритвельдовской съёмки для Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ при -100 °C (* – рефлекс, предположительно относящийся к моноклинной сверхструктуре). Здесь и далее: синий – экспериментальные данные, красный – модельные, серый – разностная рентгенограмма)

Структурные преобразования при полиморфном переходе в $Na_6Ca_4(SO_4)_6F_2$ также были подтверждены косвенно аналогичностью дифракционных картин его высокотемпературной модификации и изоформульного, но не изоструктурного вещества состава $K_6Ca_4(SO_4)_6F_2$ [381]. Сравнение кристаллических структур данных фторид сульфатов (рисунок 4.11) даёт возможность предположить, что такое превращение может быть отнесено к реконструктивному виду перехода II типа.



Рисунок 4.11. Сравнение кристаллической структуры низкотемпературной модификации Na₆Ca₄(SO₄)₆F₂ [382] (слева; фиолетовый Na/Ca^{4f}O₉, жёлтый Na/Ca^{6h}O₆F, оранжевый SO₄) и K₆Ca₄(SO₄)₆F₂ [381] (справа; зелёный K^{4a}O₉F, синий Ca^{4a}O₅F, голубой Ca^{4a}O₆F, оранжевый SO₄) в проекции вдоль кристаллографического направления *с*

4.2. Изоморфные замещения в кристаллической структуре апатитов

Изоморфизм в кристаллической структуре апатита возможен для всех основных видов ионов: М, Т и L.

Несмотря на то, что известны апатиты, анионный каркас которых построен не на кислородах, а на фторах (Na₆Pb₄(BeF₄)₆F₂) [383], данные замещения в литературе не описаны.

Замещения *в позиции L* осложняются спецификой расположения галогенов в структуре, что определяется в первую очередь их размером. При этом происходящий процесс выходит за рамки понятия «изоморфизм», так как, по существу, речь идёт об образовании твёрдых растворов между веществами с разной

структурой, и, соответственно, такие процессы могут быть описаны в рамках понятия «изодиморфизм» (см. раздел 4.3).

В позиции T в данном исследовании изучался изовалентный изоморфизм в бинарных системах $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2 - Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$ [353], $Ca_8BiNa(PO_4)_6O - Ca_8BiNa(VO_4)_6O$ [354], $Ca_{10}(PO_4)_6O - Ca_{10}(MnO_4)_6O$, $Ca_{10}(PO_4)_6O - Ca_{10}(CrO_4)_6O$ [384] и тройной системе $Sr_{10}(PO_4)_6F_2 - Sr_{10}(VO_4)_6F_2 - Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$ [385], а также гетеровалентный изоморфизм на примере фаз составов $Pb_{10}(SiO_4)_2(PO_4)_4$, $Pb_{10}(GeO_4)_2(PO_4)_4$, $Pb_{10}(GeO_4)_4(CrO_4)_2$ и $Pb_{10}(GeO_4)_4(SO_4)_2$ [386].

В системах с изовалентным изоморфизмом наблюдались две совершенно разные ситуации. Так, для системы Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂ – Pb₁₀(VO₄)₆Cl₂ обнаружено незначительное отклонение зависимостей параметров элементарных ячеек от правил Вегарда и Ретгерса (рисунок 4.12).



Рисунок 4.12. Зависимости параметров элементарных ячеек от состава твёрдых растворов в системе $Pb_{10}(P_xV_{1-x}O_4)_6Cl_2$, x = 0,000; 0,125; 0,250; 0,375; 0,500; 0,625; 0,750; 0,875; 1,000 (линейные зависимости по правилам Вегарда и Ретгерса обозначены пунктиром)

Параметр *a*, отражающий специфику компоновки квазислоёв закономерно уменьшается при переходе от $Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2 \ \kappa \ Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$, так как размеры ионов фосфора ($r(P^{5+}) = 0,17$ Å) и ванадия ($r(V^{5+}) = 0,355$ Å) существенно отличаются (таблица 1 Приложения 2). Формирование твёрдых растворов подтверждено во

всём ряду составов. Это, с одной стороны, противоречит формальному размерному критерию изоморфизма, согласно которому непрерывные ряды твёрдых растворов могут быть образованы при различии размеров замещающихся ионов не более чем на 15% (т.н. правило Гольдшмидта [314]). С другой стороны, сравнение электроотрицательности этих элементов по шкале Мартынова-Бацанова [387], которая имеет близкую расчётную основу к шкале Полинга, подтверждённой и уточнённой Огановым [388], показывает, что они различаются незначительно (2,1 и 2,0 для фосфора и ванадия соответственно), что объясняет возможность изоморфного замещения согласно уже более поздней версии правила Гольдшмидта, уточнённого Ферсманом.

В системе же Ca₈BiNa(PO₄)₆O – Ca₈BiNa(VO₄)₆O изоморфное замещение реализуется исключительно при малом содержании ванадия, а именно установлено формирование только твёрдого раствора состава Ca₈BiNa(PO₄)_{5,5}(VO₄)_{0,5}O (рисунок 4.13, таблиц 2 и 3 Приложения 2). Такое кажущееся противоречие может быть интерпретировано с точки зрения рассмотрения всей кристаллической структуры указанных апатитов.

Каждый тетраэдр TO₄ окружён в кристаллографической плоскости *aa* катионами M^{6h}, а в плоскости *ac* – катионами M^{4f} (рисунок 4.14). Таким образом, пространство, по сути, задаётся размерами иона М. В кристаллических структурах Pb- и Ba-апатитов из-за достаточно крупных катионов (1,29-1,35 и 1,47-1,47 Å соответственно в зависимости от координационного числа [389]) возможно формирование фосфатных и ванадатных структур составов Pb₁₀(TO₄)₆Cl₂ (T = P, V) [390] или Ba₁₀(TO₄)₆L₂ (T = P, V; L = F, Cl, Br) [304], а также непрерывный изоморфизм P-V в бинарной системе Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂ – Pb₁₀(VO₄)₆Cl₂ [353].



Рисунок 4.13. Результаты ритвельдовской съёмки для Ca₈BiNa(PO₄)₆O и Ca₈BiNa(PO₄)_{5,5}(VO₄)_{0,5}O



Рисунок 4.14. Тетраэдр ТО₄ в окружении полиэдров М⁴/О₉ (розовый) и М⁶/O₇(L) (чёрный)

Для кальций-апатитов возможно формирование крайних членов таких рядов, например, Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂ [391], Ca₁₀(VO₄)₆Cl₂ [29], Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ [392], Ca₈Bi₂(VO₄)₆O₂ [393], однако для них твёрдые растворы неизвестны. Вероятной причиной можно считать сокращение пространства для тетраэдрообразующего катиона из-за уменьшения радиуса катионов окружающего каркаса ($r(Ca^{2+}) = 1,12-1,18$ Å, $r(Bi^{3+}) = 1,17$ Å, $r(Na^+) = 1,24$ Å [389]) и большей жёсткости такого каркаса за счёт появления *p*-элемента – висмута по сравнению с производными только *s*элемента кальция.

В рассматриваемой системе вывод о формировании твёрдого раствора Ca₈BiNa(PO₄)_{5,5}(VO₄)_{0,5}O также согласуется с ИК-спектроскопическими данными.

В спектре Ca₈BiNa(PO₄)₆O (рисунок 4.15), как и других изоструктурных оксифосфатов, наблюдаются полосы колебаний, типичные для незначительно искажённых фосфатных тетраэдров: полосы 569 и 602 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям, а 961, 991, 1046, 1090 см⁻¹ – к валентным колебаниям. У неискажённых тетраэдрических групп в ИК диапазоне возможны 4 колебания, однако из-за пусть небольшой, но существующей асимметрии вырождение снимается, что объясняет относительно большое число полос в спектре.



Рисунок 4.15. ИК спектр Ca₈BiNa(PO₄)₆O

Отдельно стоит обратить внимание на отсутствие типичных либрационных колебаний ОН⁻-группы, проявляющихся в виде полосы (плеча) около 630 см⁻¹ – их появление возможно в случае не просто активной адсорбции воды порошком апатита, но и встраивания гидроксогрупп в структуру [394]. Здесь этого удалось избежать путём предварительного прокаливания исследуемого вещества и бромида калия в сушильном шкафу при 120°С. Благодаря этой процедуре также отсутствуют колебания молекул воды, наблюдающиеся в виде ярко выраженных «холмов» в областях 3800-3600, 1600–1594 см⁻¹ [395]. О фазовой чистоте вещества в том числе говорит отсутствие колебаний пирофосфатных групп ($P_2O_7^4$) в областях 1170, 1187, 1210 и 700 см⁻¹ [396,397], т.е. апатит относится к классу ортофосфатов. Кроме того, известно, что при синтезе апатита в атмосфере воздуха возможно внедрение карбонатных групп, причём происходящее как в позиции L (так называемое А-замещение), так и в позиции T (В-замещение) [85,398–400], чего на объектах исследования, как правило, не наблюдалось.

При изовалентном замещении фосфора на ванадий (рисунок 4.16) в позиции Т в ИК спектрах можно наблюдать полосы ванадатного тетраэдра. Так, полосы 788, 846 и 878 см⁻¹ можно отнести к валентным колебаниям группы VO₄³⁻, а деформационные колебания будут регистрироваться за пределами области работы используемого спектрометра (ниже 400 см⁻¹). При этом полос пированадатных групп V₂O₇⁴⁻ [401,402] также не наблюдается.



Рисунок 4.16. ИК спектр Ca₈BiNa(PO₄)_{5,5}(VO₄)_{0,5}O (зелёные области – колебания фосфатного тетраэдра, красная – ванадатного)

Для $Ca_{10}(P_{0,8}Cr_{0,2}O_4)_6O$ и $Ca_{10}(P_{0,9}Mn_{0,1}O_4)_6O$ анализ изоморфизма по структурным данным был осложнён вторичными фазами (рисунки 4.17 и 4.18), однако с применением ИК спектроскопии удалось провести детальный анализ результата эксперимента. Поскольку данные твёрдые растворы синтезировались как потенциальная основа пигментов широкого спектра применения, их синтез проводился в технологически упрощённых условиях без учёта специфики поведения структуры апатита, проявляющейся в адсорбции воды и углекислого газа из воздуха. Этот факт привёл к появлению в структуре данных объектов внедрённых групп OH⁻ и $CO_3^{2^-}$, что существенно сказалось на их ИК спектрах.



Рисунок 4.17. Результаты ритвельдовской съёмки для Ca₁₀(P_{0,8}Cr_{0,2}O₄)₆O. Здесь и далее в случае многофазных образцов дополнительными линиями представлены расчётные рентгенограммы отдельных фаз: синий – Ca₁₀(P_{0,8}Cr_{0,2}O₄)₆O, чёрный – CaCrO₄



Рисунок 4.18. Результаты ритвельдовской съёмки для Ca₁₀(P_{0,9}Mn_{0,1}O₄)₆O. Дополнительные расчётные рентгенограммы: синий – Ca₁₀(P_{0,9}Mn_{0,1}O₄)₆O, чёрный – CaHPO₄·2H₂O, зелёный – CaCO₃

119

Литературные данные по ИК спектрам апатитов с Мп и Сг в тетраэдрических позициях представлены в основном для Sr- и Ba-апатитов [31,403–405], тогда как информация об аналогичных Са-апатитах практически отсутствует. На основе опубликованных данных можно предполагать, что в таких объектах характеристические колебания будут наблюдаться при меньших значениях волновых чисел ввиду меньшего ионного радиуса кальция и возрастанием ковалентности связи T – O от Ca к Ba [31,403].

По данным ИК спектроскопии (рисунок 4.19) у обоих исследуемых образцов наблюдаются обычные для фосфатного апатита моды группы PO_4^{3-} : валентные симметричные колебания при 962-959 см⁻¹ (v₁) и валентные асимметричные 1088-1043 см⁻¹ (v₃); деформационные симметричные колебания при 475-461 см⁻¹ (v₂) и деформационные асимметричные при 602-570 см⁻¹ (v₄).

Моды при 630 см⁻¹ (сл) для Ca₁₀(P_{0,9}Mn_{0,1}O₄)₆O и Ca₁₀(P_{0,8}Cr_{0,2}O₄)₆O апатитов относятся к либрационным колебаниям структурно внедрённой OH⁻-группы, моды при 3643-3571 см⁻¹ (сл) и 3642-3562 см⁻¹ (сл), соответственно для каждой из двух рассматриваемых фаз, относятся к валентным колебаниям OH⁻-группы [90,395,406–416]. В некоторых работах [410,414,417,418] сообщается, что полосы поглощения в области 3622-3744 см⁻¹ (в данном случае для обоих образцов полоса поглощения наблюдается при 3642 см⁻¹) относятся к ОН⁻-группе от Ca(OH)₂, то есть к примесной, не связанной с апатитом фазе. В процессе термической обработки часть поверхностного апатита разлагается с образованием CaO, который легко гидратируется и далее превращается в Ca(OH)₂ [410]. В нашем случае наблюдаемые валентные и либрационные колебания свидетельствуют о присутствии OH⁻-группы именно в структуре апатита.



Рисунок 4.19. ИК спектры Ca₁₀(P_{0,8}Cr_{0,2}O₄)₆O (*a*) и Ca₁₀(P_{0,9}Mn_{0,1}O₄)₆O (*б*)

На спектре Ca₁₀(P_{0,9}Mn_{0,1}O₄)₆O наблюдаются моды при 750-714 см⁻¹ и 875-814 см⁻¹, которые могут быть отнесены как к колебаниям HPO₄²⁻, так и к колебаниям CO₃²⁻ [413–416,419–421]. Полосы поглощения при 714 (v₄), 875 (v₂) и дублет 1425-

1384 (v₃) см⁻¹, смещённый в область малых частот, могут относиться к группам CO_3^{2-} как из отдельной фазы кальцита [421,422], быть адсорбированными поверхностью апатита из атмосферы [415,416,423–426], так и образовывать карбонат-апатит типа В [277,407,413,417,419,422,424,427]. В таком случае полоса поглощения HPO₄²⁻ группы при 875 см⁻¹ накладывается на v₂ CO_3^{2-} . Характеристические полосы пирофосфат-ионов при 1170, 1187 и 1210 см⁻¹ отсутствуют [408]. Сообщается, что CO_3^{2-} -ионы препятствуют внедрению HPO₄²⁻ ионов, предотвращая тем самым образование нестехиометрического апатита с его дальнейшим превращением в β-ТКФ при отжиге [420].

По данным порошковой рентгенографии (рисунки 4.17, 4.18) образования карбонатзамещенного ГАП не наблюдается, однако обнаружены примесные фазы в виде CaCO₃. Присутствие карбонат-ионов в образцах, подтверждённое ИК-спектроскопически, может быть объяснено поглощением CO₂ из воздуха во время синтеза, так как карбонатсодержащие реагенты не использовались.

Наблюдающиеся при 1647 и 3440 см⁻¹ (плечо 3501 см⁻¹) слабые полосы поглощения в спектре Ca₁₀(P_{0,9}Mn_{0,1}O₄)₆O относятся, согласно справочным данным, к адсорбированной молекулярной воде [415,416,428].

Полосы поглощения для MnO_4^{3-} , в соответствии с литературными источниками, расположены в области 867-750 см⁻¹ [162,360,404,405,429–433]. Ввиду малого количества марганца обнаружение этих полос поглощения может быть затруднено, в том числе из-за наложения других полос. Однако значения наблюдаемых для $Ca_{10}(P_{0,9}Mn_{0,1}O_4)_6O$ полос MnO_4^{3-} находятся в близком соответствии с литературными.

Полосы поглощения 844-806 см⁻¹ в спектре $Ca_{10}(P_{0,8}Cr_{0,2}O_4)_6O$ близки по значениям модам CrO_4^{3-} [433,434].

Таким образом, обнаруженные на ИК спектрах моды ОН⁻-групп свидетельствуют о присутствии этих ионов в структуре рассматриваемых апатитов, синтезированные фазы можно классифицировать В a том числе как гидроксиапатиты.

В тройной системе $Sr_{10}(PO_4)_6F_2 - Sr_{10}(VO_4)_6F_2 - Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$ наблюдается формирование непрерывных рядов твёрдых растворов как при двойном, так и при тройном изоморфизме (рисунок 4.20).



Рисунок 4.20. Зависимости параметров элементарных ячеек твёрдых растворов $Sr_{10}(P_xV_yCr_zO_4)_6F_2$ от состава (соответствие химического состава буквенным обозначениям представлено в таблице 1 Приложения 1)

Ввиду близости радиусов ионов, только при замещении V-Cr наблюдается почти линейная зависимость параметров элементарных ячеек от состава. Разница радиусов замещаемых ионов в данном случае составляет 2,8 %, что хорошо согласуется с правилом Гольдшмидта. По Соболеву – Поваренных при $\Delta r/r_1$ ($\Delta R/R_1$) < 4-5%, где r – радиусы ионов, R – межатомные расстояния, изоморфные замещения непрерывные при всех температурах [314]. В случае же систем P-V и P-Cr эта разница значительна, что сопровождается отклонениями от линейности.

Уточнение кристаллической структуры было проведено только для впервые синтезированных фаз системы $Sr_{10}(P_xV_yCr_zO_4)_6F_2$, где х, у, $z \neq 0,00$ (рисунок 4.21, таблицы 2 и 3 Приложения 2).









Рисунок 4.21. Результаты ритвельдовской съёмки для P: $Sr_{10}(P_{0,25}V_{0,25}Cr_{0,50}O_4)_6F_2$ (*a*), Q: $Sr_{10}(P_{0,25}V_{0,50}Cr_{0,25}O_4)_6F_2$ (*b*), R: $Sr_{10}(P_{0,50}V_{0,25}Cr_{0,25}O_4)_6F_2$ (*b*), S: $Sr_{10}(P_{0,35}V_{0,35}Cr_{0,30}O_4)_6F_2$ (*c*). Дополнительные расчётные рентгенограммы: синий – $Sr_{10}(P_{0,35}V_{0,35}Cr_{0,30}O_4)_6F_2$, чёрный – $Sr_{3}(CrO_4)_2$.

Стоит отметить, что для образца S установлено смещение состава от заданного при синтезе (x = y = z = 1/3) в сторону состава Sr₁₀(P_{0,35}V_{0,35}Cr_{0,30}O₄)₆F₂ за счёт формирования незначительного количества вторичной фазы Sr₃(CrO₄)₂.

На рисунке 4.22 приведены спектры колебаний индивидуальных соединений и твёрдых растворов в системе $Sr_{10}(P_xV_vCr_zO_4)_6F_2$ ($0 \le x, y, z \le 1$), отнесение полос представлено в таблице 4.1. На этих спектрах в области колебаний группы PO₄³⁻ моды: 563-590 см⁻¹, обусловленные наблюдаются обычные для апатита деформационными колебаниями, и моды при 1076, 1027, 949 см⁻¹ – валентными колебаниями [435–438]. Полосы колебаний VO_4^{3-} -, CrO_4^{3-} -групп в индивидуальных соединениях располагаются в пересекающихся диапазонах волновых чисел из-за близких ионных радиусов, что накладывает ограничения на отнесение полос в бинарных системах. Некоторые моды деформационных колебаний в бинарных P-Cr (455-430 см⁻¹) и P-V (458-421 см⁻¹) также находятся в системах пересекающихся областях, ввиду чего затруднено их отнесение.

Моды индивидуального соединения $Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$ 904-773 см⁻¹ близки по значениям волновых чисел к валентным колебаниям CrO_4^{3-} -группы [434,439]. Полоса, наблюдаемая при 773 см⁻¹ достаточно широка, что может быть связано с неразрешённым расщеплением колебательных мод (v₃) из-за большого искажения хроматного тетраэдра [434]. В $Sr_{10}(VO_4)_6F_2$ наблюдаются моды валентных колебаний ванадатного тетраэдра при 870-811 см⁻¹ [277,425,440,441]. Моды в области 666 см⁻¹ могут быть отнесены к валентным колебаниям V-O [425,441].



Рисунок 4.22. ИК спектры индивидуальных соединений и твёрдых растворов в системе $Sr_{10}(P_xV_yCr_zO_4)_6F_2$

	Волновое число, см ⁻¹					
Образец	v_1, v_3	v_1, v_3	v_1, v_3	ν_2, ν_4	v_2, v_4	v_2, v_4
	(PO ₄)	(VO_4)	(CrO ₄)	(PO ₄)	(VO_4)	(CrO ₄)
	949 сл			455 сл		
А	1022 c	-		564 c	-	
	1081 cp			589 c		
	948 сл			- (2)		
В	1025 c	838 cp		563 c	-	
_	1074 cp	r		589 c		
	944 сл					
C	1025 c	815 c		564 c	665 сл	
C	1023 c	015 0		588 c	005 051	
	042 or					
р	942 CJ	810 c		566 cp	665 от	
D	1024 C	868 c		585 cp	005 CJ	
		910 -				
Б	1023 ср	810 c		565 cp		
E	1	840 c		584 cp	665 сл	
		869 c		1		
		666 сл				
F	_	811 c		_	485 сл	
1		840 c			668 сл	
		869 c				
	948 сл		788 cp	563 c		
G	1023 c		816 cp	589 c		-
	1074 ср		906 сл	3890		
	048 от		785 c			
ц	1024 a		822 сл	565 c		665 07
п	1024 C		905 cp	587 c		665 сл
	10/4 CJI		915 пл			
			776 с			
	1005		788 пл			
Ι	1025 с 1074 сл		822 cp	566 cp 586 cp		687 сл
			874 cp			
			903 cp			
			779 c			
J	1025 cp		822 cp	564 cp		-
	1020 c p		907 cp	583 cp		
			773 c			
			819 cn			
К	_		844 nn	_		430 сл
			874 cn			667 сл
			903 cp			
		80	8 c			
L		808 C 839 C			476	осл
					615	сл
		868 c			675	сл
		902			407	0.7
М		80	4 C			
М		835	7 CJI 7 ora		630	
		1 86.			1 668	CII

Таблица 4.1. Отнесение полос в ИК спектрах апатитов состава $Sr_{10}(P_xV_yCr_zO_4)_6F_2$

		901 сл		
N		799 с 841 ср 873 сл 904 ср		485 сл 626 сл 685 сл
0		798 с 840 ср 873 сл 905 ср		480 ср 628 сл
Р	1024 c	774 с 790 пл 804 с 904 сл	564 cp 582 cp	665 сл
Q	1025 c	811 c	565 cp 586 cp	623 cp
R	942 сл 1021 с 1056 с	813 с 903 сл	565 cp 585 cp	623 сл
S	1024 c	808 c	564 cp 584 cp	-
Т	1024 cp	811 c 868 c	565 сл 584 сл	-
U	1025 cp	809 c 866 c	565 сл 583 сл	-
V	1024 c	812 c 866 c	564 cp 585 cp	-

с – сильная, ср – средняя, сл – слабая, пл – плечо

В апатитах с гетеровалентным изоморфизмом в позиции Т Pb₁₀(SiO₄)₂(PO₄)₄, Pb₁₀(GeO₄)₂(PO₄)₄, Pb₁₀(GeO₄)₄(CrO₄)₂ и Pb₁₀(GeO₄)₄(SO₄)₂ обращает на себя внимание то, что структура тетраэдрических групп сильно искажена по сравнению с идеальным тетраэдром, в связи с чем их ИК спектры насыщены полосами различных тетраэдрических групп (рисунок 4.23).



Рисунок 4.23. ИК спектры Pb₁₀(SiO₄)₂(PO₄)₄, Pb₁₀(GeO₄)₂(PO₄)₄, Pb₁₀(GeO₄)₄(CrO₄)₂ и Pb₁₀(GeO₄)₄(SO₄)₂

Таблица	4.2.	Отнесение	полос	В	ИК	спектрах	смешаннотетраэдрических	Pb-
апатитах								

Отнесение	Pb ₁₀ (SiO ₄) ₂ (PO ₄) ₄	$Pb_{10}(GeO_4)_2(PO_4)_4$	$Pb_{10}(GeO_4)_4(SO_4)_2$	$Pb_{10}(GeO_4)_4(CrO_4)_2$
v_1/v_3 (SiO ₄)	850 c			
	827 cp			
v ₂ /v ₄ (SiO ₄)	514 cp			
	475 cp			
v_1/v_3 (GeO ₄)		724 ср	730 ср	728 ср
		703 cp	708 пл	699 пл
v_2/v_4 (GeO ₄)		416 cp	411 cp	412 cp
v_1/v_3 (PO ₄)	1097 пл	1104 сл		
	1056 пл	1061 пл		
	1021 c	1015 c		
	970 c	964 c		
	932 пл	932 пл		
	888 пл			
	870 пл	870 cp		
	852 c			
	832 пл	827 пл		
v_2/v_4 (PO ₄)	572 c	570 c		

	550 ср	549 cp		
	538 cp	538 cp		
v_1/v_3 (SO ₄)			1128 cp	
			1026 cp	
			963 cp	
			896 сл	
			876 сл	
v_2/v_4 (SO ₄)			617 cp	
			602 cp	
			520 сл	
v_1/v_3 (CrO ₄)				1126 cp
				1100 пл
				1085 пл
				1030 сл
v_2/v_4 (CrO ₄)				622 сл
				527 пл

с – сильная, ср – средняя, сл – слабая, пл - плечо

Расчёт длин связей и валентных углов по кристаллографическим данным (рисунки 4.24, 4.25, таблицы 2 и 3 Приложения 2) также демонстрирует сильное искажение тетраэдрических групп, но в данном случае основной причиной будет статистическое замещение в центре тетраэдра различных элементов (Si, Ge, P, Cr, S), сильно отличающихся по размеру (таблица 1 Приложения 2) [389].



Рисунок 4.24. Результаты ритвельдовской съёмки для Pb₁₀(SiO₄)₂(PO₄)₄



Рисунок 4.25. Результаты ритвельдовской съёмки для Pb₁₀(GeO₄)₂(PO₄)₄

Катионы, расположенные в кристаллографической позиции 6h, как правило, образуют координационные полиэдры с КЧ = 7-9: пентагональные бипирамиды, двух- и трёхшапочные тригональные призмы. В данном случае, как видно из примера фрагмента структуры (рисунок 4.26), речь идёт о пентагональной пирамиде. Однако такой вид структурного элемента обусловлен особенностями программного обеспечения для визуализации. Электронное строение свинца имеет принципиальное отличие от многочисленных катионов, способных формировать структуру апатита: будучи *p*-элементом, свинец имеет стереохимически активную электронную $6s^2$ пару, которая расположена в формально отсутствующей вершине пентагональной бипирамиды, а непосредственно в структуре развёрнута в области гексагонального канала, идущего вдоль кристаллографической оси *c*.



Рисунок 4.26. Фрагмент кристаллической структуры $Pb_{10}(SiO_4)_2(PO_4)_4$ в проекции вдоль оси *с*. В левом нижнем углу показан полиэдр $Pb^{4f}O_9$, в правом верхнем углу - полиэдр $Pb^{6h}O_6$, также серым показаны тетраэдры (Si/P)O₄

Изоморфизм в положении M для апатитов a priori осложнён фактом наличия двух кристаллографических позиций катионов в гексагональных модификациях: 4f и 6h. Кроме того, данный процесс рассматривался на примере таких систем, где существуют дополнительные факторы, требующие обсуждения.

Изовалентный изоморфизм Ca-Pb был изучен на примере системы Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂ – Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂ (собственно изовалентный изоморфизм катионов) [332] и Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ – Pb₈Bi₂(PO₄)₆O₂ (изовалентный изоморфизм в гетеровалентно замещённой структуре) [334].

В системе хлорид фосфатов синтезированы твёрдые растворы $(Ca_xPb_{1-x})_{10}(PO_4)_6Cl_2$ при x = 0,000; 0,125; 0,250; 0,375; 0,500; 0,625; 0,700; 1,000. Составы с x = 0,750; 0,875; 0,940; 0,970 продемонстрировали дифракционную картину, отличающуюся от типичной для структурного типа апатита, причём вне зависимости от конечной температуры и времени синтеза (рисунок 4.27).



Рисунок 4.27. Порошковые рентгенограммы для $(Ca_xPb_{1-x})_{10}(PO_4)_6Cl_2$ ($0 \le x \le 1$) (чёрным показаны рентгенограммы фаз со структурой апатита, красным – смесь твёрдых растворов и вторичных продуктов)

В связи с тем, что радиусы кальция и свинца отличаются достаточно сильно (таблица 1 Приложения 2), в рассматриваемой системе ожидаемо наблюдался ограниченный изоморфизм. Кроме того, дополнительной предпосылкой послужила значительная разница температур плавления крайних членов [274,372]. Указанное наблюдение хорошо согласуется с эмпирическими правилами

изоморфизма: меньший катион проникает в структуру с большим катионом легче, чем наоборот.

Согласно данным рентгенографии для системы $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2 - Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ наблюдается монотонное изменение параметров элементарных ячеек между составами x = 0,000 и x = 0,700 (область непрерывного ряда твёрдых растворов) (рисунок 4.28), которое расходится с линейной зависимостью, обусловленной правилами Вегарда и Ретгерса. Также известно, что для структурного типа апатита характерно образование минералов, содержащих несколько разных катионов в позиции M. Это минеральные подгруппы гедифана и беловита [4]. Таким образом, в изучаемой системе происходит образование фазы состава $Ca_7Pb_3(PO_4)_6Cl_2$, которую можно рассматривать как промежуточное индивидуальное соединение. Тогда в системе $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2 - Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ по данным рентгенографии наблюдается ограниченный изоморфизм. В интервале 0,875 < x < 0,970установлено формирование смеси твёрдых растворов.



Рисунок 4.28. Зависимости параметров элементарных ячеек от состава твёрдых растворов в системе $(Ca_xPb_{1-x})_{10}(PO_4)_6Cl_2$, x = 0,000; 0,125; 0,250; 0,375; 0,500; 0,625; 0,700; 1,000 (линейные зависимости по правилам Вегарда и Ретгерса обозначены пунктиром)

Также замещение ионов кальция и свинца рассматривалось на примере системы Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ – Pb₈Bi₂(PO₄)₆O₂. Кальций-висмут оксиапатит,

выступающий в роли крайнего члена в данной системе, сформирован при гетеровалентном замещении II рода (замещение с изменением числа атомов в ячейке) в структуре кальций-оксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6O$ и особенности его строения будут описаны ниже. Что касается изовалентного замещения кальция на свинец в его структуре, то стоит отметить, что изоморфизм тут также ограничен, как и в предыдущем случае, причём $Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ имеет свой собственный структурный тип (рисунок 4.29), что приводит в итоге к наблюдению морфотропноподобных изменений стуркутры (см. раздел 4.3).





Рисунок 4.29. Результаты ритвельдовской съёмки для (Ca_{8-2x}Pb_{2x})Bi₂(PO₄)₆O₂, x = 0(*a*), 1(*б*), 2(*в*), 3(*г*), 4(*д*)

Если говорить об интервале формирования твёрдых растворов со структурой апатита в рассматриваемой системе, то можно увидеть, что в области составов от Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ до Ca₂Pb₆Bi₂(PO₄)₆O₂ наблюдается непрерывный ряд твёрдых растворов, причём с соблюдением правил Вегарда и Ретгерса (рисунок 4.30).



Рисунок 4.30. Зависимости параметров элементарных ячеек от состава твёрдых растворов (Ca_{8-2x}Pb_{2x})Bi₂(PO₄)₆O₂, x = 0, 1, 2, 3, 4 (линейные зависимости по правилам Вегарда и Ретгерса обозначены пунктиром; чёрные точки соответствуют фазам со структурой апатита, белые – фазе состава Pb₈Bi₂(PO₄)₆O₂ собственного структурного типа)

Отдельного внимания заслуживает тот факт, что в случае системы хлорид фосфатов область твёрдых растворов примыкает к Pb-апатиту, тогда как в системе оксифосфатов – к Ca-апатиту. Из этого можно сделать вывод, что структурный тип Pb₈Bi₂(PO₄)₆O₂ характеризуется более жёстким каркасом и менее толерантен для изоморфных включений даже существенно более мелких ионов.

Что касается распределения катионов кальция, свинца и висмута между кристаллографическими позициями, то обнаружено, что даже при x = 0 ионы висмута преимущественно находятся в 6*h*, поскольку координационное число 9 (4*f*) не характерно для них в неорганических кристаллах (таблица 4.3). После появления в структуре ионов свинца весь висмут локализуется в позиции 6*h*. Напротив, ионы

кальция перемещаются в позицию 4*f*. Это может быть связано с высокой симметрией позиции, что более приемлемо для ионов Са как для *s*-элемента с симметричной электронной оболочкой.

Таблица 4.3. Распределение катионов между кристаллографическими позициями 4f и 6h в структуре апатитов состава $Ca_{8-2x}Pb_{2x}Bi_2(PO_4)_6O_2$ (x = 0, 1, 2, 3)

X	Состав катионной подрешётки
0	$[Ca_{3,88}Bi_{0,12}]^{4f}[Ca_{4,42}Bi_{1,58}]^{6h}$
1	$[Ca_{3,49}Pb_{0,51}]^{4f} [Ca_{2,50}Bi_{2,00}Pb_{1,50}]^{6h}$
2	$[Ca_{3,22}Pb_{0,78}]^{4f} [Ca_{0,78}Bi_{2,00}Pb_{3,22}]^{6h}$
3	$[Ca_{1,89}Pb_{2,11}]^{4f} [Ca_{0,11}Bi_{2,00}Pb_{3,89}]^{6h}$

Кристаллическая структура $Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ в отличие от структуры апатита представляет собой каркас с независимыми положениями для ионов висмута и свинца (рисунок 4.31). Более того, в этой структуре координационные числа меньше, чем в структуре апатита, для обоих катионов.



Рисунок 4.31. Фрагменты кристаллических структур $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ (синий $Ca/Bi^{4f}O_9$, жёлтый $Ca/Bi^{6h}O_8$, зелёный PO_4) и $Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ (фиолетовый $Bi^{4c}O_7$, бирюзовый $Pb^{4c}O_7$, жёлтый $Pb^{8d}O_7$, зелёный PO_4)

Кальций-висмут оксиапатит Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ [380] формируется при гетеровалентном изоморфизме на базе оксиапатита Ca₁₀(PO₄)₆O.

Уточнение его кристаллической структуры по методу Ритвельда (рисунок 4.29, таблица 2 Приложения 2) показало, что ионы Bi^{3+} находятся в туннельной позиции M^{6h} , что аналогично другим висмутсодержащим апатитам [442] ($Bi_2La_8(GeO_4)_6O_3$) и Bi-содержащим полисоматическим апатитам (например, $Pb_{15x}Bi_{x/2}Na_{x/2}(Ge_2O_7)_3(GeO_4)_3 x = 0, 3 u 6$) [51], т.е. подтверждается тенденция к локализации более высокозарядных ионов в области шестиугольного канала структуры.

Уточнённая стехиометрия катионов Ca_{8.30}Bi_{1.70} даёт несколько меньшее содержание висмута по сравнению с ожидаемым исходя из условий синтеза, что указывает на незначительную потерю Bi³⁺. Однако с учётом того, что процедура уточнения структуры предполагает полное заполнение обоих сайтов катионов М, а наличие катионных вакансий в позиции M^{4f} многократно описывалась ранее для апатита [443], такой результат хорошо согласуется с литературными данными. В итоге уточнённая стехиометрия даёт химический катионов состав Са_{8.30}Ві_{1.70}(РО₄)₆О_{1.85}, что дополнительно требует наличия кислородных вакансий в позициях внутриканального кислорода для обеспечения баланса зарядов. Тем не менее, рассчитанный угол поворота призмы М^{4/}О₉ равный 21,4° меньше, чем для недопированного стехиометрического гидроксиапатита $(23,2^{\circ})$ [58], и согласуется с расширением канала апатита за счёт присутствия более крупных ионов Bi³⁺.

В отличие от висмут-апатита, формирование торий-апатита [330] происходит при более сложном гетеровалентном замещении II рода в оксиапатите кальция, которое можно описать схемой $4Ca^{2+} + 6P^{5+} \leftrightarrow 4Th^{4+} + 6Si^{4+} + O^{2-}$.

Как упоминалось ранее (Глава 1), координационное число ионов в положении 4*f* равно 9, а полиэдр имеет состав $M^{4f}O_9$. Координационное число же катиона в позиции 6*h* обычно варьируется от 7 до 9 [444]. Однако известные силикатные апатиты демонстрируют для этой позиции только KЧ = 9 из-за присутствия в их составе лантанидов [365]. Локальная симметрия полиэдров $M^{6h}O_9$ в силикатных апатитах отвечает точечной группе C_V , но они отличаются от таковых

в апатитах иных составов, например Sr₁₀(PO₄)₆Br₂ (рисунок 4.32) [309]: в случае Ca₆Th₄(SiO₄)₆O₂ полиэдр представляет собой трёхшапочную тригональную призму, тогда как полиэдр SrO₇Br₂ имеет более компактную форму из-за меньшей разницы между наименьшими и наибольшими связями (таблица 2 Приложения 2).



Рисунок 4.32. Сравнение координационных полиэдров катионов в позиции 6*h* для разных апатитов

При изучении распределения Ca^{2+} и Th^{4+} по позициям М было установлено, что состав описать кристаллохимической формулой можно [Ca_{3.84}Th_{0.16}]^{4/}[Ca_{2.79}Th_{3.21}]^{6/}(SiO₄)₆O₂. То есть структура торий-апатита также сформулированный подтверждает ранее на основе литературных И экспериментальных данных вывод представленного исследования 0 преимущественной локализации высокозарядных катионов в положении 6*h*. Этот эффект был объяснён более эффективным распределением зарядов в туннеле структуры [445]. Суммирование зарядов катионов даёт значение +50,74, что может свидетельствовать о наличии кислородных вакансий в канале и/или присутствии протонов для достижения общего баланса зарядов. Анализ длин связей Si-O показал небольшое отклонение от идеальных значений в тетраэдре, и было обнаружено, что если изотропные тепловые параметры ионов не установлены на значение по умолчанию 1 Å², то повторное уточнение позиций кислорода приводит

к некоторой неопределённости её заселённости. Этот эффект наблюдался в предыдущих работах и был приписан разупорядочению позиций тетраэдров SiO₄ или GeO₄ [306,446]. Однако из-за низкой чувствительности рентгеновских лучей к лёгким ионам, таким как Si и O, особенно в матрице тяжёлых катионов, например, торий, более детальное описание этого эффекта возможно было бы с использованием нейтронографии. Кроме того, свободное уточнение тепловых параметров ионов O(4) привело к нефизично большому значению, что ещё больше усиливает предположение о наличии кислородных вакансий и/или протонов в канале структуры. Тепловые параметры катионных позиций были уточнены свободно, и меньшее значение, полученное для положения M^{6h} , согласуется с тем, что эта позиция содержит большую долю более тяжёлого иона Th^{4+} . В итоге общий анализ параметров уточнения (таблица 2 Приложения 2) приводит к высокой степени удовлетворительному соответствию ожидаемой структуре (рисунок 4.33).



Рисунок 4.33. Результаты ритвельдовской съёмки для Ca₆Th₄(SiO₄)₆O₂

Тройной гетеровалентный катионный изоморфизм по схеме $2Ca^{2+} \leftrightarrow Bi^{3+} + Na^+$ был рассмотрен на примере твёрдых растворов состава $Ca_{10-2x}Bi_xNa_x(PO_4)_6F_2$ (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5). Зависимости линейных и объёмных параметров элементарных ячеек полученных твёрдых растворов демонстрируют положительные отклонения от правил Вегарда и Ретгерса. Возможными причинами такого эффекта в различных источниках указываются меньшая прочность химических связей в твёрдых растворах по сравнению с конечными членами рассматриваемой системы $(Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - Bi_5Na_5(PO_4)_6F_2)$, а также формирование узких областей несмешиваемости (рисунок 4.34).



Рисунок 4.34. Зависимости параметров элементарных ячеек от состава твёрдых растворов $Ca_{10-2x}Bi_xNa_x(PO_4)_6F_2$, x = 0, 1, 2, 3, 4, 5 (линейные зависимости по правилам Вегарда и Ретгерса обозначены пунктиром)

Незначительные относительные величины этих отклонений можно объяснить тем, что, во-первых, замещение происходит в одних и тех же кристаллографических позициях структуры апатита, и, во-вторых, близостью размеров замещаемых ионов: в этой системе выполняется основное правило изоморфизма Гольдшмидта (0,8 и 3,0 % для кальция и висмута, 5,0 и 6,0 % для кальция и натрия в позициях 4f и 6h соответственно). Согласно уточнению правила Гольдшмидта, сделанному Соболевым и Поваренных, в такой системе ожидается непрерывная серия твёрдых растворов в широком диапазоне составов, что и наблюдалось в эксперименте.

Уточнение кристаллической структуры $Ca_{10-2x}Bi_xNa_x(PO_4)_6F_2$ (x = 1, 2, 3, 4, 5) (рисунок 4.35) подтвердило их соответствие типу апатита. В указанных фазах, как отмечалось выше, между позициями 4*f* и 6*h* распределены ионы кальция, висмута и натрия. Аналогично ранее описанным апатитным структурам ионы висмута располагаются преимущественно в туннельной позиции структуры 6*h*, что соответствует более низкому по сравнению с позицией 4*f* координационному числу, что более характерно для висмута. В то же время введение в кристаллическую структуру натрия приводит к тому, что висмут всё больше концентрируется в положении 6*h*. При этом, согласно экспериментальным данным, ионы натрия полностью локализуются в позиции 4*f* (таблица 4.4).






Рисунок 4.35. Результаты ритвельдовской съёмки для $Ca_{10-2x}Bi_xNa_x(PO_4)_6F_2$ (x = 1(a), 2(b), 3(b), 4(c), 5(d))

По результатам уточнения кристаллических структур были также проанализированы длины химических связей в координационных полиэдрах катионов (таблица 3 Приложения 2). Из полученных данных следует, что максимальные искажения полиэдров наблюдаются именно при одновременном присутствии в твёрдом растворе натрия, кальция и висмута, тогда как конечные члены рассматриваемого ряда подвержены структурным искажениям в меньшей

степени. Это означает, что увеличение искажений полиэдров внутренних членов ряда является следствием статистического расположения трёх катионов в кристаллографических позициях элементарных ячеек.

Таблица 4.4. Распределение катионов между кристаллографическими позициями 4f и 6h в структуре апатитов состава $Ca_{10-2x}Bi_xNa_x(PO_4)_6F_2$ (x = 1, 2, 3, 4, 5)

Х	Состав катионной подрешётки
1	$[Ca_{2,92}Na_{0,90}Bi_{0,19}]^{4f}[Ca_{4,88}Bi_{0,81}]^{6h}$
2	$[Ca_{1,71}Na_{2,00}Bi_{0,29}]^{4f}[Ca_{4,09}Bi_{1,65}]^{6h}$
3	$[Ca_{2,85}Na_{3,00}]^{4f} [Ca_{1,05}Bi_{3,00}]^{6h}$
4	$[Na_{4,00}]^{4f} [Ca_{1,92}Bi_{3,92}]^{6h}$
5	$[Na_{2,08}Bi_{1,92}]^{4f}[Na_{2,31}Bi_{3,69}]^{6h}$

4.3. Изодиморфизм и морфотропия в апатитах

С точки зрения теоретической кристаллохимии существуют два близких, но идентичных понятия, описывающих сосуществование не различных кристаллических структур структурно гомологическом В одном ряду: изодиморфизм и морфотропия. Изодиморфизм – это образование твёрдых растворов в случае, когда кристаллические структуры крайних членов отличаются. По своей сути изодиморфизм является частным случаем изоморфизма (как изо- так и гетеровалентного). Определение морфотропии было дано во введении в раздел.

В отношении структурного типа апатита изодиморфизм требует отдельного рассмотрения. Если вести речь об индивидуальных соединениях со структурой апатита, то можно увидеть, что благодаря неоднозначности расположения ионов L в кристаллической решётке (рисунок 4.36), процесс образования твёрдых растворов в указанной позиции будет осложнён.



Рисунок 4.36. Возможные положения ионов L в кристаллической структуре апатита (пр.гр. $P6_3/m$) в проекции вдоль оси *c*: $(00^{1/4}) - 2a - \text{серый}, (000)/(00^{1/2}) - 2b$ – черный, (00z) - 4e – белый

В работе [447] был проведён системный анализ размещения галогенов и ОНгрупп в структуре миметитов (галогенид арсенатов свинца со структурой апатита), однако все ионы элементов 17 группы оказались в одной кристаллографической позиции 2a (00½), т.е. между квазислоями структуры, что противоречит многочисленным данным [448], полученным в том числе с монокристальных образцов [274,310,449]. В работе [450], посвящённой анализу природных апатитов, также нет однозначного ответа.

Галогены в структуре апатита расположены вдоль кристаллографического направления *с* внутри шестигранных анионных каналов, образованных трёхшапочными тригональными призмами $M^{4/2}O_9$. Как правило, самые мелкие по размерам анионы L (фтор и кислород) занимают при этом положения «внутри» слоёв тетраэдров TO₄ (положение 2*a*), тогда как более крупный хлор располагается

ровно по середине между такими слоями (положение 2*b*). В случае ещё более крупных анионов, таких как бром и иод ситуация перестаёт быть однозначной: с одной стороны структурный тип подразумевает возможность расщепления позиции для ионов L при 50% заселённости (положение 4*e*), с другой – возможно размещение упоминавшихся ионов и в более высокосимметричных положениях, в том числе и одновременно [43,309,451,452].

В виду сильной рассеянности брома (кларк 1,6-2,5 мг/кг) и низкой распространённости иода (кларк 0,4-0,5 мг/кг) в природе [453–455], апатиты естественного происхождения, содержащие данные галогены, встречаются крайне редко. Причём речь идёт в первую очередь об изоморфных включениях, нежели об индивидуальных соединениях с одним видом иона L [456,457]. Нам удалось существенно расширить ряд бром- и иодпроизводных со структурой апатита, синтезировав и уточнив кристаллическую структуру фаз, состав которых можно описать следующими идеализированными формулами Sr₁₀(VO₄)₆Br₂ (рисунок 4.38), Ba₁₀(MnO₄)₆Br₂ (рисунок 4.39), Ba₁₀(PO₄)₆I₂ (рисунок 4.40) и Pb₁₀(PO₄)₆I₂ (рисунки 4.41, 4.42) [278,304,309].



Рисунок 4.37. Фрагменты (1) экспериментальной, (2) расчётной и (4) разностной дифрактограмм Sr₁₀(VO₄)₆Br₂, (3) – брэгговские рефлексы



Рисунок 4.38. Результаты ритвельдовской съёмки для Ba₁₀(VO₄)₆Br₂



Рисунок 4.39. Результаты ритвельдовской съёмки для Ba₁₀(MnO₄)₆Br₂



Рисунок 4.40. Результаты ритвельдовской съёмки для Ba₁₀(PO₄)₆I₂. Дополнительные расчётные рентгенограммы: чёрный – Ba_{9,03}(PO₄)₆I_{0,06}, синий – Ba₃(PO₄)₂



Рисунок 4.41. Результаты ритвельдовской съёмки для Pb₁₀(PO₄)₆I₂(т)



Рисунок 4.42. Результаты ритвельдовской съёмки для Pb₁₀(PO₄)₆I₂(p)

Как видно из рисунков 4.38-4.40 и таблиц 2 и 3 Приложения 2 в большинстве Ва-апатитов не удалось получить близкую к 1 насыщенность галогенных позиций. На наш взгляд, это можно объяснить соотношением ионных радиусов Т и L [273]: наименьшую заселённость мы получили в случае наименьших (V-F) и наибольших (P-Cl, P-Br) соотношений r(L) / r(T) [304]. При 4 < r(L) / r(T) < 10 наблюдается максимальное заполнение галогенных позиций, тогда как за пределами этого интервала заселённость существенно отличается от 1.

Представленные в данной работе результаты исследований показывают, что положение галогена в кристаллической структуре апатита сильно зависит не только от его размера, но и от соотношения размеров ионов L и T. B частности, ионы брома в $Ba_{10}(PO_4)_6Br_2$ «уходят» в низкосимметричную позицию 4*e*, тогда как в $Ba_{10}(VO_4)_6Br_2$ и $Ba_{10}(MnO_4)_6Br_2$ они оказываются в 2*a* и максимально близко к позиции 2*b* соответственно.

Специфика синтеза $Ba_{10}(PO_4)_6I_2$ и $Pb_{10}(PO_4)_6I_2$ была описана ранее (см. раздел 3.1.1.2). Поскольку Pb-апатит был получен и твердофазным, и растворным методами, для последующего рассмотрения его структуры были введены обозначения (т) и (р) соответственно. При полнопрофильном рентгеновском анализе полученных соединений было установлено, что их кристаллическая структура соответствует типу апатита с пространственной группой *P*6₃/*m* гексагональной сингонии. Кроме того, количественный фазовый анализ полученных образцов показал, что образец Ba₁₀(PO₄)₆I₂ содержит значительную примесь фосфата бария. Фазовый анализ свинецсодержащих образцов показал отсутствие каких-либо вторичных фаз в конечном продукте (рисунки 4.41, 4.42).

Как видно из таблицы 2 Приложения 2, все три полученные апатита характеризуются высокой дефектностью позиций, занятых галогеном, что говорит о низкой эффективности рассматриваемого структурного типа по отношению к связыванию ионов иода, несмотря на достаточно оптимистичный прогноз в работе [276]. Ионы иода при этом расположены в кристаллографической позиции 2*b* (000), что характерно для галогенов крупнее фтора в структуре апатита [11,452,458].

Значительно более широкие дифракционные максимумы у Pb₁₀(PO₄)₆I₂(p) по сравнению с апатитами, полученными твердофазным методом, свидетельствуют о наноразмерности частиц образца. Согласно расчётам по формуле Шеррера и при уточнении структуры по методу Ритвельда размер частиц составляет 19,6 и 27,6 нм соответственно. Размер частиц был также подтверждён прямым методом – атомной сканирующей микроскопией (рисунок 4.43).



Рисунок 4.43. АСМ изображение наносфер Pb₁₀(PO₄)₆I₂(p). Средний размер частиц составляет 25-30 нм

Предположительно с размером частиц связаны аномальные значения показателя искажения кристаллической структуры полученных апатитов (таблица 3 Приложения 2).

Стоит также отметить, что согласно данным трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения при синтезе $Pb_{10}(PO_4)_6I_2(T)$ в образце сформировались вискеры – одномерные бездислокационные кристаллы длиной 50-100 нм и шириной 5-10 нм (рисунок 4.44*a*). На рисунках 4.44*b*,*b* также представлены структуры агломерированных вискеров. Такие вискеры могут играть роль нативного армирующего агента при создании керамического материала на основе данного соединения.



Рисунок 4.44. HRTEM изображение микроструктуры образца Pb₁₀(PO₄)₆I₂(т): *а* – общий вид вискеров, *б*, *в* – атомная структура вискеров

Представленные выше рассуждения о неоднозначности кристаллографической позиции галогена в структуре апатита позволили объяснить наблюдаемые в эксперименте отличия системы $Pb_{10}(PO_4)_6F_2-Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ с замещением ионов в положении L от систем с замещением в позициях M $(Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2-Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2)$ и T $(Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2-Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2)$.

Синтез твёрдых растворов был проведён реакцией в твёрдой фазе (раздел 3.2.1.3), фазовая индивидуальность полученных веществ подтверждалась рентгенографически (рисунок 4.45).



Рисунок 4.45. Порошковые рентгенограммы фаз состава Pb₁₀(PO₄)₆(F_xCl_{1-x})₂

В отличие от двух других бинарных систем при замещении F-Cl наблюдаются существенные отклонения зависимостей параметров элементарных ячеек от линейности, предписываемой правилами Вегарда (рисунок 4.46).



Рисунок 4.46. Зависимости линейных параметров элементарных ячеек от состава для системы твёрдых растворов $Pb_{10}(PO_4)_6(F_xCl_{1-x})_2$ ($0 \le x \le 1$) (линейные зависимости по правилу Вегарда обозначены пунктиром)

Как видно из представленных зависимостей, наиболее чувствительным к замещению оказался параметр ячейки a, что согласуется с разницей положения фтора и хлора в структуре крайних членов. Более того, положение 2a является менее толерантным к замещению, чем 2b. Данное предположение подтверждается тем, что наибольшее отклонение от линейности возникает при внедрении хлора в структуру Pb₁₀(PO₄)₆F₂, тогда как обратная ситуация практически не сказывается на линейности изменения параметра a. Можно предположить, что максимальное отклонение зависимости от правила Вегарда приходится на максимальное наполнение «нетипичных» для крупного галогена позиций 2a хлором.

Таким образом, в рассматриваемой системе мы наблюдаем именно изодиморфизм – образование твёрдых растворов между крайними членами с разной структурой. Это процесс, вероятно, происходит путём постепенного изменения положения галогена от 2*a* до 2*b* через более низкосимметричное положение 4*e*, что, с одной стороны, приводит к существенным отклонениям зависимости параметров элементарной ячейки от состава от эмпирических правил изоморфизма, с другой – к отсутствию изменения структурного типа (рисунок 4.47).



$$Pb_{10}(PO_4)_6F_2^{2a}$$
 $Pb_{10}(PO_4)_6(F_xCl_{1-x})_2^{4e}$ $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2^{2b}$

Рисунок 4.47. Схематичное представление явления изодиморфизма в системе Pb₁₀(PO₄)₆F₂-Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂ (цветом показаны разные структуры)

Граница между морфотропией и изодиморфизмом достаточно размыта: и в том и другом случае речь идёт о последовательном ряде фаз со схожей структурой, т.е. о гомологическом ряде, в котором наблюдается изменение кристаллической структуры. Возможно, единственным отличием является степень её перестройки: в случае изодиморфизма она может быть незначительной, как было показано на примере замещения фтора и хлора в структуре апатита (рисунок 4.47), а в случае морфотропии – более кардинальной (типичный пример – последовательный ряд карбонатов двухвалентных катионов). Более того, изменение структурного типа может быть не только при последовательном изменении химического состава, но и при его сохранении – тогда перестройка структуры будет происходить при полиморфном превращении (или автоморфотропии).

Признаки наличия морфотропии у апатитов, т.е. резкого изменения структуры в последовательном ряду фаз, есть у сульфатов и оксифосфатов.

В случае сульфатов морфотропный переход ожидался в последовательном ряду твёрдых растворов состава $M_6Ca_4(SO_4)_6F_2$ (M = Li, Na, K, Rb). Первой предпосылкой является тот факт, что Na- и К-производные обладают разными структурами (рисунок 4.11): Na-производное – это апатит гексагональной сингонии, К-производное – соединение собственного структурного типа

ромбической сингонии. Вторая предпосылка, как отмечалось ранее, – это обнаруженный для $Na_6Ca_4(SO_4)_6F_2$ полиморфный переход из структуры апатита в ромбическую структуру $K_6Ca_4(SO_4)_6F$. Однако получить производные с другими щелочными элементами не удалось (рисунок 4.48), несмотря на использование как традиционных для апатитов методик, так и достаточно специфических имитирующих геологические условия подходов, подразумевающих термические удары [381].



Рисунок 4.48. Порошковые рентгенограммы сульфат-апатитов (в кавычках указаны составы, получить которые не удалось)

При этом изменение структуры в ряду сульфатов аналогично классическому примеру морфотропного перехода в последовательности карбонатов двухзарядных катионов (рисунок 4.49).



Рисунок 4.49. Схематичное представление явления морфотропии в ряду $M_6Ca_4(SO_4)_6F_2$ (M = Li, Na, K, Rb) (цветом показаны разные структуры)

В случае системы оксифосфатов Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ – Pb₈Bi₂(PO₄)₆O₂ ситуация может быть интерпертирована двояко.

В ходе рентгенофазового анализа образцов $Ca_{8-2x}Pb_{2x}Bi_2(PO_4)_6O_2$ (x = 0, 1, 2, 3, 4) было установлено, что $Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ имеет дифрактограмму, которая существенно отличается от других составов серии при указанных условиях (рисунок 4.50).

В ранее проведённых исследованиях были изучены три бинарные системы апатитов, в том числе одна с замещением Ca/Pb [274,332,353]. При исследовании $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2-Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ установлено, вблизи Рb-апатита ЧТО системы существует область несмешиваемости. Данный факт объяснён несоблюдением правила Гольдшмидта [251]. Однако Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂ имеет структуру апатита, поэтому в отношении Pb₈Bi₂(PO₄)₆O₂, рентгенограмма которого отличалась от других составов, были приняты попытки получения фазы со структурой апатита путём изменения условий синтеза (исходных реагентов, температур отжига и времени процесса). Однако успехом они не увенчались. Кроме того, была обнаружена работа, указывающая, что несмотря на изоформульность V Рb₈Bi₂(PO₄)₆O₂ – собственный структурный ТИП ромбической сингонии

пространственной группы *Рита*, которая не характерна для структурного типа апатита [335].



Рисунок 4.50. Рентгенограммы фаз $Ca_{8-2x}Pb_{2x}Bi_2(PO_4)_6O_2$ (x = 0, 1, 2, 3, 4)

Таким образом, в данной системе крайние члены обладают разными кристаллическими структурами (рисунок 4.31): структура апатита у кальций-производного, свой структурный тип ромбической симметрии – у изоформульного свинцового производного.

В связи с вышесказанным в системе Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ – Pb₈Bi₂(PO₄)₆O₂ было проведено исследование на предмет поиска границы существования структурных типов [459]. Для определения соотношения катионов (Ca²⁺/Pb²⁺), при котором гексагональная структура меняется на ромбическую, были предприняты попытки

синтезировать вещества между «последним» апатитом $Ca_2Pb_6Bi_2(PO_4)_6O_2$ и $Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$: $Ca_{8-2x}Pb_{2x}Bi_2(PO_4)_6O_2$ с x = 3,25; 3,50; 3,75. Как следует из данных РФА, монофазный продукт получен не был. Изменение температурных условий и времени синтеза также не привело к его образованию. С помощью программы Тораз 3.0 был проведён качественный и количественный фазовый анализ синтезированной смеси, который показал, что образуется смесь фаз $Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ и $Ca_2Pb_6Bi_2(PO_4)_6O_2$ (рисунок 4.51), и процесс можно описать следующей схемой реакции:





Рисунок 4.51. Фазовый $Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2/Ca_2Pb_6Bi_2(PO_4)_6O_2$, анализ смеси полученной при синтезе $Ca_{1.5}Pb_{6.5}Bi_2(PO_4)_6O_2$ (сверху вниз: синий экспериментальная рентгенограмма смеси, красный – расчётная рентгенограмма смеси, синий – рентгенограмма Pb₈Bi₂(PO₄)₆O₂, чёрный – рентгенограмма Ca₂Bi₂Pb₆(PO₄)₆O₂, серый – разностная рентгенограмма)

Дальнейшие попытки получить монофазные образцы состава $Ca_{8-2x}Pb_{2x}Bi_2(PO_4)_6O_2$ при 3 < x < 4 также привели к смеси фаз $Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ и $Ca_2Pb_6Bi_2(PO_4)_6O_2$ в различных соотношениях.

С одной стороны, в данном случае мы наблюдаем типичный случай изодиморфизма. Однако здесь замещение кальция свинцом происходит все время в одних и тех же кристаллографических позициях структуры, что даёт возможность рассматривать получающийся ряд твёрдых растворов как последовательный ряд соединений с равномерно увеличивающимся средним размером катиона при сохранении анионной подрешётки, в котором наблюдается скачкообразное изменение структурного типа.

Таким образом, на наш взгляд, происходящее в системе оксиапатитов можно описать как изодиморфизм с морфотропным превращением, а происходящее явление аналогично переходу в системе хлоридов щелочных металлов [460] и может быть представлено схемой на рисунке 4.52.



Рисунок 4.52. Схема изодиморфизма с морфотропным превращением в системе оксифосфатов Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ – Pb₈Bi₂(PO₄)₆O₂ (цветом показаны разные структуры)

4.4. Анализ кристаллической структуры индивидуальных соединений со структурой апатита

Для ряда впервые полученных апатитов было проведено уточнение кристаллической структуры по методу Ритвельда, ввиду невозможности получения бездефектных монокристаллов приемлемого размера для расшифровки структуры [278,304,309,461]. Координаты атомов и некоторые межатомные расстояния представлены в таблицах 2 и 3 Приложения 2.

С точки зрения анализа структуры, расширяющего представления ранее проведённых исследований, целесообразно рассмотреть выполнение описанной корреляции между углом поворота («скручивания») тригональных трёхшапочных призм M^{4/O_9} со средним ионным радиусом ионов в элементарной ячейке [59]. Поскольку радиус иона зависит не только от его природы и заряда, но и координационного окружения (таблица 1 Приложения 2), необходимо было проанализировать уточнённые структуры исходя из координационного числа ионов, находящихся в позиции 6h, так как именно в этом случае наблюдается неоднозначность в численности ближайших соседей и центрального иона. Стоит также отметить, что формальный критерий максимальной длины связи (3 Å) здесь не совсем корректен, т.к. даже в случае катионов в позиции 4f три экваториальных иона кислорода («вершины шапок») могут находиться на расстояниях больше указанного значения.

Согласно результатам расчётов по имеющимся в литературе данным для индивидуальных соединений со структурой апатита, а также экспериментально полученным в представленной диссертационной работе результатам, не наблюдается сколь-либо очевидной корреляции между средним ионным радиусом в элементарной ячейке и углом φ . Предположительно причиной этому может служить игнорирование дефектности структур при расчёте среднего ионного радиуса.

С другой стороны, поиск такого рода корреляций можно вести на основе общего понимания формирования кристаллической структуры апатита. Так, специфика геометрии полиэдров $M^{4/}O_9$ очевидным образом определяется пространственным расположением тетраэдрических групп TO₄, что, в свою очередь, связано с размером иона Т. Таким образом, следует искать связь искажения трёхшапочных тригональных призм в положении 4*f* с соотношением усреднённых радиусов ионов М и Т. Необходимость такого подхода объясняется

тем, что в результате уточнения структуры по методу Ритвельда мы получаем усреднённую же геометрию полиэдра.

Смещение фокуса рассмотрения углов φ указанным образом привело к обнаружению очевидной линейной корреляции их с отношением $r_{cp}(M)/r_{cp}(T)$ (таблица 4.6, рисунок 4.53). Стоит отметить, что при рассмотрении множества данных для фаз с одинаковым анионным каркасом (оксифосфаты, хлорид ванадаты и др.) наблюдается обратная линейная корреляция величины $r_{cp}(M)/r_{cp}(T)$ и φ . Подобные зависимости также видны и на смешаннотетраэдрических апатитах. Иной характер зависимости в случае $Ca_{10-2x}Bi_xNa_x(PO_4)_6F_2$, возможно, обусловлен спецификой тройного гетеровалентного изоморфизма.

Таким образом, для структурного типа апатита впервые представлена систематика полиморфных превращений на основе экспериментального материала, расширены представления о границах существования структурного типа путём рассмотрения возможных изоморфных и изодиморфных замещений (двойных и тройных, изо- и гетеровалентных) и морфотропных превращений, а также установлены новые корреляции искажения структуры с химическим составом.

Таблица 4.5. Средние ионные радиусы ионов элементарной ячейки R_{cp} и углы поворота φ полиэдров M^{4/}O₉ в структуре известных апатитов (жирным выделены литературные данные)

ф, град	32,2	22,7	28,8	21,2	36,5	36,7	23,1	31,0	22,8	25,1	24,8	21,6	24,2								
Rcp, Å	1,191	1,188	1,212	1,219	1,218	1,238	1,257	1,189	1,193	1,209	1,144	1,178	1,184								
Cocraв	Pb ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ [462]	Pb ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ [463]	Pb ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ [390]	Pb ₁₀ (PO ₄) ₆ Br ₂ [464]	Pb ₁₀ (VO ₄) ₆ (OH) ₂ [465]	Pb ₁₀ (VO ₄) ₆ Cl ₂ [466]	Pb ₁₀ (VO ₄) ₆ I ₂ [44]	$Pb_{9,13}(PO_4)_6I_{0,13}({\rm T})$	$Pb_{9,16}(PO_4)_6I_{0,16}(p)$	Pb ₁₀ (GeO ₄) ₄ (CrO ₄) ₂	Pb10(GeO4)4(SO4)2 [467]	$Pb_{10}(SiO_4)_2(PO_4)_4$	$Pb_{10}(GeO_4)_2(PO_4)_4$								
φ, rpa	32,7	17,4	16,9	29,4	21,4	35,4	21,9	32,5	15,9	18,2	17,5	31,6	21,6	31,0	17,6	22,7	20,3	13,3			
Rcp,Å	1,221	1,218	1,242	1,249	1,248	1,268	1,265	1,246	1,218	1,224	1,220	1,210	1,243	1,268	1,275	1,241	1,264	1,269			
Состав	Ba ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ [468]	Ba ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ [469]	Ba ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ [11]	Ba ₁₀ (PO ₄) ₆ Br ₂ [470]	Ba ₁₀ (VO ₄) ₆ (OH) ₂ [471]	Ba ₁₀ (VO ₄) ₆ Cl ₂ [29]	Ba ₁₀ (MnO ₄) ₆ Cl ₂ [28]	Ba10(CrO4)6(OH)2 12051	$\mathrm{Ba}_{10}(\mathrm{PO}_4)_6\mathrm{F}_2$	${ m Ba_{9,48}(PO_4)_6Cl_{0,96}}$	$Ba_{9,27}(PO_4)_6Br_{0,54}$	${ m Ba_{9,04}(PO_4)_6I_{0,06}}$	$Ba_{9,67}(VO_4)_6F_{1,34}$	${ m Ba_{9,98}(VO_4)_6Cl_{1,96}}$	${ m Ba_{9,98}(VO_4)_6Br_{1,96}}$	$Ba_{9,87}(MnO_4)_6F_{1,90}$	$\mathrm{Ba}_{10}(\mathrm{MnO}_4)_6\mathrm{Cl}_2$	$Ba_{9,91}(MnO_4)_6Br_{1,82}$			
ф, град	33,4	34,1	27,1	31,2	38,6	23,6	36,5	24,0	34,3	24,7	18,7	19,2	15,4	16,0	19,8	22,3					
Rcp, Å	1,183	1,180	1,204	1,211	1,210	1,206	1,230	1,205	1,237	1,164	1,192	1,192	1,186	1,190	1,195	1,196					
Состав	Sr ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ [472]	Sr ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ [59]	Sr ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ [473]	Sr ₁₀ (PO ₄) ₆ Br ₂ [470]	Sr ₁₀ (VO ₄) ₆ (OH) ₂ [474]	Sr ₁₀ (VO ₄) ₆ F ₂ [475]	Sr ₁₀ (VO ₄) ₆ Cl ₂ [29]	Sr ₁₀ (CrO ₄) ₆ F ₂ [476]	$\mathrm{Sr}_{10}(\mathrm{VO_4})_6\mathrm{Br}_2$	${ m Sr}_{2,00}{ m Eu}_{8,00}({ m SiO}_4)_6{ m O}_2$	$Sr_{10}(P_{0,25}V_{0,25}Cr_{0,50}O_4)_6F_2$	$Sr_{10}(P_{0,25}V_{0,50}Cr_{0,25}O_4)_6F_2$	$Sr_{10}(P_{0,50}V_{0,25}Cr_{0,25}O_4)_6F_2$	$Sr_{10}(P_{0,35}V_{0,35}Cr_{0,30}O_4)_6F_2$	$Sr_{10}(P_{0,15}V_{0,70}Cr_{0,15}O_4)_6F_2$	$Sr_{10}(P_{0,10}V_{0,60}Cr_{0,3}O_4)_6F_2$					
ф, град	35,4	35,9	32,1	28,7	37,7	29,6	32,5	13,2	10,0	10,6	40,0	33,3	15,6	19,3	25,6	22,5	24,5	32,2	30,8	30,7	36,5
Rcp, Å	1,151	1,148	1,171	1,179	1,177	1,198	1,176	1,162	1,170	1,178	1,165	1,147	1,141	1,144	1,156	1,154	1,190	1,147	1,138	1,148	1,150
Состав	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ [477]	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ [65]	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ [478]	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Br ₂ [452]	Ca ₁₀ (VO ₄) ₆ (OH) ₂ [479]	Ca ₁₀ (VO ₄) ₆ Cl ₂ [29]	Ca ₁₀ (CrO ₄) ₆ (OH) ₂ [33]	$Ca_{6,00}Pb_{2,02}Bi_{1,98}(PO_4)_6O_2$	$Ca_{4,00}Pb_{4,02}Bi_{1,98}(PO_4)_6O_2$	$Ca_{2,02}Pb_{6,00}Bi_{1,98}(PO_4)_6O_2$	$Ca_{6,63}Th_{3,37}(SiO_4)_6O_2$	$Ca_{8,30}Bi_{1,70}(PO_4)_6O_{1,85}$	$Ca_{7,79}Na_{0,90}Bi_{1,00}(PO_4)_6F_{1,48}$	$Ca_{5,80}Na_{2,00}Bi_{1,94}(PO_4)_6F_{1,42}$	$Ca_{3,90}Na_{3,00}Bi_{3,00}(PO_4)_6F_{1,80}$	$Ca_{1,92}Na_{4,00}Bi_{3,92}(PO_4)_6F_{1,60}$	$Na_{3,14}Bi_{5,62}(PO_4)_6F_{2,00}$	$Ca_{7,80}Na_{0,80}Bi_{1,00}(PO_4)_6O_{0,80}$	$Ca_{8,2}Bi_{1,0}Na_{0,\beta}(PO_4)_{5,4}(VO_4)_{0,7}O_{1,1}$	$Ca_{10}(P_{0,90}Mn_{0,1}{}_{0}O_{4})_{6}O$	$Ca_{10}(P_{0,80}Cr_{0,20}O_4)_6O$

Таблица 4.6. Соотношения средних радиусов ионов M и T $r_{cp}(M)/r_{cp}(T)$ и углы поворота φ полиэдров $M^{4f}O_9$ в структуре известных апатитов (жирным выделены литературные данные)

Состав	$\frac{r_{cp}(M)}{/r_{cp}(T)}$	ф, град	Cocraв	$\frac{r_{ep}(M)}{r_{sep}(T)}$	ф, град	Cocraв	$\begin{array}{c} r_{cp}(M) \\ /r_{cp}(T) \end{array}$	ф, град	Cocraв	$\frac{r_{ep}(M)}{/r_{ep}(T)}$	ф, град
OH) ₂ [477]	6,73	35,4	Sr ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ [472]	7,53	33,4	Ba ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ [468]	8,47	32,7	Pb ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ [462]	7,73	32,2
F ₂ [65]	6,73	35,9	Sr ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ [59]	7,53	34,1	Ba ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ [469]	8,47	17,4	Pb ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ [463]	7,73	22,7
Cl ₂ [478]	6,73	32,1	Sr ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ [473]	7,53	27,1	Ba ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ [11]	8,47	16,9	Pb ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂ [390]	7,73	28,8
Br ₂ [452]	6,73	28,7	Sr ₁₀ (PO ₄) ₆ Br ₂ [470]	7,53	31,2	Ba ₁₀ (PO ₄) ₆ Br ₂ [470]	8,47	29,4	Pb ₁₀ (PO ₄) ₆ Br ₂ [464]	7,73	21,2
(OH) ₂ [479]	3,22	37,7	Sr ₁₀ (VO ₄) ₆ (OH) ₂ [474]	3,61	38,6	Ba ₁₀ (VO ₄) ₆ (OH) ₂ [471]	4,06	21,4	Pb ₁₀ (VO ₄) ₆ (OH) ₂ [465]	3,70	36,5
ch,[29]	3,22	29,6	Sr ₁₀ (VO ₄) ₆ F ₂ [475]	3,61	23,6	Ba ₁₀ (VO ₄) ₆ Cl ₂ [29]	4,06	35,4	Pb ₁₀ (VO ₄) ₆ Cl ₂ [466]	3,70	36,7
)6(OH)2 [33]	3,22	32,5	Sr ₁₀ (VO ₄) ₆ Cl ₂ [29]	3,61	36,5	Ba ₁₀ (MnO ₄) ₆ Cl ₂ [28]	4,36	21,9	Pb ₁₀ (VO ₄) ₆ I ₂ [44]	3,70	23,1
$(Bi_{1,98}(PO_4)_6O_2)$	6,99	13,2	Sr ₁₀ (CrO4) ₆ F ₂ [476]	3,71	24,0	Ba ₁₀ (CrO ₄) ₆ (OH) ₂ ^[20,61]	4,17	32,5	$Pb_{9,13}(PO_4)_6I_{0,13}(T)$	7,73	31,0
${}_{2}\mathrm{Bi}_{1,98}\mathrm{(PO_{4})_{6}O_{2}}$	7,19	10,0	$\mathrm{Sr}_{10}(\mathrm{VO_4})_6\mathrm{Br}_2$	3,61	34,3	$\mathrm{Ba}_{10}(\mathrm{PO}_4)_6\mathrm{F}_2$	8,47	15,9	$Pb_{9,16}(PO_4)_6I_{0,16}(p)$	7,73	22,8
${}_{0}{ m Bi}_{1,98}({ m PO}_4)_6{ m O}_2$	7,39	10,6	$Sr_{2,00}Eu_{8,00}(SiO_4)_6O_2$	4,45	24,7	${ m Ba_{9,48}(PO_4)_6Cl_{0.96}}$	8,47	18,2	Pb ₁₀ (GeO ₄) ₄ (CrO ₄) ₂	3,79	25,1
7(SiO4)6O2	4,42	40,0	$Sr_{10}(P_{0,25}V_{0,25}Cr_{0,50}O_4)_6F_2$	4,12	18,7	$\mathrm{Ba}_{9,27}(\mathrm{PO}_4)_6\mathrm{Br}_{0,54}$	8,47	17,5	Pb ₁₀ (GeO ₄) ₄ (SO ₄) ₂	4,38	24,8
(PO4) ₆ O _{1,85}	6,78	33,3	$Sr_{10}(P_{0,25}V_{0,50}Cr_{0,25}O_4)_6F_2$	4,08	19,2	${\rm Ba_{9,04}(PO_4)_6 I_{0,06}}$	8,47	31,6	$Pb_{10}(SiO_4)_2(PO_4)_4$	6,39	21,6
${}_{0}{}_{1,00}{}({ m PO_4})_{6}{ m F_{1,48}}$	6,61	15,6	$Sr_{10}(P_{0,50}V_{0,25}Cr_{0,25}O_4)_6F_2$	4,81	15,4	${\rm Ba_{9,67}(VO_4)_6F_{1,34}}$	4,06	21,6	$Pb_{10}(GeO_4)_2(PO_4)_4$	5,25	24,2
${}^{({ m Bi}_{1,94}({ m PO}_4)_6{ m F}_{1,42})}$	6,71	19,3	$Sr_{10}(P_{0,35}V_{0,35}Cr_{0,30}O_4)_6F_2$	4,35	16,0	Ba9,98(VO4)6Cl1,96	4,06	31,0			
${}_{0}\mathrm{Bi}_{3,00}(\mathrm{PO}_{4})_{6}\mathrm{F}_{1,80}$	6,96	25,6	$Sr_{10}(P_{0,15}V_{0,70}Cr_{0,15}O_4)_6F_2$	3,84	19,8	${\rm Ba_{9,98}(VO_4)_6Br_{1,96}}$	4,06	17,6			
${}_0{ m Bi}_{3,92}({ m PO}_4){}_6{ m F}_{1,60}$	6,92	22,5	$Sr_{10}(P_{0,10}V_{0,60}Cr_{0,3}O_4)_6F_2$	3,75	22,3	$Ba_{9,87}(MnO_4)_6F_{1,90}$	4,36	22,7			
$(PO_4)_6F_{2,00}$	6,90	24,5				$\mathrm{Ba}_{10}(\mathrm{MnO}_4)_6\mathrm{Cl}_2$	4,36	20,3			
${}_0\mathrm{Bi}_{\mathrm{l}_1,00}(\mathrm{PO}_4)_6\mathrm{O}_{0,80}$	6,81	32,2				$Ba_{9,91}(MnO_4)_6Br_{1,82}$	4,36	13,3			
$[a_{0,g}(PO_4)_{5,4}(VO_4)_{0,7}O_{1,1}]$	6,02	30,8									
$(n_{0,1}O_4)_6O_4$	6,15	30,7									
$(_{0,20}O_4)_6O_4$	5,58	36,5									



Рисунок 4.53. Некоторые корреляции соотношения средних радиусов ионов М и Т $r_{cp}(M)/r_{cp}(T)$ и углов поворота φ полиэдров $M^{4f}O_9$ в структуре апатитов (белый – оксифосфаты, жёлтый – твёрдые растворы $Ca_{8-2x}Pb_{2x}Bi_2(PO_4)_6O_2$, оранжевый – хлоридфосфаты, красный – гидроксифосфаты, синий – твёрдые растворы Ca_{10} . ${}_{2x}Bi_xNa_x(PO_4)_6F_2$, зелёный – безгалогенные Pb-апатиты, серый – фторидфосфаты, чёрный – твёрдые растворы $Sr_{10}(P_xV_yCr_zO_4)_6F_2$)

Глава 5. Исследование теплового расширения апатитов

В диссертационном исследовании проведено экспериментальное изучение теплового расширения методом *in situ* терморентгенографии более чем 50 фаз со структурой апатита (таблица 5.1).

Индивидуальные соединения								
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	$Sr_{10}(PO_4)_6Cl_2$	$Ba_{10}(VO_4)_6F_2$						
α,β -Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂	$Sr_{10}(VO_4)_6F_2$	$Ba_{10}(VO_4)_6Cl_2$						
$Ca_{10}(VO_4)_6F_2$	$Sr_{10}(VO_4)_6Cl_2$	$Ba_{10}(MnO_4)_6F_2$						
α,β -Ca ₁₀ (VO ₄) ₆ Cl ₂	$Sr_{10}(VO_4)_6Br_2$	$Ba_{10}(MnO_4)_6Cl_2$						
α , β -Ca ₁₀ (CrO ₄) ₆ F ₂	$Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$	$Cd_{10}(VO_4)_6Cl_2$						
α , β -Ca ₁₀ (CrO ₄) ₆ Cl ₂	α , β -Sr ₁₀ (CrO ₄) ₆ Cl ₂	α , β -Pb ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂						
α,β -Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	$Sr_{10}(CrO_4)_6Br_2$	α , β -Pb ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂						
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	$Ba_{10}(PO_4)_6F_2$	$Pb_{10}(VO_4)_6F_2$						
$Sr_{10}(PO_4)_6F_2$	$Ba_{10}(PO_4)_6Cl_2$	$Pb_{10}(VO_4)_6I_2$						
	Твёрдые растворы							
$Ca_2Sm_8(SiO_4)_6O_2$	$Ca_4Pb_4Bi_2(PO_4)_6O_2$	$Pb_{10}(SiO_4)_2(PO_4)_4$						
$Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$	$Ca_2Pb_6Bi_2(PO_4)_6O_2$	$Pb_{10}(GeO_4)_2(PO_4)_4$						
$Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$	α , β -Na ₆ Ca ₄ (SO ₄) ₆ F ₂	$Pb_{10}(GeO_4)_4(SO_4)_2$						
$(Ca_{0,25}Pb_{0,75})_{10}(PO_4)_6Cl_2$	α , β -Na ₆ Cd ₄ (SO ₄) ₆ Cl ₂	$Pb_{10}(GeO_4)_4(CrO_4)_2$						
$(Ca_{0,50}Pb_{0,50})_{10}(PO_4)_6Cl_2$	$Na_6Pb_4(SO_4)_6Cl_2$	$Pb_{10}(PO_4)_6(F_{0,25}Cl_{0,75})_2$						
$(Ca_{0,70}Pb_{0,30})_{10}(PO_4)_6Cl_2$	$Pb_{10}(P_{0,25}V_{0,75}O_4)_6Cl_2$	$Pb_{10}(PO_4)_6(F_{0,50}Cl_{0,50})_2$						
$Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$	$Pb_{10}(P_{0,50}V_{0,50}O_4)_6Cl_2$	$Pb_{10}(PO_4)_6(F_{0,75}Cl_{0,25})_2$						
$Ca_6Pb_2Bi_2(PO_4)_6O_2$	$Pb_{10}(P_{0,75}V_{0,25}O_4)_6Cl_2$							

Таблица 5.1. Апатиты, для которых проведено исследования теплового расширения

Согласно существующей классификации [480,481], соединения можно поделить на 3 группы в зависимости от значения коэффициента линейного теплового расширения α_l : низкорасширяющиеся (0 < α_l < 2·10⁻⁶ K⁻¹), среднерасширяющиеся (2·10⁻⁶ K⁻¹ < α_l < 8·10⁻⁶ K⁻¹) и высокорасширяющиеся (α_l > 8·10⁻⁶ K⁻¹). Таким образом, как видно из таблиц 1-4 Приложения 3, все исследованные апатиты относятся преимущественно к высокорасширяющимся фазам. Однако указанная классификация была разработана для бинарных и

оксидных соединений (в частности, боратов). Поэтому возможно, что применение этой классификации к группе апатитов не совсем корректно.

Еще один параметр теплового расширения, на котором следует сфокусировать внимание, – это параметр анизотропии α_a/α_c . Данное отношение показывает приоритетное кристаллографическое направление расширения (например, $\alpha_a/\alpha_c > 1$ означает, что приоритетное направление расширения совпадает с кристаллографической осью *a*) или его отсутствие ($\alpha_a/\alpha_c = 1$, т.е. вещество имеет изотропный характер теплового расширения).

5.1 Тепловое расширение индивидуальных соединений со структурой апатита

Тепловое расширение апатитов с пятизарядными ионами в тетраэдрических позициях Т имеет ряд особенностей. Прежде всего, примечательно, что температурная зависимость параметров элементарной ячейки таких апатитов может быть аппроксимирована преимущественно полиномом второй степени. Такая ситуация характерна для плотноупакованных структур по сравнению со структурами с меньшей плотностью расположения координационных полиэдров в элементарной ячейке, например, структурного типа голландита [482].

Анализ опубликованных данных показывает, что тепловое расширение апатитов с *s*-элементами в позиции М более изотропно по сравнению с Cd- и Pbапатитами. Среди *s*-элементсодержащих соединений наиболее изотропным расширением обладают Sr-апатиты. Этот факт хорошо коррелирует с термической стабильностью этих фаз [274], что можно объяснить отсутствием в этих соединениях приоритетного направления расширения, способствующим их термической стабильности в отличие от других соединений рассматриваемого структурного типа.

Другой вывод заключается в том, что для фосфатов и ванадатов основным направлением термических деформаций является направление, совпадающее с кристаллографической осью *c*, тогда как для Cr- и Mn-содержащих апатитов – с осью *a*. Это можно объяснить различным соотношением энергии связей между

слоями, образованными тетраэдрами TO₄, и внутри них. Основные типы диаграмм термического расширения индивидуальных соединений со структурой апатита приведены на рисунке 5.1.



Рисунок 5.1. Основные типы диаграмм термического расширения апатитов: a – изотропное расширение $Sr_{10}(PO_4)_6Cl_2$, δ – анизотропное расширение (приоритетное направление a) $Ca_{10}(CrO_4)_6Cl_2$, e – анизотропное расширение (приоритетное направление c) $Cd_{10}(VO_4)_6Cl_2$

Как упоминалось выше, апатиты могут кристаллизоваться уже В моноклинной симметрии с пространственной группой *P2*₁/*b*. Ранее нами впервые было показано (раздел 4.1) [353], что в некоторых апатитах существует который сопровождается понижением полиморфный переход, симметрии элементарной ячейки от гексагональной до моноклинной. Такие переходы наблюдались на апатитах составов Pb₁₀(PO₄)₆F₂, Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂, Pb₁₀(VO₄)₆Cl₂ [372], Sr₁₀(CrO₄)₆Cl₂ [309] и Na₆Ca₄(SO₄)₆Cl₂ [351]. Дальнейшие исследования показали, что существует группа апатитов (Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂, Ca₁₀(VO₄)₆Cl₂, Ca₁₀(CrO₄)₆Cl₂ [274], $Ca_{10}(CrO_4)_6F_2$ [373]), в которых также есть переходы, но высокотемпературная модификация гексагональной как И низкотемпературная, является что соответствует симметрии элементарной ячейки рамках понижению В гексагональной сингонии от группы $P6_3/m$ до $P6_3$ (рисунок 4.3).

модификаций Для высокотемпературных моноклинных характерны большие коэффициенты линейного объёмного достаточно И теплового расширения, тогда как для высокотемпературных модификаций Са-апатитов коэффициенты линейного теплового расширения аналогичны гексагональным, но имеют значительно большую скорость роста с повышением температуры. Примечательно также, что для высокотемпературных модификаций Са-апатитов наблюдается резкое увеличение анизотропии теплового расширения, тогда как для Рb-содержащих фаз величина этой характеристики сохраняется или уменьшается (рисунок 5.2).

В некоторых апатитах (гексагональные модификации $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$, Са₁₀(VO₄)₆Cl₂, Са₁₀(CrO₄)₆Cl₂ и моноклинные модификации $Sr_{10}(CrO_4)_6Cl_2$, $Na_6Cd_4(SO_4)_6Cl_2$ наблюдались коэффициентов отрицательные значения термического расширения. Этот эффект встречается довольно редко, но при переходе от кубической к триклинной симметрии вероятность его возникновения возрастает до 30 % [481]. Эта удивительная ситуация может быть объяснена деформациями структуры: случае В таком кристаллическая структура растягивается вдоль направления большего расширения и сжимается вдоль другого направления (рисунок 5.3), что приводит к компенсации отрицательного расширения, так как коэффициент объёмного теплового расширения продолжает расти.



Рисунок 5.2. Изменение диаграмм теплового расширения при полиморфных переходах для Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂ (*a*-*ó*) и Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂ (*в*-*г*)



Рисунок 5.3. Диаграмма термического расширения β-Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂ при 973 К с направлениями расширения и фрагментом структуры.

Для индивидуальных соединений возможно проследить влияние анионного состава на специфику теплового расширения при анализе термических деформаций производных стронция $Sr_{10}(TO_4)_6L_2$ (T = P, V, Cr; L = F, Cl, Br).

На рисунке 5.4 представлены диаграммы термических деформаций для всех 9 указанных соединений в едином масштабе $(32 \times 32) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для гексагональных апатитов и $(35 \times 35) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для моноклинной модификации Sr₁₀(CrO₄)₆Cl₂. Как видно из рисунка, увеличение размера атома галогена в структуре (которое сопровождается также изменением его кристаллографической позиции) ведёт к росту среднего коэффициента линейного теплового расширения и анизотропии расширения α_a/α_c в целом. В случае замены Т-атомов изменения анизотропии расширения не наблюдается для F- и Cl-апатитов. В случае Br-апатитов ситуация осложняется неопределённостью позиции галогена в структуре (раздел 4.3). При понижении симметрии ячейки при полиморфном превращении Sr₁₀(CrO₄)₆Cl₂ характер теплового расширения меняется кардинально: как упоминалось выше, были обнаружены отрицательные коэффициенты теплового расширения вдоль кристаллографического направления *c*, а также уменьшение коэффициентов α_b с ростом температуры.



Рисунок 5.4. Диаграммы теплового расширения для Sr-апатитов. Оси: для гексагональных апатитов ось абсцисс – α_a , K⁻¹·10⁶, ось ординат – α_c , K⁻¹·10⁶; для моноклинных апатитов ось ординат – α_c , K⁻¹·10⁶, ось абсцисс – α_a , K⁻¹·10⁶ на левом рисунке, α_b , K⁻¹·10⁶ на правом рисунке

Было также установлено, что коэффициент объёмного теплового расширения коррелирует с параметром анизотропии в соответствии с уравнением второго порядка (рисунок 5.5). Из рисунка видно, что в случае галогенид ванадатов все зависимости расположены в широких интервалах значений α_V и α_a/α_c , тогда как для галогенид фосфатов и хроматов наблюдаются более узкие интервалы изменения параметра анизотропии.



Рисунок 5.5. Взаимосвязь коэффициента объёмного теплового расширения и параметра анизотропии теплового расширения (*a* – фосфаты, *б* – ванадаты, *в* – хроматы; квадраты – F-апатиты, треугольники - Cl-апатиты, ромбы - Br-апатиты)

5.2 Тепловое расширение твёрдых растворов со структурой апатита с изоморфизмом в позиции М

5.2.1 Силикаты

Апатиты с T = Si обычно называют оксиапатитами из-за того, что в «галогенном» положении L располагаются ионы кислорода. В конце 90-х – начале нулевых годов данному классу соединений в публикациях уделялось достаточно большое внимание в связи с его важностью как потенциального материала для производства SOFC (solid oxide fuel cell) – твердооксидных топливных элементов [211,483]. Исследование термических деформаций структуры фаз такого состава стало особенно актуальным, когда был предложен механизм ионной проводимости, подразумевающий движение носителей заряда (в данном случае – кислородных вакансий) через гексагональный канал структуры за счёт поворота локальной [77]. тетраэдров TO_4 при ИХ релаксации Данная модель В продемонстрировала причины том числе температурной зависимости эффективности этого процесса, однако связать её со структурными деформациями не представлялось возможным в виду отсутствия данных по тепловому расширению.

Хотя группа оксиапатитов с общей формулой M²⁺₂P3Э₈(SiO₄)₆O₂ (M²⁺ – двухзарядные катионы, P3Э – редкоземельные элементы) имеет гораздо больше представителей, чем группа «классических» апатитов с пятизарядными ионами в позиции Т, информации об их свойствах, включая тепловое расширение, очень мало.

Среди производных кальция, относящихся к данной группе веществ, были получены три фазы составов $Ca_2P3\Im_8(SiO_4)_6O_2$ (P3 \Im = Pr, Sm, Eu). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии было показано, что в широком интервале температур 298-1673 К каких-либо процессов, сопровождающихся поглощением или выделением энергии, не происходит [323].

При расчёте тепловой деформации таких фаз было обнаружено, что коэффициент объёмного теплового расширения и его изменение коррелируют с

размером атома лантанида: в частности, *α_V* (в среднем) уменьшается с уменьшением размера лантанида.

Анизотропия теплового расширения для рассматриваемых веществ аналогична Mn- и Cr-содержащим апатитам: кристаллографическая ось a является основным направлением расширения, что означает, что расширение происходит внутри слоёв, образованных тетраэдрами SiO₄. Кроме того, коэффициент анизотропии α_a/α_c для Ca-оксиапатитов меньше, чем для Sr-содержащих фаз, как будет видно далее, что позволяет сделать вывод о существенном вкладе размера двухвалентного катиона в распределении прочности связей в структуре оксиапатита.

В случае производных стронция тепловое расширение исследовано на более представительной группе твёрдых растворов (Sr₂P3Э₈(SiO₄)₆O₂, где P3Э: La-Lu, кроме Ce, Pm, Tm, Yb), что позволило более детально проанализировать влияние вида лантанида на специфику термических деформаций [484,485].

По абсолютным значениям величин коэффициентов линейного и объёмного теплового расширения можно заключить, что данные фазы относятся к среднерасширяющимся, что является положительным моментом с точки зрения создания керамических материалов на их основе. Визуализация данных представлена на рисунке 5.6. Как видно из рисунка, во всех трёх случаях наблюдается изменение параметров с увеличением порядкового номера редкоземельного элемента в апатите, описывающееся видом «перевёрнутой омега». Кроме того, чётко прослеживается внутренняя периодичность изменения теплового расширения, очевидно, связанная с заполнением 4*f*-подуровня электронами: экстремальный тип изменения наблюдается в диапазоне от La до Gd и в диапазоне от Tb до Lu. Подобная внутренняя периодичность ранее была описана для соединений редкоземельных элементов, в том числе и в случае теплового расширения [486,487].

Отдельно следует отметить, что коэффициент теплового расширения вдоль кристаллографической оси *a* во всех случаях больше соответствующего параметра вдоль оси *c*, что свидетельствует о большей силе межслоевого взаимодействия в структуре рассматриваемых фаз (квазислои тетраэдрических групп SiO₄) по сравнению со связанностью полиэдров в слое. Этот факт опять же можно противопоставить ситуации для «классических» апатитов: в их случае приоритетным направлением расширения является как раз кристаллографическое направление оси c.



Рисунок 5.6. Внутренняя периодичность коэффициентов линейного и объёмного теплового расширения для Sr₂P3Э₈(SiO₄)₆O₂, где P3Э: La-Lu, кроме Ce, Pm, Tm, Yb. Для несинтезированных составов значения, полученные усреднением соседних значений, представлены в виде белых прямоугольников с пунктирной границей

На рисунке 5.7 представлена трёхмерная диаграмма теплового расширения с сечениями вдоль трёх плоскостей, определяемых главными компонентами тензора α , которая даёт наглядное представление об анизотропии теплового расширения в декартовом и кристаллическом пространствах. Параметр анизотропии расширения, определяемый как отношение коэффициентов линейного расширения, имеет бо́льшие значения в первой половине серии (до 1,5), чем во второй (до 1,4). Этот эффект наблюдается в первую очередь из-за того, что коэффициент α_a значительнее в первой половине ряда. Можно предположить, что это связано с бо́льшей деформируемостью электронной оболочки лантанидов при её заполнении первыми семью электронами, чем в случае появления свободных электронных пар при заполнении следующими семью электронами. Этот эффект также может служить объяснением нетипичного для апатитов приоритетного направления расширения.



Рисунок 5.7. Трёхмерная диаграмма теплового расширения с сечениями вдоль трёх кристаллографических плоскостей, определяемых главными компонентами тензора теплового расширения для Sr₂Nd₈(SiO₄)₆O₂
Существование вторичной периодичности свойств может быть объяснено порядком заполнения электронами 4*f*-подуровня. Согласно правилу максимальной мультиплетности, заполнение 4*f*-уровня у лантанидов происходит так, что у первых семи элементов от La до Gd спины электронов параллельны, а у последующих элементов от Tb до Lu уровень заполняется электронами с антипараллельными спинами по отношению к первым. Можно выделить три стабильные конфигурации Ln. Первая и самая стабильная конфигурация La имеет незаполненную 4*f*-оболочку (4*f*⁰). Вторая конфигурация имеет наполовину заполненную 4*f*-оболочку (4*f*⁷). В соответствии с правилом Клечковского (правило энергетического упорядочения Маделунга, принцип Ауфбау) такая конфигурация наблюдается для Eu (6*s*²4*f*⁷5*d*⁰) и Gd (6*s*²4*f*⁷5*d*¹). Наконец, в Lu стабильность конфигурации объясняется полным заполнением 4*f*-уровня (4*f*¹⁴).

Согласно экспериментальным данным (таблица 2 Приложения 3), именно редкоземельных элементов co стабильными производные электронными конфигурациями обладают наименьшей анизотропией расширения. Подобный эффект наблюдался и при сравнении теплового расширения апатитов, содержащих *s*-элементы в качестве катионов, и Pb-содержащих апатитов. В первом случае, благодаря сферической симметрии орбиталей валентной оболочки, определяющей стабильность электронного окружения катиона, также фиксировалось изотропное расширение, тогда как в случае свинецсодержащих апатитов (имеющих, помимо прочего, стереохимически активную неподелённую электронную пару), валентная оболочка которых не является сферически симметричной, расширение характеризуется значительным различием коэффициентов линейного теплового расширения.

Са₆Th₄(SiO₄)₆O₂ заслуживает отдельного рассмотрения, т.к. является единственным актинидсодержащим апатитом, который может быть синтезирован не в форме допированной соответствующим ионом фазы [488]. Кроме того, это один из очень ограниченного круга известных силикатов тория [489–492] и его можно рассматривать как потенциальный вариант связывания радиоактивных торий-содержащих отходов.

Термические деформации $Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$ аналогичны вышеупомянутым оксиапатитам. Данная фаза характеризуется не столь большими значениями коэффициентов теплового расширения, как это наблюдалось в случае апатитов с T = P, V, Cr, Mn.

В Ca₆Th₄(SiO₄)₆O₂ преимущественное направление термических деформаций при низких температурах совпадает с кристаллографической осью a. Причём с ростом температуры расширение становится более изотропным. Это можно объяснить тем, что в данных веществах искажение полиэдров, определяемое как разность между самыми короткими и самыми длинными связями, не так велико, как в некоторых других апатитах [391,493]. Поэтому при высоких температурах указанная разница уменьшается за счёт тепловых колебаний атомов.

Параметр анизотропии α_a/α_c показывает, что с ростом температуры тепловые колебания атомов вдоль главной кристаллографической оси становятся одинаковыми, что приводит к изотропному расширению.

5.2.2 Фосфаты

Первой системой, для которой изучено тепловое расширение твёрдых растворов на основе фосфатов со структурой апатита, была система $(Ca_xPb_{1-x})_{10}(PO_4)_6Cl_2$ (x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,70; 1,00) с изовалентным изоморфизмом в позиции M [494].

В данном случае реализуется достаточно сложный механизм образования твёрдого раствора из-за количества замещаемых ионов на элементарную ячейку (20) и наличия двух кристаллографических позиций для их размещения (4*f* и 6*h*). Одновременное действие этих факторов приводит к тому, что твёрдые растворы могут быть синтезированы только в диапазоне составов 0,00 < x < 0,70 [332]. Неэквивалентность кристаллографических сайтов 4*f* и 6*h*, на наш взгляд, в случае эквимолярного соотношения замещающихся ионов (Ca²⁺ и Pb²⁺) является причиной сильной температурной зависимости коэффициента объёмного теплового расширения (рисунок 5.8). В системе Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂ – Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂ катионы в эквимолярном соотношении не могут быть распределены равномерно между позициями из-за их отличающейся кратности. Таким образом, мы имеем статистическое замещение в каждой позиции, что еще больше дестабилизирует структуру, делая её более чувствительной к температуре.

Система Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ – Pb₈Bi₂(PO₄)₆O₂ также была изучена с точки зрения анализа теплового расширения. В отличие от предыдущего случая в данной системе изовалентный изоморфизм Ca²⁺ \leftrightarrow Pb²⁺ происходит на фоне гетеровалентно модифицированной висмутом матрицы, т.е. в составе оксиапатита кальция-висмута Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ [333].

Прежде всего, следует отметить, что полиморфных переходов в интервале температур 298-1073 К методами терморентгенографии и ДСК обнаружено не было. Абсолютные значения коэффициентов теплового расширения апатитов хорошо согласуются с ранее установленными для веществ того же структурного типа, и, таким образом, все они могут быть охарактеризованы как высокорасширяющиеся.

Как видно из таблицы 2 Приложения 3, добавление *p*-элементов (Bi, а затем Pb) в структуру незамещённого кальций-оксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6O$ приводит к увеличению скорости роста параметра *c* при нагревании по сравнению с изменением параметра *a*. Причём чем больше свинца в составе, тем больше эта разница (рисунок 5.9), что согласуется с ранее полученными данными о том, что Ca-апатиты имеют относительно изотропное расширение, в то время как у Pb-апатитов наблюдается выраженное преобладание расширения вдоль оси *c* над расширением вдоль оси *a*.

Также стоит обратить внимание, что для $Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$, как для каркасного соединения, изменение анизотропии при нагревании не столь критично, и его расширение остаётся относительно изотропным, несмотря на отсутствие кальция (рисунок 5.10).



Рисунок 5.8. Зависимость коэффициента объёмного теплового расширения твёрдых растворов $(Ca_xPb_{1-x})_{10}(PO_4)_6Cl_2$ (x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,70; 1,00) от состава и температуры



Рисунок 5.9. Параметры элементарной ячейки *а* и *с* для Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ и Ca₂Pb₆Bi₂(PO₄)₆O₂ в зависимости от температуры (здесь k – тангенс угла наклона)



Рисунок 5.10. Диаграммы теплового расширения Ca₂Pb₆Bi₂(PO₄)₆O₂ (слева) и Pb₈Bi₂(PO₄)₆O₂ (справа) при температуре 1073 К

Поскольку в рассматриваемой системе в качестве крайнего члена выступает Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂, являющийся перспективным биоматериалом для восстановления костной ткани [392], данные объекты будут представлять интерес для изучения стабильности химического состава и физических свойств материала в течение времени при изменении внешних условий.

Одним из таких меняющихся внешних условий можно назвать изменение химического состава жидкости организма, возникающее при хроническом отравлении, в частности, свинцом. На примере системы Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ – Pb₈Bi₂(PO₄)₆O₂ была попытка смоделировать поведение материала в таком процессе.

Важно понять, как меняется тепловое расширение при изменении химического состава материала в интервале температур от 32 до 42°С, в котором может существовать человеческий организм. Более того, так как материал импланта представляет собой керамику, то есть поликристалл, важным является коэффициент объёмного теплового расширения.

Абсолютные значения коэффициентов объёмного теплового расширения, которые для кальций-висмут оксиапатита составляют приблизительно 10·10⁻⁶ (К⁻¹), сопоставимы с данной характеристикой нативной кости (таблица 5.2). Из чего можно сделать вывод, что сложностей с точки зрения физических свойств после имплантации такого материала быть не должно. В случае изменения химического состава импланта за счёт свинца, получается материал, термическая деформация которого также мало отличается от соответствующего параметра кости.

Разумеется, рассмотренные составы твёрдых растворов соответствуют таким количествам свинца в окружающей среде, которые превышают предельно допустимые концентрации (ПДК соединений свинца в атмосферном воздухе — 0,003 мг/м³, в воде — 0,03 мг/л, почве — 20,0 мг/кг) [495,496], однако полученные результаты наглядно демонстрируют стабильность апатитной кристаллической структуры при химических изменениях, в том числе за счёт значительно более крупных, чем кальций, катионов [389].

Т, ° С	$\alpha_a, \mathbf{K}^{-1} \cdot 10^6$	$\alpha_c, \mathbf{K}^{-1} \cdot 10^6$	$\alpha_{\rm V},{\rm K}^{-1}\cdot 10^6$				
	Ca10(PO4)6(OH)2						
32	1,2	0,7	3,1				
42	1,2	0,7	3,1				
	Ca	8Bi2(PO4)6O2					
32	1,0	1,1	3,2				
42	1,0	1,1	3,2				
$Ca_6Pb_2Bi_2(PO_4)_6O_2$							
32	1,1	1,1	3,3				
42	1,1	1,1	3,3				

Таблица 5.2. Сравнение теплового расширения гидроксиапатита рассматриваемых висмут- и свинецзамещённых апатитов

5.2.3 Сульфаты

Тепловое расширение сульфатов с катионным изоморфизмом рассмотрено на объектах составов Na₆Ca₄(SO₄)₆F₂, Na₆Cd₄(SO₄)₆Cl₂ и Na₆Pb₄(SO₄)₆Cl₂ [351]. При исследовании указанных веществ методом дифференциальной сканирующей калориметрии было установлено, что у Na₆Ca₄(SO₄)₆F₂ и Na₆Cd₄(SO₄)₆Cl₂ на кривой ДТА наблюдаются не только эндотермические эффекты, которые соответствуют плавлению, но и обратимые эффекты неочевидной природы при более низких температурах (897 К и 494 К) (рисунок 5.11).

Как уже отмечалось выше, апатиты могут претерпевать некоторые структурные искажения, сопровождающиеся изменением симметрии от гексагональной ($P6_3/m$) до моноклинной ($P2_1/b$). При этом дифракционная картина практически не меняется. Подобный эффект наблюдается и для Na₆Cd₄(SO₄)₆Cl₂ (рисунок 5.12a).

И



Рисунок 5.11. Кривые ДТА изученных соединений: a – Na₆Ca₄(SO₄)₆F₂, δ – Na₆Cd₄(SO₄)₆Cl₂, a – Na₆Pb₄(SO₄)₆Cl₂

Напротив, в случае $Na_6Ca_4(SO_4)_6F_2$ порошковая рентгенограмма существенно изменяется (рисунок 5.12б). Кроме того, поглощение энергии, сопровождающее это изменение, имеет величину, сравнимую с энергией процесса плавления. Совокупность таких наблюдений даёт возможность заключить, что их причиной являются значительные структурные перестройки. Это подтверждает и сходство высокотемпературной модификации $Na_6Ca_4(SO_4)_6F_2$ рентгенограмм И К₆Са₄(SO₄)₆F₂, являющегося изоформульной, но не изоструктурной фазой [349,381], и достаточно большие изменения линейных и объёмных параметров элементарной ячейки. Таким образом, структурные искажения в Na₆Ca₄(SO₄)₆F₂ сопровождались не только понижением симметрии (до ромбической сингонии с пространственной группой $Pna2_1$), но и, возможно, разупорядочением положения SO₄-групп [350], что можно отнести к полиморфным переходам II вида реконструктивного типа [314]. Поэтому в системе Na₆Ca₄(SO₄)₆F₂ - K₆Ca₄(SO₄)₆F₂ высока вероятность проявления морфотропного перехода, что, однако, не удалось подтвердить экспериментально.



Рисунок 5.12. Порошковые рентгенограммы $Na_6Cd_4(SO_4)_6Cl_2(a)$ и $Na_6Ca_4(SO_4)_6F_2$ (*б*) при температурах ниже и выше температуры фазового перехода

Что касается особенностей теплового расширения сульфат-апатитов, то очевидно, что основным направлением расширения является кристаллографическая ось *с*.

В случае Na₆Ca₄(SO₄)₆F₂ наблюдается увеличение анизотропии теплового расширения, связанное с понижением симметрии от гексагональной ($\alpha_a/\alpha_c = 0,86$) до ромбической ($\alpha_a/\alpha_c = 0,64$ и $\alpha_b/\alpha_c = 0,71$). Этот факт может быть объяснён искажением сульфатных тетраэдров [381]. Существенно изменяется и диаграмма теплового расширения, представленная на рисунке 5.13.



Рисунок 5.13. Изменение диаграммы теплового расширения при полиморфном переходе Na₆Ca₄(SO₄)₆F₂

Гексагональная модификация Na₆Cd₄(SO₄)₆Cl₂ имеет равные коэффициенты линейного теплового расширения при температуре 361 К, так как в широком

интервале температур увеличение α_a сопровождается уменьшением α_c . Благодаря близости угла γ моноклинной модификации к 120° α_a и α_b практически равны. Для Na₆Pb₄(SO₄)₆Cl₂ показано, что он имеет коэффициенты термического расширения, сопоставимые с аналогичными характеристиками других Pb-содержащих апатитов.

5.3 Тепловое расширение твёрдых растворов со структурой апатита с изоморфизмом в позиции Т

5.3.1 Изовалентный изоморфизм P-V

Влияние изовалентного изоморфизма P-V на тепловое расширение структуры апатита проведено на примере системы Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂ – Pb₁₀(VO₄)₆Cl₂ (рисунок 5.14) [353,494]. Коэффициент объёмного теплового расширения слабо зависит от состава твёрдого раствора при 673 К. Этот факт может быть объяснён равенством тепловых колебаний замещающихся ионов.

Другим фактом, делающим эту систему интересной, является независимость коэффициента объёмного теплового расширения от температуры в твёрдом растворе с эквимолярным соотношением замещённых ионов (P^{5+} и V^{5+}). Возможно, это явление связано с образованием сверхструктуры в твёрдом растворе за счёт упорядочения фосфора и ванадия в одной и той же кристаллографической позиции 6*h* [497].

Также в литературе можно найти информацию о тепловом расширении твёрдых растворов состава $Pb_{10}(P_xV_{1-x}O_4)_6F_2$ [498]. Для всех фаз в этой системе наблюдалось линейное изменение параметров элементарной ячейки, однако явных закономерностей, позволяющих делать какие-либо выводы о структуре таких фаз, не выявлено.



Рисунок 5.14. Зависимость коэффициента объёмного теплового расширения твёрдых растворов $Pb_{10}(P_xV_{1-x}O_4)_6Cl_2$ (x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00) от состава и температуры

5.3.2 Гетеровалентный изоморфизм в положении Т для Pb-апатитов

Как было указано выше (раздел 3.2.1.2.2), в случае гетеровалентного изоморфизма в положении Т удалось синтезировать ограниченный круг объектов, а именно $Pb_{10}(SiO_4)_2(PO_4)_4$, $Pb_{10}(GeO_4)_2(PO_4)_4$, $Pb_{10}(GeO_4)_4(CrO_4)_2$ и $Pb_{10}(GeO_4)_4(SO_4)_2$ [386]. На основании результатов ДСК (рисунок 5.15) было решено проводить высокотемпературные рентгеновские исследования данных фаз

192

в температурном диапазоне 298-873 К. Также стоит отметить, что, в отличие от подавляющего большинства индивидуальных свинецсодержащих апатитов, на кривых ДСК смешаннотетраэдрических производных и в ходе высокотемпературного рентгеновского эксперимента не было обнаружено никаких аномалий, что свидетельствует об отсутствии полиморфных превращений.



Рисунок 5.15. Кривые ДСК синтезированных смешаннотетраэдрических апатитов вблизи точек плавления (указаны на рисунке)

На рисунке 5.16 в качестве примера показана трёхмерная температурная диаграмма теплового расширения Pb₁₀(SiO₄)₂(PO₄)₄ при температуре 873 К с указанием направлений главных компонент тензора и кристаллографических осей.



Рисунок 5.16. Диаграмма теплового расширения Pb₁₀(SiO₄)₂(PO₄)₄ при 873 K с указанием направлений кристаллографических осей и основных компонент тензора термических деформаций

В настоящее время проблема загрязнения окружающей среды свинцом стоит по-прежнему остро. Вблизи локальных источников загрязнения (например, свалок твёрдых бытовых отходов (ТБО), рудообогатительных фабрик, металлургических предприятий, а также выброшенных использованных для рыбалки или охоты грузил и свинцовой дроби) наблюдается наибольшее воздействие на природу. Важными источниками загрязнения окружающей среды свинцом являются в том числе выбросы естественного характера: диффузия природного свинца из земной коры и мантии из-за выветривания горных пород и вулканической активности; продолжающееся использование свинецсодержащих красок в некоторых странах (Индия, Вьетнам, Мексика); производство и утилизация свинцово-кислых батарей, а также таких продуктов, как припой, пигменты, ювелирные изделия, витражи, боеприпасы, свинцовые оболочки кабелей [496].

В связи с этим особенно актуальной задачей является создание так называемых проницаемых реакционных барьеров – специальных активных материалов, устанавливаемых непосредственно на пути миграции водного потока для химического *in situ* связывания токсичных металлов, в первую очередь свинца и кадмия [499–504]. Так, ApatiteIITM – биогенный гидроксиапатит (Ca_{10-x}Na_x(PO₄)_{6-x}(CO₃)_x(OH)₂, x < 1), полученный из сушёных рыбьих костей, был рекомендован в роли альтернативного материала для удаления Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} и Fe²⁺ из грунтовых вод. При этом термическая стабильность и прочность материала после обогащения свинцом не изучалась, однако именно она будет оказывать влияние на последующие пути утилизации использованных барьеров.

В связи с вышесказанным, полученные на смешаннотетраэдрических апатитах данные по тепловому расширению интересно сравнить с данными по другим свинецсодержащим апатитам.

В случае индивидуальных соединений со структурой апатита видно, что характер температурных зависимостей (скорость изменения составляет ~ 0,02-0,03·10⁻⁶ K⁻¹ на K) и значения коэффициентов теплового расширения (40-70·10⁻⁶ K⁻¹) сходятся, что подтверждает высказанное ранее предположение о фундаментальном влиянии катионов металлов в составе апатитов на характер тепловых деформаций [274]. Аномальное поведение (скорость изменения ~ 0,1·10⁻⁶ K⁻¹ на K; интервал 1-66·10⁻⁶ K⁻¹) соединения Pb₁₀(PO₄)₆I₂, скорее всего, связано с высокой дефектностью структуры, что было показано нами ранее [278]. Аналогичные подозрения вызывает и соединение Pb₁₀(PO₄)₆F₂ (скорость изменения ~ 0,06·10⁻⁶ K⁻¹ на K; интервал 30-67·10⁻⁶ K⁻¹), что неоднократно отмечалось другими исследователями [498,505]. Остальные индивидуальные и смешаннотетраэдрические апатиты ведут себя без аномалий.

Объёмные коэффициенты теплового расширения твёрдых растворов систем $(Ca_xPb_{1-x})_{10}(PO_4)_6Cl_2$ и $Ca_{8-2x}Pb_{2x}Bi_2(PO_4)_6O_2$ лежат в довольно узком интервале значений (30-60·10⁻⁶ K⁻¹), причём ниже, чем в случае индивидуальных веществ, за исключением состава $(Ca_{0,5}Pb_{0,5})_{10}(PO_4)_6Cl_2$, который отличается как аномальными значениями коэффициента (интервал 16-106·10⁻⁶ K⁻¹), так и углом наклона его температурных зависимостей (скорость изменения составляет ~ 0,16·10⁻⁶ K⁻¹ на K). Единственным возможным объяснением этого эффекта является формирование внутреннего упорядоченного распределения ионов кальция и свинца по позициям кристаллической структуры вместо статистического, присущего твёрдым растворам.

С точки зрения длительного связывания свинца в керамической матрице перспективными выглядят его твёрдые растворы с кальцием. К их преимуществам можно отнести меньшие значения коэффициентов теплового расширения, низкие скорости тепловой деформации и высокие температуры плавления. Кроме того, такой состав матрицы хорошо зарекомендовал себя при разработке иммобилизаторов типа ApatiteIITM. Однако учитывая дальнейшее уплотнение и связывание, остаётся высоким риск, обусловленный перестройкой структуры и сопутствующим изменением тепловых деформаций, а также аномальным упорядочиванием кристаллической структуры.

Индивидуальные соединения со структурой апатита вызывают опасения и с точки зрения полиморфизма. Дополнительным ограничивающим фактором является наличие галогена в их составе. Ряд исследований показал низкую стабильность удержания галогена в апатитной матрице в экспериментах по выщелачиванию [277,506], что может приводить к увеличению дефектности материала вплоть до его разрушения.

Таким образом, из оставшихся смешаннотетраэдрических апатитов для дальнейшего изучения наиболее перспективным является состав Pb₁₀(SiO₄)₂(PO₄)₄, который, помимо относительной термической стабильности и самого низкого уровня термических деформаций среди рассматриваемых аналогов, обладает преимуществом доступности исходных реактивов для его получения.

5.4 Тепловое расширение твёрдых растворов со структурой апатита с замещением в позиции L

Единственной изученной системой апатитов с замещением в позиции L является система Pb₁₀(PO₄)₆F₂ – Pb₁₀(PO₄)₆C1₂ [376,494].

В случае твёрдых растворов $Pb_{10}(PO_4)_3(F_xCl_{1-x})_2$ видно, что в диапазоне 0,00 < x < 0,50 коэффициент объёмного термического расширения не зависит от состава для всех температур (рисунок 5.17). Как следует из структурных данных, ионы F⁻ и Cl⁻ расположены в разных кристаллографических позициях в крайних членах системы: фтор занимает позицию 2*a* в слоях, образованных тетраэдрами PO₄, в то время как хлор расположен между слоями (позиция 2b) (рисунок 4.36). Таким образом, в диапазоне составов 0,50 < x < 1,00 при внедрении более крупных ионов хлора в позиции структуры, занятые фтором, наблюдается её повышенная температурочувствительность, проявляющаяся в отклонении изучаемой зависимости от горизонтальной. То есть можно заключить, что положение 2b структуры более толерантно к содержанию более крупных атомов. Этот факт также подтверждается в ряде апатитов, где позиция 2b занята ионами брома [445].



Рисунок 5.17. Зависимость коэффициента объёмного теплового расширения твёрдых растворов $Pb_{10}(PO_4)_6(F_xCl_{1-x})_2$ (x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00) от состава и температуры

Также следует отметить, что при температуре 573 К коэффициент объёмного теплового расширения в системе $Pb_{10}(PO_4)_6F_2 - Pb_{10}(PO_4)_6C1_2$ не зависит от состава твёрдого раствора. При этом увеличение значения коэффициента линейного теплового расширения α_a (с ростом х) сопровождается уменьшением значения коэффициента линейного теплового расширения α_c . Это можно объяснить предположением, что при данной температуре ионы F⁻ и Cl⁻ в структуре апатита имеют одинаковые эллипсоиды тепловых колебаний.

5.5 Общий итог анализа теплового расширения апатитов

Согласно упрощённому представлению структуры апатита по Эллиоту [507], в первом приближении гидроксиапатит можно описать, рассматривая ионы PO₄³⁻ как сферы диаметром ~2,40 Å, расположенные в гексагональной плотнейшей упаковке (ГПУ), с промежуточной вставкой остальных катионов и анионов (рисунок 5.18). Основанием для такого подхода послужило то, что в ГПУ вдоль направления [001] формируются непрерывные каналы (как в апатите), в которые может быть внедрён ион Ca^{4f} с образованием колонок, в то время как OH⁻ и Ca^{6h} ионы совместно занимают оставшиеся каналы. Таким образом, в идеальном ГПУсоединении A₃B₃ \equiv [A][A']₂[B]₃, где A и A' – ионы внедрения, а B – близко расположенные компоненты, в виду чего эквивалентное описание для гидроксиапатита Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ будет [Ca^{6h}₃(OH)]₂[Ca^{4f}]₄[PO₄]₆.

Внедрение групп Ca^{4f} и Ca^{6h}₃(OH) в каналы приводит к тому, что структура, построенная на фосфатных ионах, перестаёт быть плотно упакованной. Однако если Ca^{4f} почти полностью соответствует октаэдрическому промежутку между фосфатными ионами, то Ca^{6h}₃OH может быть внедрён только за счёт вращения колонок Ca^{4f}₄(PO₄)₆ (рисунок 5.18). Тогда становится очевидным, что параметр решётки *а* будет определяться величиной поворота колонок, а параметр *c* будет определяться размером внедрённого иона М. Следовательно, что подтверждается экспериментально, изменение соотношения *c*/*a* в первую очередь контролируется сжатием и расширением *a* в зависимости от эффективного радиуса иона М.



Рисунок 5.18. Структура гидроксиапатита в виде плотно упакованных фосфатных «сфер» радиуса 2,40 Å. Идеальная плотная упаковка (вверху справа) нарушается при введении структурных единиц Ca^{6h}₃OH, которые вызывают поворот групп сфер (внизу справа) [365]

В классической работе [365] для кадмиевых, кальциевых, стронциевых и свинцовых фтор-, гидрокси-, хлор- и бром-апатитов при экстраполяции отношения c/a на гипотетический апатит с анионом L нулевого радиуса получено значение c/a = 0,806-0,831, что соответствует идеальному геометрическому соотношению 1,633/2 = 0,817. Поскольку анион L не является единственным фактором, нарушающим идеальную плотную упаковку фосфатов, приближение к ГПУ методом обратной экстраполяции также ограничено размером катиона M^{6h} , о чём свидетельствует уменьшение наклона и плотности упаковки в пределе при нулевом размере L при переходе от меньшего кадмия к более крупному свинцу. Кроме того,

рассмотрение фосфата (или любого иона TO₄) как внутренне стабильного образования в апатите позволяет легко объяснить другие кристаллохимические особенности, в том числе тот факт, что в монокристаллическом материале обычно наблюдается неразрушающий обмен ионами L.

Следуя этой логике, можно использовать параметры элементарных ячеек a и c, а также их отношение c/a в качестве критерия оценки особенностей кристаллической структуры апатитов разного состава, в частности теплового расширения, т.е. термических деформаций структуры (таблица 5.3). Стоит отметить, что в исследуемых температурных интервалах (от -100°C до 900°C для разных апатитов) существенного изменения параметра c/a не наблюдалось.

Таблица 5.3. Соотношение скорости изменения линейных (α_a и α_c) и объёмного (α_V) коэффициентов теплового расширения для апатитов с параболической температурной зависимостью параметров элементарной ячейки и значений *с/а*

Апатит	c/a	$d\alpha_a/dT, K^{-2}$	$d\alpha_c/dT, K^{-2}$	$d\alpha_V/dT, K^{-2}$
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	0,735	0,011	0,011	0,033
α -Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂	0,707	0,017	0,013	0,047
β -Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂	0,708	0,114	-0,074	0,154
$Ca_{10}(VO_4)_6F_2$	0,723	0,018	0,034	0,070
α -Ca ₁₀ (VO ₄) ₆ Cl ₂	0,673	-0,005	0,037	0,027
β -Ca ₁₀ (VO ₄) ₆ Cl ₂	0,685	0,018	-0,097	-0,061
α -Ca ₁₀ (CrO ₄) ₆ F ₂	0,726	-0,023	-0,082	-0,129
β -Ca ₁₀ (CrO ₄) ₆ F ₂	0,722	0,102	0,028	0,232
α -Ca ₁₀ (CrO ₄) ₆ Cl ₂	0,720	0,011	0,010	0,033
α -Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	0,736	-0,001	0,489	0,487
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	0,731	0,005	0,013	0,023
$Sr_{10}(PO_4)_6F_2$	0,746	0,007	0,008	0,022
$Sr_{10}(PO_4)_6Cl_2$	0,745	0,006	0,008	0,020
$Sr_{10}(VO_4)_6F_2$	0,742	0,008	0,012	0,029
$Sr_{10}(VO_4)_6Cl_2$	0,716	0,010	0,021	0,041
$\mathrm{Sr}_{10}(\mathrm{VO}_4)_6\mathrm{Br}_2$	0,712	0,002	0,017	0,021
$Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$	0,745	0,008	0,009	0,025
α -Sr ₁₀ (CrO ₄) ₆ Cl ₂	0,727	0,012	0,034	0,058
$Sr_{10}(CrO_4)_6Br_2$	0,742	0,023	0,012	0,059
$Ba_{10}(PO_4)_6F_2$	0,758	0,011	0,013	0,034
$Ba_{10}(PO_4)_6Cl_2$	0,753	0,012	0,016	0,039

$Ba_{10}(VO_4)_6F_2$	0,753	0,012	0,012	0,035
$Ba_{10}(VO_4)_6Cl_2$	0,735	0,010	0,016	0,037
$Ba_{10}(MnO_4)_6F_2$	0,761	0,015	0,011	0,042
$Ba_{10}(MnO_4)_6Cl_2$	0,742	0,018	0,026	0,062
$Cd_{10}(VO_4)_6Cl_2$	0,648	0,001	0,020	0,022
α -Pb ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	0,752	0,015	0,032	0,063
α -Pb ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂	0,740	0,004	0,025	0,033
$Pb_{10}(VO_4)_6F_2$	0,733	0,007	0,025	0,040
Pb ₁₀ (VO ₄) ₆ I ₂	0,752	0,034	0,045	0,114
$Ca_2Sm_8(SiO_4)_6O_2$	0,735	0,007	0,004	0,018
$Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$	0,734	0,010	0,003	0,025
Ca ₆ Th ₄ (SiO ₄) ₆ O ₂	0,735	0,005	0,007	0,017
$(Ca_{0,25}Pb_{0,75})_{10}(PO_4)_6Cl_2$	0,737	0,009	0,026	0,044
$(Ca_{0,50}Pb_{0,50})_{10}(PO_4)_6Cl_2$	0,735	0,042	0,067	0,151
$(Ca_{0,70}Pb_{0,30})_{10}(PO_4)_6Cl_2$	0,726	0,002	0,024	0,027
$Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$	0,734	0,006	0,010	0,022
$Ca_6Pb_2Bi_2(PO_4)_6O_2$	0,735	0,007	0,018	0,032
$Ca_4Pb_4Bi_2(PO_4)_6O_2$	0,737	0,007	0,028	0,043
$Ca_2Pb_6Bi_2(PO_4)_6O_2$	0,743	0,007	0,019	0,035
α -Na ₆ Ca ₄ (SO ₄) ₆ F ₂	0,734	0,026	0,035	0,086
α -Na ₆ Cd ₄ (SO ₄) ₆ Cl ₂	0,709	0,049	-0,105	-0,006
$Na_6Pb_4(SO_4)_6Cl_2$	0,724	0,022	0,083	0,126
Pb ₁₀ (P _{0,25} V _{0,75} O ₄) ₆ Cl ₂	0,719	0,027	0,008	0,062
Pb ₁₀ (P _{0,50} V _{0,50} O ₄) ₆ Cl ₂	0,729	-0,010	0,022	0,002
Pb ₁₀ (P _{0,75} V _{0,25} O ₄) ₆ Cl ₂	0,735	0,010	0,040	0,060
$Pb_{10}(SiO_4)_2(PO_4)_4$	0,747	0,005	0,018	0,029
$Pb_{10}(GeO_4)_2(PO_4)_4$	0,742	0,005	0,017	0,027
$Pb_{10}(GeO_4)_4(SO_4)_2$	0,739	0,009	0,020	0,038
$Pb_{10}(GeO_4)_4(CrO_4)_2$	0,737	0,006	0,016	0,028
$Pb_{10}(PO_4)_6(F_{0,25}Cl_{0,75})_2$	0,745	0,006	0,022	0,033
$Pb_{10}(PO_4)_6(F_{0,50}Cl_{0,50})_2$	0,748	0,004	0,025	0,033
$Pb_{10}(PO_4)_6(F_{0,75}Cl_{0,25})_2$	0,751	0,009	0,035	0,053

Интерес к дополнительному изучению коэффициентов теплового расширения апатитов вызван тем, что существующая классификация веществ на мало-, средне- и сильнорасширяющиеся [481] не достаточно релевантна для данного структурного типа, поскольку значительная часть исследованных фаз лежит за пределами соответствующих интервалов значений коэффициентов теплового расширения. В связи с этим был проведён анализ температурочувствительности коэффициентов теплового расширения (разумеется, в случаях, когда их температурная зависимость имела место быть, т.е. при параболическом характере изменения параметров элементарных ячеек), которая была охарактеризована тангенсом угла наклона $\alpha_i = f(T)$, т.е. величиной $d\alpha_i/dT$ (K⁻²).

Указанные расчёты позволили сделать следующие выводы. В первую очередь были обнаружены аномально высокие и низкие значения коэффициентов температурочувствительности КТР у твёрдых растворов $(Ca_{0,50}Pb_{0,50})_{10}(PO_4)_6Cl_2$ и $Pb_{10}(P_{0,50}V_{0,50}O_4)_6Cl_2$, что свидетельствует, скорее всего, об описанных ранее возможных процессах локального упорядочения замещающихся ионов (разделы 5.2.2 и 5.3.1).

Для апатитов, построенных на сульфатных тетраэдрах α-Na₆Ca₄(SO₄)₆F₂, α-Na₆Cd₄(SO₄)₆Cl₂, Na₆Pb₄(SO₄)₆Cl₂, также обнаружены аномальные значения коэффициентов температурочувствительности КТР (максимальные для изученных веществ), что может быть в том числе свидетельством описанной выше [4] частичной упорядоченности катионов.

Для α -Ca₁₀(CrO₄)₆F₂ объяснение, вероятно, заключается в сочетании размеров ионов и их расположений: фтор, имеющий наименьший радиус из галогенов, находится внутри слоёв тетраэдров, тогда как их связь осуществляется только кальцием, обладающим к тому же симметричной валентной *s*-оболочкой. В случае Pb₁₀(VO₄)₆I₂ мы имеем структуру, построенную на самых крупных из рассматриваемых ионов, что, видимо, также дестабилизирует структуру.

Аномальные значения c/a для α -Ca₁₀(VO₄)₆Cl₂, β -Ca₁₀(VO₄)₆Cl₂, Cd₁₀(VO₄)₆Cl₂, что можно связать с самым маленьким из рассматриваемых радиусом катиона, который отвечает за межслоевое расстояние, т.е. параметр *c*.

Расчёты показали, что наиболее устойчивым является коэффициент температурочувствительности коэффициента объёмного теплового расширения, который для указанной выборки можно охарактеризовать медианным значением 0,036 К⁻². Причём это значение остаётся постоянным независимо от включения или исключения аномальных величин при анализе (рисунок 5.19). Также стоит

отметить, что наблюдаемые значения $d\alpha_V/dT$ явным образом линейно коррелируют с величиной c/a, причём аппроксимирующая прямая параллельна оси абсцисс.



Рисунок 5.19. Корреляция между соотношением *с/а* и коэффициентом температурочувствительности коэффициента объёмного теплового расширения da_V/dT

Глава 6. Термодинамические исследования

6.1 Изучение температурных зависимостей изобарной теплоёмкости некоторых апатитов

Поскольку соединения со структурой апатита являются химической основой многочисленных материалов, необходимым направлением исследований для них является экспериментальное определение и расчёт термодинамических функций. В данной работе представлены результаты измерения изобарной теплоёмкости двух индивидуальных соединений (Pb₁₀(VO₄)₆Cl₂ [275] и Ba₁₀(MnO₄)₆Cl₂ [448]) и трёх твёрдых растворов (Sr₂Pr₈(SiO₄)₆O₂ [508], Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ [380] и Na₆Pb₄(SO₄)₆Cl₂ [509]) рассматриваемого структурного типа. Указанные составы были выбраны не только с точки зрения наличия разных тетраэдрообразующих ионов T, но и в виду потенциальной технологической важности каждого вещества: Pb₁₀(VO₄)₆Cl₂ – природный источник ванадия, Ba₁₀(MnO₄)₆Cl₂ – температуростойкий керамический пигмент, Sr₂Pr₈(SiO₄)₆O₂ – ионный проводник, Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ – биосовместимый бактерицидный материал, Na₆Pb₄(SO₄)₆Cl₂ – матрица фосфо́ров.

На рисунке 6.1*а,б* представлены температурные зависимости изобарной теплоёмкости изученных веществ, а в таблицах 6.1*а-д* – результаты расчётов стандартных термодинамических функций. Исходные данные экспериментального определения значений изобарных теплоёмкостей, а также коэффициенты описывающих их полиномов приведены в Приложении 4 (таблицы 1-12).

Для расчёта стандартных термодинамических функций значения C°_p экстраполировали от температуры начала измерений по функции теплоёмкости Дебая к T → 0K:

$$C_{\rm p}^{\circ} = nD\left(\frac{\theta_{\rm D}}{\rm T}\right),\tag{6.1}$$

где D – символ функции Дебая, n и θ_D – специально подобранные параметры.

Расчёты H°(T) – H°(0) и S°(T) – S°(0) проводили путём численного интегрирования кривых C°_p = f(T) и C°_p = $f(\ln T)$ соответственно, а функцию Гиббса

 $G^{\circ}(T)$ -H°(0) оценивали из энтальпий и энтропий при соответствующих температурах [510]. Погрешность значений функции составляет 1% при T < 40 K, 0,5% между 40 и 80 K, 0,2% в интервале от 80 до 350 K.



Рисунок 6.1. Температурные зависимости изобарной теплоёмкости некоторых апатитов

T, K	С° _р (Т),	H°(T)-H°(0),	S°(T),	-[G°(T) - H°(0)],
	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж·моль-1	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж.моль-1
0	0	0	0	0
5	3,614	0,0046	1,2056	0,001508
10	25,48	0,068	9,124	0,02332
15	63,28	0,285	26,22	0,1083
20	103,84	0,705	50,10	0,297
25	143,38	1,3224	77,48	0,6146
30	183,10	2,138	107,12	1,0754
35	221,0	3,150	138,24	1,6888
40	254,6	4,342	170,02	2,460
45	285,8	5,692	201,8	3,390
50	315,6	7,196	233,4	4,478
60	368,8	10,626	295,8	7,126
70	416,0	14,554	356,4	10,388
80	458,6	18,934	414,8	14,246
90	493,2	23,70	470,8	18,676
100	525,2	28,78	524,4	23,66
110	554,4	34,18	575,8	29,16
120	581,6	39,86	625,2	35,16
130	607,2	45,82	672,8	41,66
140	631,4	52,00	718,8	48,62
150	653,8	58,44	763,0	56,02
160	674,2	65,08	806,0	63,88
170	693,4	71,92	847,4	72,14
180	711,4	78,94	887,6	80,82
190	728,6	86,14	926,4	89,88
200	744,8	93,52	964,2	99,34
210	759,6	101,04	1001,0	109,16
220	773,6	108,70	1036,6	119,36
230	787,0	116,50	1071,4	129,90
240	800,4	124,44	1105,0	140,78
250	813,4	132,50	1138,0	152,00
260	825,8	140,70	1170,2	163,54
270	837,4	149,02	1201,6	175,40
273,15	840,8	151,66	1211,2	179,20
280	848,2	157,46	1232,2	187,56
290	858,8	165,98	1262,2	200,0
298,15	867,4	173,02	1286,0	210,4
300	869,6	174,62	1291,4	212,8
310	881,0	183,38	1320,2	225,8
320	893,0	192,24	1348,2	239,2
330	905,6	201,2	1376,0	252,8
340	917,8	210,4	1403,2	266,8
350	928,0	219,6	1430,0	280,8

Таблица 6.1*а*. Термодинамические функции Pb₁₀(VO₄)₆Cl₂; p°=0,1MPa

T, K	С° _р (Т),	H°(T)-H°(6),	S°(T),	-[G°(T) - H°(6)],
	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж·моль ⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж·моль-1
6	17,60	0	0	0
10	18,84	0,0712	9,06	0,01952
15	29,08	0,1896	18,44	0,0872
20	49,04	0,3790	29,26	0,2062
25	77,68	0,6974	43,28	0,3844
30	110,00	1,1620	60,18	0,6434
35	144,56	1,8016	79,76	0,9900
40	178,94	2,608	101,28	1,4438
45	213,2	3,590	124,36	2,004
50	247,8	4,740	148,58	2,690
60	312,4	7,550	199,62	4,428
70	364,8	10,944	251,8	6,686
80	413,2	14,834	303,8	9,464
90	456,2	19,226	354,8	12,706
100	495,6	24,00	404,8	16,496
110	531,6	29,12	453,8	20,80
120	564,2	34,60	501,6	25,58
130	594,0	40,40	547,8	30,82
140	621,4	46,48	593,0	36,54
150	646,4	52,82	636,6	42,68
160	669,6	59,40	679,2	49,26
170	691,2	66,20	720,4	56,28
180	711,2	73,20	760,4	63,68
190	730,0	80,42	799,4	71,48
200	747,8	87,80	837,4	79,68
210	764,4	95,36	874,2	88,24
220	780,6	103,08	910,2	97,16
230	795,8	110,96	945,2	106,44
240	810,8	119,00	979,4	116,06
250	825,2	127,18	1012,8	126,02
260	839,0	135,5	1045,4	136,32
270	852,4	143,96	1077,4	146,94
280	865,0	152,54	1108,6	157,86
290	877,2	161,26	1139,2	169,12
298,15	886,4	168,44	1163,6	178,50
300	888,4	170,08	1169,2	180,66
310	898,8	179,02	1198,4	192,50
320	908,4	188,06	1227,2	204,6
330	917,4	197,18	1255,2	217,0
340	925,6	206,4	1282,8	229,8
350	933,2	215,6	1309,8	242,8

Таблица 6.1*6***.** Термодинамические функции Ba₁₀(MnO₄)₆Cl₂; p°=0,1MPa

T, K	$C^{\circ}_{p}(T),$	H°(T)-H°(0),	S°(T),	-[G°(T) - H°(0)],
	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль ⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль ⁻¹
0	0	0	0	0
2	0,6222	0,000358	0,2138	0,0000704
3	2,100	0,00165	0,7064	0,00047
4	4,978	0,00508	1,6656	0,00158
5	9,722	0,01214	3,208	0,00390
6	12,954	0,02376	5,356	0,00836
7	15,814	0,03806	7,536	0,0147
8	18,552	0,05536	9,860	0,0236
9	21,18	0,07514	12,184	0,0346
10	23,50	0,0976	14,554	0,0480
15	31,10	0,2370	25,76	0,1494
20	41,34	0,4160	35,98	0,3038
25	56,44	0,6586	46,76	0,5102
30	75,54	0,9872	58,68	0,7732
35	97,34	1,4186	71,94	1,0992
40	119,76	1,9614	86,40	1,4946
45	143,04	2,618	101,84	1,9648
50	167,36	3,394	118,18	2,514
60	215,80	5,310	152,96	3,868
70	262,60	7,704	189,78	5,580
80	307,0	10,554	227,8	7,668
90	348,8	13,836	266,4	10,138
100	388,2	17,522	305,2	12,996
110	425,6	21,60	344,0	16,242
120	461,0	26,02	382,6	19,874
130	494,6	30,80	420,8	23,90
140	526,4	35,92	458,6	28,28
150	556,2	41,32	496,0	33,06
160	584,4	47,04	532,8	38,20
170	610,8	53,00	569,0	43,72
180	635,6	59,24	604,6	49,58
190	659,0	65,72	639,6	55,80
200	680,8	72,42	674,0	62,38
210	701,4	79,32	707,6	69,28
220	721,0	86,44	740,8	76,52
230	739,6	93,74	773,2	84,10
240	757,6	101,24	805,0	91,98
250	774,8	108,90	836,4	100,20
260	791.6	116.72	867.0	108.70
270	808.0	124.72	897.2	117.54
273,15	813.0	127.28	906.6	120.38
280	824.0	132.88	927.0	126,66
290	840.0	141.20	956.2	136.06
298.15	852.8	148,10	979.6	143.96

Таблица 6.1*в*. Термодинамические функции Sr₂Pr₈(SiO₄)₆O₂; p°=0,1MPa

300	855,6	149,68	984,8	145,78
310	871,2	158,32	1013,2	155,76
320	886,6	167,10	1041,0	166,04
330	901,8	176,06	1068,6	176,58
340	916,8	185,14	1095,8	187,40
347	927,2	191,60	1114,6	195,14

Таблица 6.1г. Термодинамические функции Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂; p°=0,1MPa

Т, К	$C^{\circ}_{p}(T),$	H°(T)-H°(6,5),	S°(T),	-[G°(T) - H°(6,5)],
	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль ⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж·моль-1
6,5	0,771	0	0	0
10	1,362	2,409	0,284	0,0436
15	6,76	21,70	1,750	0,303
20	16,46	77,24	4,887	1,025
25	30,18	194,0	10,010	2,250
30	46,43	383,2	16,882	4,110
35	64,38	661,4	25,39	6,497
40	83,76	1029	35,21	9,481
45	104,5	1502	46,28	12,917
50	126,3	2076	58,39	16,873
60	171,9	3565	85,42	26,00
70	217,0	5512	115,33	36,60
80	257,5	7888	147,01	48,41
90	296,7	10668	179,70	61,17
100	330,3	13805	212,7	74,67
110	362,7	17270	245,7	88,72
120	394,3	21056	278,6	103,2
130	424,7	25152	311,4	117,9
140	453,4	29544	344,0	132,9
150	480,5	34215	376,2	148,1
160	505,8	39148	408,0	163,3
170	529,5	44326	439,4	178,6
180	551,8	49734	470,3	194,0
190	572,8	55358	500,7	209,3
200	592,9	61187	530,6	224,6
210	612,1	67212	560,0	239,9
220	630,6	73426	588,9	255,1
230	648,4	79821	617,3	270,3
240	665,7	86392	645,3	285,3
250	682,4	93133	672,8	300,2
260	698,4	100037	699,9	315,1
270	713,7	107099	726,5	329,8
273,2	718,4	109355	734,8	334,5
280	728,2	114309	752,7	344,5
290	741,5	121658	778,5	359,0
298,2	751,5	127743	799,2	370,8
300	753,7	129136	803,9	373,4
305	759,2	132918	816,4	380,6

T, K	С° _р (Т), Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	Н°(Т)-Н°(0), кДж∙моль⁻¹	S°(Т), Дж∙К ⁻¹ ·моль ⁻¹	–[G°(Т) - Н°(0)], кЛж∙моль-¹
0	0	0	0	0
5	1.1136	0.001396	0.3712	0.000464
10	8,722	0,02080	2,780	0,006996
15	27.50	0,10802	9,582	0.03570
20	53.26	0.3070	20,86	0.11026
25	83,22	0,6472	35,92	0,2506
30	116,50	1,145	53,98	0,4744
35	150,98	1,814	74,54	0,7948
40	184,42	2,652	96,88	1,2228
45	217,8	3,658	120,54	1,7658
50	249,8	4,828	145,18	2,428
60	307,2	7,620	195,92	4,134
70	356,8	10,946	247,0	6,350
80	399,6	14,732	297,6	9,074
90	436,6	18,918	346,8	12,296
100	468,4	23,44	394,6	16,004
110	496,2	28,28	440,6	20,18
120	520,8	33,36	484,8	24,80
130	543,2	38,68	527,4	29,88
140	563,8	44,22	568,4	35,36
150	583,2	49,96	608,0	41,24
160	601,6	55,88	646,2	47,50
170	619,2	61,98	683,2	54,16
180	636,0	68,26	719,0	61,16
190	652,2	74,70	753,8	68,54
200	667,8	81,30	787,8	76,24
210	682,6	88,06	820,6	84,28
220	697,2	94,96	852,8	92,64
230	711,2	102,00	884,0	101,34
240	725,0	109,18	914,6	110,32
250	738,6	116,50	944,4	119,62
260	752,0	123,96	973,8	129,22
270	765,4	131,54	1002,4	139,10
273,15	769,6	133,96	1011,2	142,26
280	778,6	139,26	1030,4	149,26
290	792,0	147,12	1058,0	159,70
298,15	803,0	153,62	1080,0	168,42
300	805,4	155,10	1085,0	170,42
310	818,6	163,22	1111,6	181,40
320	831,6	171,48	1137,8	192,66
330	844,2	179,86	1163,6	204,20
336	851.6	184.94	1179.0	211.20

Таблица 6.1*d*. Термодинамические функции Na₆Pb₄(SO₄)₆Cl₂; p°=0,1MPa

Абсолютные энтропии изученных апатитов (таблицы 6.1*а-д*) и соответствующих простых веществ [327] использовали для расчёта стандартных энтропий образования объектов термодинамического исследования. Полученные значения стандартных энтальпий и энтропий образования были использованы для расчёта стандартной функции Гиббса образования при 298 К по уравнению Гиббса-Гельмгольца (таблица 6.2).

Таблица 6.2. Стандартные функции образования ряда апатитов и значения фрактальной размерности структуры

	$\Delta_f \mathrm{H}^{\circ}(298),$	$\Delta_f S^{\circ}(298),$	$\Delta_f G^{\circ}(298),$	D / θ_{max} , K
	кДж·моль ⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹	
$Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$	-7338 ± 15 [353]	$-2219,0 \pm 1,9$	-6676 ± 16	1,5 / 201
$Ba_{10}(MnO_4)_6Cl_2$	-	-	-	2,0 / 257,7
$Sr_2Pr_8(SiO_4)_6O_2$	-	$-2502,8 \pm 2,5$	-	1,6 / 358,6
$Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$	-	-	-	-
$Na_6Pb_4(SO_4)_6Cl_2$	-	$-2364,2 \pm 1,9$	-	2,1 / 217

Для корреляции термодинамических и структурных данных важно обратиться к фрактальной версии теории Дебая. Из экспериментальных данных по теплоёмкости исследуемых веществ были определены значения фрактальной размерности D – наиболее значимого параметра фрактальной версии теории теплоёмкости твёрдых тел Дебая. Значения D оценивались по методике, описанной в работах [511,512], с использованием уравнения (6.2):

$$C_{\upsilon} = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)\left(\frac{T}{\theta_{max}}\right)^{D}, \qquad (6.2)$$

где N – число атомов в формульной единице, k – постоянная Больцмана, γ (D+1) – ξ -функция, ξ (D+1) – ξ -функция Римана, θ_{max} – характеристическая температура. Согласно литературным данным, D = 1 соответствует твёрдым телам с цепной структурой, D = 2 – со слоистой структурой, a D = 3 – с пространственной структурой. Результаты расчётов фрактальной размерности структуры представлены в таблице 6.2.

Исходя из полученных результатов, можно заключить, что действительно, несмотря на ранее представленное описание кристаллической структуры апатитов в виде трёхмерно связанной системы полиэдров (раздел 1.3), её можно рассматривать как квазислоистую, о чём свидетельствуют не только приведённые выше особенности теплового расширения (Глава 5), но и рассчитанные значения фрактальных размерностей.

Как следует из рисунка 6.1a, для $Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$ и $Na_6Pb_4(SO_4)_6Cl_2$ теплоёмкость возрастает монотонно во всём интервале температур проведённых измерений, тогда как для $Ba_{10}(MnO_4)_6Cl_2$, $Sr_2Pr_8(SiO_4)_6O_2$ и $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ наблюдаются отклонения от монотонности (рисунок 6.1δ).

Экспериментальная зависимость изобарной теплоёмкости $Ba_{10}(MnO_4)_6Cl_2$ в диапазоне от 6,0 до 348,0 К демонстрирует аномальное поведение при температуре ниже 15 К. Подобные аномалии для соединений, содержащих ионы Mn^{5+} , связывают со спиновым упорядочением в области низких температур. Установлено, что низкотемпературные теплоёмкости этих соединений не подчиняются теории Дебая [513].

Теплоёмкость Sr₂Pr₈(SiO₄)₆O₂ в интервале от 13,0 до 347,0 К постепенно увеличивается с ростом температуры и не имеет особенностей, однако в диапазоне от 4,7 до 13,0 К наблюдается её аномальное поведение. Интервал температур перехода определялся графически по кривой $C^{\circ}_{p} = f(T)$. Температура перехода исследуемого образца $T_{tr} = 9,2 \pm 0,1$ К была оценена как температура максимального значения в области температуры перехода. Стандартные энтальпия и энтропия фазового перехода составляют $\Delta_{tr}H^{\circ} = 23,12 \pm 0,02$ Дж·моль⁻¹ и $\Delta_{tr}S^{\circ} = 2,65 \pm 0,04$ Дж·моль⁻¹.К⁻¹. Вероятно, фазовый переход связан с эффектом Кондо [514,515], который обнаружен для ряда соединений с празеодимом. Данный эффект заключается в увеличении электрического сопротивления слаболегированных магнитными примесями немагнитных металлических сплавов при температурах,

близких к абсолютному нулю, причиной чего могут быть взаимодействия между спинами электронов проводимости и спинами примесей.

Для Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ зарегистрировано увеличение теплоёмкости образца при температурах ниже 8 К. Подобные эффекты ранее наблюдались и были описаны для соединений со структурой типа перовскита: например, Gd₂SrCo₂O₇ [516], NaGdTiO₄ и Na₂Gd₂Ti₃O₁₀ [517]. В этом случае аномалия объяснялась спиновым упорядочением магнитных ионов Gd³⁺ или Co³⁺, при котором материалы демонстрируют фазовые переходы, связанные с магнитным упорядочением в области низких температур.

Для большинства Ві-содержащих соединений никаких аномалий в низкотемпературном диапазоне теплоёмкости не было зафиксировано, за исключением ферритовой структуры BiFeO₃, в котором наблюдались подобные особенности [518]. Увеличение теплоёмкости ниже 8 К может объясняться вкладом фононов висмута или эффектом стереохимически активных электронов свободной $6s^2$ пары, которые будут исключительно доминировать в низкотемпературной теплоёмкости решетки. Более того, вклад в теплоёмкость определяется фононными модами в области частот ~0-1 ТГц при температуре 5 К.

Кроме того, как следует из ряда работ [519–521], можно с определённой долей уверенности предположить, что в данном случае причиной наблюдаемых явлений может также служить перераспределение ионов по различным подпозициям твёрдого раствора при его охлаждении. При этом упорядочение ионов осуществляется локально в пределах исходной позиции. Это достигается путём разного смещения висмута из центра позиции, в том числе за счёт стереоэффекта неподелённой электронной пары. Для таких переходов не нужны большие затраты энергии, поэтому они возможны и при низких температурах.

6.2 Термодинамическое моделирование процесса внедрения стронция в гидроксиапатит костной ткани

В виду того, что стронций и кальций имеют схожие кристаллографические радиусы и химические свойства, они способны замещать друг друга в кристаллической решётке. По физико-химическим свойствам стронций является аналогом кальция, а в геохимических процессах – его спутником [522].

Длительное поступление повышенных количеств стабильного стронция в организм может привести к резким нарушениям солевого обмена вплоть до развития у животных «стронциевого рахита», а также к уменьшению прибавки веса, замедлению роста большеберцовой кости в длину [523].

Таким образом, для понимания поведения материала нативной кости, а также её синтетических аналогов в условиях повышенного поступления стронция в организм принципиально важным оказывается моделирование этих процессов [524].

Для термодинамического моделирования процессов внедрения ионов стронция в структуру гидроксиапатита костной ткани был проведён теоретический расчёт термодинамических функций индивидуальных соединений и твёрдых растворов в системе Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ - Sr₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (таблица 6.3). При этом использовалось программное обеспечение «Therm'AP» [52,525]. Данное программное обеспечение даёт возможность оценить термодинамические функции фосфатов со структурой апатита. Модель, используемая в «Therm'AP», опирается на большой экспериментальный материал, проанализированный её автором. В такой модели каждый ион обладает энергетическим вкладом, находящимся в корреляционной зависимости с соответствующим бинарным соединением, но с применением корректирующих факторов, которые были определены для апатитных химических сред. В связи с этим, программное обеспечение может быть использовано для оценки термодинамических функций не только индивидуальных соединений, но и твёрдых растворов с замещением в катионной подрешётке. Относительная погрешность рассчитанных величин не превышает 1% от экспериментальных значений.

Х	$\Delta_{f}G,$	$\Delta_f \mathbf{H}$,	$\Delta_f S,$	S, π 1/-11		
0	КДЖ [•] МОЛЬ ⁻	КДЖ·МОЛЬ 1 12272	Дж.К Моль -	Дж.к. моль - 70(
0	-12578	-133/3	-2004	/96		
0,2	-12579	-133/3	-2004	/98		
0,4	-12579	-133/3	-2004	801		
0,0	-12579	-133/3	-2004	804		
0,8	-12579	-133/3	-2664	807		
1,0	-12579	-133/3	-2664	810		
1,2	-12580	-133/3	-2664	813		
1,4	-12580	-13373	-2663	815		
1,6	-12580	-13374	-2663	818		
1,8	-12580	-13374	-2663	821		
2,0	-12580	-13374	-2663	824		
2,2	-12580	-13374	-2663	827		
2,4	-12581	-13374	-2663	830		
2,6	-12581	-13374	-2662	833		
2,8	-12581	-13374	-2662	835		
3,0	-12581	-13375	-2662	838		
3,2	-12581	-13375	-2662	841		
3,4	-12582	-13375	-2662	844		
3,6	-12582	-13375	-2662	847		
3,8	-12582	-13375	-2661	850		
4,0	-12582	-13375	-2661	852		
4,2	-12582	-13375	-2661	855		
4,4	-12582	-13375	-2661	858		
4,6	-12583	-13376	-2661	861		
4,8	-12583	-13376	-2661	864		
5,0	-12583	-13376	-2661	867		
5,2	-12583	-13376	-2660	869		
5,4	-12583	-13376	-2660	872		
5,6	-12584	-13376	-2660	875		
5,8	-12584	-13376	-2660	878		
6,0	-12584	-13377	-2660	881		
6,2	-12584	-13377	-2660	884		
6,4	-12584	-13377	-2659	886		
6,6	-12584	-13377	-2659	889		
6,8	-12585	-13377	-2659	892		
7,0	-12585	-13377	-2659	895		
7,2	-12585	-13377	-2659	898		
7,4	-12585	-13377	-2659	901		
7,6	-12585	-13378	-2658	904		
7,8	-12586	-13378	-2658	906		
8,0	-12586	-13378	-2658	909		
8,2	-12586	-13378	-2658	912		
8,4	-12586	-13378	-2658	915		
8,6	-12586	-13378	-2658	918		

Таблица 6.3. Оценка термодинамических функций твёрдых растворов в системе Ca_{10-x}Sr_x(PO₄)₆(OH)₂ с помощью программного обеспечения «Therm'AP»

8,8	-12586	-13378	-2658	921
9,0	-12587	-13379	-2657	923
9,2	-12587	-13379	-2657	926
9,4	-12587	-13379	-2657	929
9,6	-12587	-13379	-2657	932
9,8	-12587	-13379	-2657	935
10,0	-12588	-13379	-2657	938

Для проведения термодинамического моделирования процесса внедрения ионов стронция в кристаллическую структуру гидроксиапатита использовался метод равновесного комплекса «GIBBS» [526–528], что позволило количественно охарактеризовать процесс растворения, происходящий в системе «осадок-раствор» при различных значениях концентрации ионов стронция в модельном растворе. Для расчётов нами были использованы значения термодинамических величин рассматриваемых веществ, приведённые в таблице 6.3 и [327].

Для решения этой задачи в качестве модельной была выбрана система, в которую входили

- жидкая вода 1 кг;
- ионы натрия в виде растворённого хлорида натрия с концентрацией 135 150 ммоль/л;
- ионы калия в виде растворённого хлорида калия с концентрацией 3,9 ммоль/л;
- ионы кальция в виде растворённого хлорида кальция с концентрацией 1,25 ммоль/л;
- фосфаты NaH₂PO₄ и Na₂HPO₄, которые в плазме крови являются компонентами буферной системы, концентрация 1 ммоль/л;
- гидроксиапатит в виде твёрдой фазы 0,01 моль;
- ионы стронция добавлялись в систему на каждом шаге расчётов по 0,1 ммоль/л.

Таким образом, состав системы симулировал по концентрациям и представленным ионам состав плазмы крови [529].
Как видно из рисунка 6.2, в рассматриваемой системе происходит внедрение ионов стронция в гидроксиапатит костной ткани. При этом, несмотря на учитываемые при моделировании фосфаты кальция, стронция и твёрдые растворы других составов, образуется единственная фаза Ca₇Sr₃(PO₄)₆(OH)₂. Причём примерно до концентрации ионов стронция в 2,2-2,4 ммоль/л скорость образования указанного твёрдого раствора относительно высокая. Затем происходит резкое её снижение, сопровождаемое существенными изменениями в составе симулированной крови.





С точки зрения кристаллической структуры апатитов получение устойчивого вещества указанного стехиометрического состава представляется необычным.

Как следует из обозначений кристаллографических позиций по Вайкоффу, соотношение количеств двух типов положений катионов в элементарной ячейке апатита составляет 2:3. При образовании смешаннокатионных апатитов (содержащих два вида ионов М) позицию 4*f* занимают ионы, для которых

свойственны бо́льшие координационные числа. Таковыми, как правило, являются вещества, выделенные в отдельную минералогическую группу гедифана в классификации минералов супергруппы апатита [4]: Ca₄Pb₆(AsO₄)₆Cl₂, Mn₄Ca₆(PO₄)₆Cl₂, Ca₄Na₆(SO₄)₆Cl₂ и т.д.

Однако детальное изучение и термодинамическое моделирование фазовой диаграммы бинарной системы $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ -Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂ показало, что в данной системе образуется индивидуальное соединение состава Ca₇Pb₃(PO₄)₆Cl₂ (рисунок 4.8) [332].

Предполагаемая причина появления устойчивого соединения подобного состава заключается в возможности формирования сверхструктуры в апатитах [458]. Такие эффекты возникают при условии, что какие-либо ионы в структуре занимают несколько кристаллографических позиций, причём заселённость этих позиций меняется по периодическому закону, видимому только при одновременном рассмотрении нескольких элементарных ячеек.

Гидроксиапатит кальция также известен тем, что расположение водорода гидроксильных групп в нём неоднозначное [55,314,530]. Более того, изменение расположения гидроксильных групп в элементарной ячейке при росте температуры также часто фиксируется как полиморфный переход. Причём температура этого перехода по данным, полученным разными физико-химическими методами, может существенно отличаться [274]. Этим фактом можно объяснить возникновение сверхструктуры и в рассматриваемом твёрдом растворе.

Таким образом, термодинамическое моделирование показало, что процесс внедрения стронция в структуру гидроксиапатита приводит к формированию только состава твёрдого раствора $Ca_7Sr_3(PO_4)_6(OH)_2$. Изучение одного механических свойств данного твёрдого раствора позволит предсказать изменение физико-механических характеристик костной ткани при длительном воздействии радиоактивного. Дальнейшее на организм стронция, В том числе экспериментальное исследование представленной бинарной системы должно проводиться с помощью рентгеноструктурного анализа синтезированных твёрдых растворов $Ca_{10-x}Sr_x(PO_4)_6(OH)_2$.

Глава 7. Медико-биологические исследования

Основной практической задачей изучения соединений со структурой апатита в данной работе является разработка биоматериалов на их основе. В литературном обзоре было указано, что благодаря кристаллохимической аналогичности гидроксиапатита и нативной костной ткани, материалы из данного вещества являются потенциально биосовместимыми. Однако необходимо сделать ряд оговорок, предопределяющих дальнейшие направления работы.

В первую очередь, как известно, аналогичными свойствами будут обладать материалы не только идентичного химического состава и кристаллической структуры, но и морфологии, а также с похожей «предысторией», что ведёт к сопоставимости свойств. В связи с этим, даже при получении стехиометричного гидроксиапатита Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (раздел 3.1.1.3), но новым способом, необходима последующая верификация его биосовместимости. Данному вопросу посвящён раздел 7.1. Вопросы создания на основе полученного по запатентованной методике гидроксиапатита композитных и гибридных материалов рассмотрены в разделе 7.2.

В разделе 3.2.2 описано получение окрашенных апатитов составов Са₁₀(P_{0,9}Mn_{0,1}O₄)₆О и Са₁₀(P_{0,8}Cr_{0,2}O₄)₆О. Указанные фазы обратили на себя внимание как потенциальные пигменты, которые могут быть биологически совместимыми благодаря своей структуре и преобладающему химическому составу. Основное направление использования таких веществ – эстетическая косметология, в частности – татуаж. Особенно актуальным данное направление стало в связи с тем, что с 4 января 2022 года Европейская комиссия Tattoo-REACH, оценив все риски и последствия от химических веществ, содержащихся в чернилах для татуировок, запретила многие ингредиенты для их производства. Резолюция Совета Европы ResAP (2008) 1 запрещает присутствие никеля в составе большого количества татуировочных чернил, что является подстраховкой для людей с аллергией на никель. Концентрация никеля выше в зелёных, синих, а иногда и коричневых и фиолетовых чернилах [531]. Однако отмечается, что никель может попадать в организм и преимущественно накапливается в лимфоузлах, вызывая IV [531–533]. аллергическую реакцию типа После заживления кожи

гистологические исследования показали, что частицы пигмента располагаются в цитоплазме фибробластов, макрофагов и других видов клеток [533,534]. Под запрет Европейской комиссии попали пигменты синего и зелёного цветов Pigment Blue 15 и Pigment Green 7, которые, по их утверждению, имеют низкую чистоту и могут содержать опасные вещества. При этом очевидной замены этих пигментов в настоящее время нет [535].

Фазы со структурой апатита, содержащие тетраэдрически координированный кислородом Mn⁵⁺, могут быть перспективными материалами для получения пигментов [31,405,432,433,536,537]. В литературе имеются данные также о соединениях другого структурного типа, включающих тетраэдрически координированный Mn⁵⁺ и являющихся потенциальными кандидатами на роль нетоксичных пигментов и люминофоров для биовизуализации [311,358–363].

Работ, посвящённых апатитам, содержащим Cr^{5+} , существенно меньше [163,307,308,433,536,538–540]. В опубликованных исследованиях в основном сообщается о токсичности соединений с Cr^{3+} и Cr^{6+} . Однако имеющиеся ограниченные литературные данные, в том числе – настоящей работы, позволяют заключить, что фазы с Cr^{5+} также могут быть токсичными.

Стоит отметить, что ввиду сходства структур основных компонентов костного цемента и пигмента предполагается, что последний не вызовет изменения физико-механических показателей и может использоваться для окрашивания цемента. Кроме того, марганец обладает выраженной антиоксидантной и умеренной антибактериальной активностями, участвует в костеобразовании и улучшает биосовместимость синтетического гидроксиапатита Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ [364]. Добавление пигмента в состав придаёт цементу отличную от окружающей кости окраску, что позволяет меньше травмировать костную ткань при повторном ревизионном эндопротезировании. Об окрашивании костных цементов апатитоподобными пигментами в литературе не было найдено информации.

Таким образом, необходимо провести изучение токсичности Ca₁₀(P_{0.9}Mn_{0.1}O₄)₆O и Ca₁₀(P_{0.8}Cr_{0.2}O₄)₆O для последующих исследований материалов как основы пигментов. Данному вопросу посвящён раздел 7.3.

Отдельного рассмотрения заслуживают висмутсодержащие апатиты различного катионного и анионного составов (разделы 3.2.1.1.2 и 3.2.1.2.1). С упоминаний одной стороны, В литературе есть много антимикробной (бактерицидной и фунгицидной) активности висмутсодержащих соединений [541– 545]. С другой стороны, информация о биологической активности висмут-апатитов ограничена и разрознена: как правило, сложно найти одновременно существующие цитотоксичности по отношению данные о К клеткам человека об И антибактериальной активности для одного и того же вещества [269,392,546,547]. работе предпринята Поэтому в настоящей попытка более системного последовательного подхода к данному вопросу. В первую очередь проведено изучение «родоначальника» висмут-апатитов – Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ контактным методом для первичной оценки возможности нефатального взаимодействия подобного рода материалов с клетками человека (раздел 7.4). Далее на его основе был синтезирован ряд веществ, химически модифицированных как в катионной, так и анионной подрешётке, и изучена их цитотоксичность (разделы 7.5 и 7.6 соответственно). Заключительным этапом стало исследование антибактериальной активности фаз, обладающих наибольшей перспективностью клинического применения (раздел 7.7).

7.1 Экспериментальная методика изучения воздействия апатитов на функциональные характеристики клеток человека в системе *in vitro*

Гидроксиапатит — соединение, используемое в медицинских целях, а именно — для замещения дефектов костной ткани, т.е. предполагается *in vivo* его взаимодействие с клетками мезенхимального ряда, выполняющими структурные функции — механоцитами. В связи с этим целесообразность изучения воздействия гидроксиапатита на функциональные характеристики клеток именно этой клеточной популяции крайне высока. Наиболее простой моделью являются основные клетки соединительной ткани – диплоидные фибробласты, культура которых относительно доступна, особенности их роста в культуре хорошо изучены, что позволяет получить достаточный для исследования материал в короткие сроки. Источником биоматериала для данной работы послужили биоптаты неизменённой кожи.

Учитывая тот факт, что на рынке присутствует достаточно большое количество костнозамещающих материалов на основе гидроксиапатита [548–550], исследование биосовместимости вещества, синтез которого описан в разделе 3.1.1.3 и патенте [303], необходимо проводить в сравнении с имеющимися аналогами.

В связи с вышесказанным, в работе были изучены следующие материалы [551]:

- гидроксиапатит, полученный методом осаждения согласно способу, описанному в разделе 3.1.1.3 и [303]; представляет собой мелкодисперсный порошок белого цвета, нестерильный (стерилизуется перед вводом в эксперимент в лаборатории), за 48 часов до начала эксперимента порошок гидроксиапатита заливается ростовой средой без сыворотки для отмывания от стерилизирующего раствора, непосредственно перед экспериментом он дважды центрифугируется в свежих порциях ростовой среды;
- Коллапан Д костнозамещающее вещество, содержащее синтетический гидроксиапатит, коллаген, диоксидин (антимикробный агент), представляющее собой белые округлые гранулы, производства фирмы ООО «Интермедапатит», г. Москва [552];
- Коллапан О костнозамещающее вещество, содержащее синтетический гидроксиапатит и коллаген, представляющее собой белые округлые гранулы, производства фирмы ООО «Интермедапатит», г. Москва [553].

Согласно инструкции производителя, образцы Коллапана при помещении в жидкую среду обладают способностью набухать, поэтому перед вводом в эксперимент (за 48 часов) гранулы Коллапана в стерильных условиях выдерживают в пробирке со стерильной ростовой средой без сыворотки. Непосредственно перед началом экспериментов ростовую среду в пробирке с Коллапаном меняют.

Образцы гидроксиапатита, используемые в эксперименте, представляли

собой, как правило, или чётко очерченные мелкие кусочки, или единый образец с чёткими границами.

Образцы Коллапана обычно не имеют чётких границ, они рыхло расположены на поверхности пластика и частично плавают в среде.

Обозначения серий:

- Гидроксиапатит + клетки (серии с образцами гидроксиапатита и клеточной культурой);
- Коллапан + клетки (серии с образцами Коллапана (Д и О) и клеточной культурой);
- Контроль (серии с клеточной культурой без образцов).

В таблице 7.1 указаны материалы, использовавшиеся в каждом из четырёх экспериментов. Для проведения исследований клеточные культуры были проанализированы на вирусы герпеса, цитомегаловирус, вирус Эпштейна-Барр, микоплазму методом ПЦР (результаты отрицательны), также проведены анализы на гепатит В, С, ВИЧ, RW (результаты отрицательны). Культуры клеток 5-6 пассажа имели вид равномерного конфлюэнтного монослоя с правильным рисунком, клетки преимущественно веретеновидной формы с плотными ядрами и выраженными отростками. Характерная визуальная картина нативной культуры перед вводом в эксперимент представлена на рисунке 7.1.

N⁰	Культура	ГАП	Коллапан Д	Коллапан О
эксперимента	клеток			
1	153 XX	V	V	_
2	152 XX	V	V	_
3	154 XX	V	_	V
4	157 XX	V	_	V

Таблица 7.1. Условия экспериментов



Рисунок 7.1. Клеточная культура до эксперимента: увеличение ×40 (*a*), ×100 (*б*), ×200 (*в*)

На 6 лунок 24 луночного культурального планшета выкладывались пробы гидроксиапатита площадью примерно до 10% площади лунки, на 6 следующих лунок — равный объём Коллапана, 6 следующих лунок предназначены для контроля 1 (контроль — клетки), 2 лунки — контроль 2 (среда без клеток и без вещества), 2 лунки — контроль 3 (среда + гидроксиапатит), 2 лунки — контроль 4 (среда + Коллапан). Клетки высевались в лунки трёх 24 луночных культуральных планшетов по 20000 на квадратный сантиметр (на лунку) и на 9 матрацев площадью 25 см². В качестве культуральной среды использовалась среда ДМЕМ с добавлением антибиотиков, 2% глутамина и 10% телячьей эмбриональной сыворотки. На 3 матраца — 1/10 гидроксиапатита, на 3 матраца — 1/10 Коллапана, 3 матраца — контроль.

Для оценки отсроченного воздействия исследуемых веществ на клетки в культуре в процессе роста её состояние регистрировалось через 48, 72 и 96 часов. При этом отмечались визуальные характеристики культуры, состояние монослоя и самих клеток, из каждой лунки отбирались пробы для определения содержания фибронектина (таблица 7.2) и ИЛ-6 (таблица 7.3). Клетки в матрацах через 48, 72, 96 часов смывались с помощью трипсинизации, а далее подсчитывались концентрация и процент погибших клеток (таблица 7.4), оценивалась выраженность адгезии клеток к культуральному пластику (таблица 7.5).

Время наблюдения, ч →	48	72	96			
Серия↓						
	Эксперимент 1					
Гидроксиапатит + клетки	1,49	1,98	1,84			
Коллапан Д + клетки	0,80	1,21	1,35			
Контроль 1	1,56	1,66	1,84			
	Эксперимен	г 2				
Гидроксиапатит + клетки	1,00	1,11	1,54			
Коллапан Д + клетки	0,60	0,71	1,51			
Контроль 1	0,90	0,95	1,55			
Эксперимент 3						
Гидроксиапатит + клетки	0,45	0,69	1,07			
Коллапан О + клетки	0,44	0,65	0,73			
Контроль 1	0,48	0,73	0,87			
Эксперимент 4						
Гидроксиапатит + клетки	0,50	0,79	1,11			
Коллапан О + клетки	0,40	0,76	0,76			
Контроль 1	0,59	0,96	1,27			

Таблица 7.2. Содержание фибронектина в среде (в мкг/мл)*

*Содержание фибронектина в контрольных лунках (без клеток):

Контроль 2 (среда без клеток, без образцов) – 0

Контроль 3 (среда + гидроксиапатит) – 0

Контроль 4 (среда + Коллапан) – 0

Время наблюдения, ч \rightarrow	48	72	96			
Серия ↓	-0	12	20			
	Эксперимент 1					
Гидроксиапатит + клетки	76,0	89,3	102,8			
Коллапан Д + клетки	121,5	124,5	109,3			
Контроль 1	70,5	106,7	116,4			
	Эксперимен	т 2				
Гидроксиапатит + клетки	94,1	166,2	85,9			
Коллапан Д + клетки	81,2	83,3	61,5			
Контроль 1	89,9	133,0	44,3			
Эксперимент 3						
Гидроксиапатит + клетки	39,0	33,0	37,0			
Коллапан О + клетки	33,0	30,0	32,0			
Контроль 1	37,0	28,0	39,0			
Эксперимент 4						
Гидроксиапатит + клетки	28,8	16,3	21,3			
Коллапан О + клетки	39,3	22,1	28,2			
Контроль 1	19,3	17,9	18,5			

Таблица 7.3. Содержание ИЛ-6 в среде (в пг/мл)*

*Содержание ИЛ-6 в контрольных лунках (без клеток):

Контроль 2 (среда без клеток, без образцов) – 0

Контроль 3 (среда + гидроксиапатит) – 0

Контроль 4 (среда + Коллапан) – 0

Время	48	72	96		
наолюдения, ч →	0/	0/	0/		
Серия↓	% мертвых	% мертвых	% мертвых		
	клеток	клеток	клеток		
	Экспер	имент 1			
Гидроксиапатит +	1	r	1		
клетки	1	Ζ.	+		
Коллапан Д +	(7	0		
клетки	6	/	8		
Контроль	1	2	5		
	Экспер	имент 2			
Гидроксиапатит +		1	1		
клетки	0	1	1		
Коллапан Л +					
клетки	3	4	6		
Контроль	0	0	1		
			1		
Эксперимент 3					
тидроксианатит +	1	1	1		
клетки					
Коллапан О +	7	4	6		
клетки	•				
Контроль	0	0	1		
Эксперимент 4					
Гидроксиапатит +	1	1	2		
клетки	1	I	Z		
Коллапан О +	2	4	~		
клетки	3	4	5		
Контроль	0	0	1		

Таблица 7.4. Динамика изменения численности клеток в ходе экспериментов

Время наблюдения, ч \rightarrow	48	72	96		
Серия ↓	10	12	20		
	Эксперимен	т 1			
Гидроксиапатит + клетки	++++	++++	++++		
Коллапан Д + клетки	++	++	++		
Контроль 1	++++	++++	++++		
Эксперимент 2					
Гидроксиапатит + клетки	++++	++++	++++		
Коллапан Д + клетки	++	++	++		
Контроль 1	++++	++++	++++		
Эксперимент 3					
Гидроксиапатит + клетки	++++	++++	++++		
Коллапан О + клетки	++++	++++	++++		
Контроль 1	++++	++++	++++		
Эксперимент 4					
Гидроксиапатит + клетки	++++	++++	++++		
Коллапан О + клетки	++++	++++	++++		
Контроль 1	++++	++++	++++		

Таблица 7.5. Адгезия клеток к поверхности*

*Оценка выраженности адгезии клеток к поверхности:

++++ клетки полностью прикрепились к поверхности, в среде клеток нет

- +++ большая часть клеток прикрепилась, но есть клетки в среде
- --++ примерно половина клеток прикрепилась, много клеток в среде

— — — + большая часть клеток в среде, но есть прикрепившиеся клетки

---- клетки не прикрепились к поверхности, все клетки в среде

Через 48 часов во всех лунках серии Гидроксиапатит + клетки можно видеть равномерный монослой клеток, формирующий характерный рисунок в виде завитков (рисунок 7.2). Клетки веретеновидной формы. Вокруг образцов гидроксиапатита зон гибели клеток нет. Образцы гидроксиапатита расположены компактно в виде единого целого или в виде мелких четко очерченных кусочков. В

лунках, где кусочки гидроксиапатита открепились друг от друга, виден рост клеток внутри его ореола. Вокруг мелких частиц гидроксиапатита отмечается активный рост концентрации клеток. Плавающих клеток в среде практически нет.



Контроль 1





Гидроксиапатит + клетки Эксперимент 2



Коллапан Д + клетки



Контроль 1



Гидроксиапатит + клетки Эксперимент 3



Коллапан Д + клетки



Контроль 1

Контроль 1



Гидроксиапатит + клетки Эксперимент 4



Гидроксиапатит + клетки



Коллапан О + клетки



Коллапан О + клетки

Рисунок 7.2. Результаты экспериментов через 48 часов

В лунках серии Коллапан Д + клетки на фоне равномерного монослоя, образованного веретеновидными клетками, отчётливо просматривается большое количество округлых клеток, плавающих в среде, а на поверхности монослоя видны «ошарившиеся» клетки, прикреплённые к ней. Образцы Коллапана Д представляют собой достаточно рыхлые образования, хаотично расположенные по поверхности лунок, часть из них плавает в среде. Вокруг кусочков Коллапана Д можно видеть выраженные зоны разрежения с полным отсутствием клеток. Однако встречаются Коллапана Д, единичные мелкие кусочки вокруг которых И клетки концентрируются.

Во всех лунках серии Коллапан O + клетки последние формируют монослой, образующий правильный рисунок в виде завитков. Клетки веретеновидные с выраженными отростками, ядра плотные, контуры клеток чёткие. «Ошарившихся» и плавающих в среде клеток не отмечено. Вокруг кусочков Коллапана O или на местах его первоначальной фиксации видны небольшие зоны разрежения с полным отсутствием клеток. Однако встречаются единичные мелкие кусочки Коллапана O, вокруг которых клетки концентрируются. При большем увеличении видна деструкция клеток вблизи зон разрушения.

В лунках контрольной серии Контроль + клетки виден равномерный монослой с правильным рисунком, клетки веретеновидной формы с плотными ядрами и выраженными отростками. Плавающих и «ошарившихся» клеток в среде нет.

Через 72 часа (рисунок 7.3) в лунках серии Гидроксиапатит + клетки отчётливо виден густой монослой с правильным рисунком, клетки преимущественно веретеновидной формы, с плотными ядрами, отростки хорошо выражены. Зон гибели нет. Клетки в среде – единичные. Вокруг мелких кусочков гидроксиапатита отмечается явная концентрация клеток.

В разных лунках серии Коллапан Д + клетки картина несколько отличается: в первой лунке равномерный монослой, клетки правильной веретеновидной формы, с чёткими контурами, вокруг кусочков Коллапана Д отчётливые участки разрежения монослоя в виде «дырок», много плавающих клеток; во второй лунке больше участков разрежения - «дырок», клетки в виде своеобразной сеточки, много

Эксперимент 1



Контроль 1



Контроль 1



Гидроксиапатит + клетки

Гидроксиапатит + клетки Эксперимент 3



Коллапан Д + клетки



Коллапан Д + клетки



Контроль 1



Контроль 1



Гидроксиапатит + клетки Эксперимент 4



Гидроксиапатит + клетки



Коллапан О + клетки



Коллапан О + клетки

Рисунок 7.3. Результаты экспериментов через 72 часа

открепившихся клеток в среде и «ошарившихся» клеток на поверхности; в третьей лунке клетки не везде правильной формы, много многоотросчатых клеток, много клеток в среде, при большем увеличении видно набухание ядер, отростки широкие

и нечёткие; в лунках 4, 5, 6 монослой достаточно хорошо выражен, но много «дырок» и много открепившихся клеток.

Во всех лунках серии Коллапан О + клетки виден равномерный монослой, клетки правильной веретеновидной формы, с чёткими контурами, вокруг кусочков Коллапана О отчётливые участки разрежения монослоя в виде «дырок», плавающих и «ошарившихся» клеток не отмечено. Образцы Коллапана О рыхлые и легко распадаются на отдельные нечёткие фрагменты. Часть из них плавает в среде. По сравнению с первым сроком наблюдения (48 часов) в аналогичной серии зон гибели больше и размеры их значительнее. При большем увеличении можно отметить деструкцию клеток поблизости от зон разрушения в виде истончения цитоплазмы, отсутствия или укорочения отростков.

В контрольных лунках картина достаточно типична. Во всех лунках наблюдается конфлюэнтный равномерный монослой, клетки правильной веретеновидной формы с плотными ядрами и выраженными отростками. Плавающих и «ошарившихся» клеток нет.

Во всех лунках серии Гидроксиапатит + клетки через 96 часов (рисунок 7.4) можно увидеть густой конфлюэнтный монослой, клетки преимущественно веретеновидной формы, зон гибели нет, отчётливо определяется сгущение клеток вокруг мелких частиц гидроксиапатита, видны единичные плавающие клетки в среде.

В опытных лунках серии Коллапан Д + клетки картина достаточно однообразна. Отчётливо видны зоны разрушения, много клеток в среде, по периферии лунок неизменённый равномерный монослой с хорошо сохранившимися клетками.

В лунках серии Коллапан O + клетки картина несколько разнообразнее. В лунках 1 и 2 можно видеть типичный монослой, незначительное количество плавающих клеток, зон разрушения практически нет. В лунках с 3 по 6 – отчётливые зоны разрушения клеток, особенно около частиц Коллапана О. Образцы Коллапана О рыхлые, без чётких границ, беспорядочно распределённые по поверхности лунок и в среде. Наблюдалось незначительное количество клеток в среде. При большем увеличении отмечается деструкция клеток: форма их нарушена, контуры нечёткие, отростки расширены или истончены.

Эксперимент 1



Контроль 1



Гидроксиапатит + клетки Эксперимент 2



Коллапан Д + клетки



Контроль 1



Гидроксиапатит + клетки Эксперимент 3



Коллапан Д + клетки



Контроль 1



Гидроксиапатит + клетки



Контроль 1



Гидроксиапатит + клетки



Коллапан О + клетки



Коллапан О + клетки

Рисунок 7.4. Результаты экспериментов через 96 часов

Во всех лунках контрольной серии Контроль + клетки густой конфлюэнтный монослой, клетки преимущественно веретеновидной формы, с плотными ядрами,

выраженными тонкими отростками, единичные плавающие открепившиеся клетки в среде.

Таким образом, по представленным в таблицах 7.2-7.5 и рисунках 7.2-7.4 данным можно заключить, что разработанная экспериментальная комплексная методика изучения воздействия препаратов (гидроксиапатита, синтезированного методом осаждения из раствора (раздел 3.1.1.3 [303]), и гидроксиапатита торговой марки Коллапан) на функциональные характеристики клеток человека в системе *in vitro* является эффективной.

Использование этой методики позволило показать, что гидроксиапатит, синтезированный методом осаждения из раствора, не токсичен для культуры дермальных фибробластов человека в системе *in vitro*. Доказательством нейтральности образцов гидроксиапатита является отсутствие повреждения клеток в культуре на протяжении всех сроков наблюдения, их хорошая адгезия, отчётливая пролиферация клеток в культуре в присутствии образцов гидроксиапатита, накопление фибронектина в сериях с образцами этого вещества. Изменения уровня ИЛ-6 в сериях с гидроксиапатитом аналогичны во всех опытах изменениям в контрольных сериях.

применяющиеся в клинической Также установлено, практике что костнозамещающие препараты Коллапан (Коллапан Д и Коллапан О) обладают некоторой токсичностью по отношению к культуре дермальных фибробластов человека. Это токсическое воздействие у образцов Коллпана Д выражено значительнее, чем у Коллапана О. Клетки не погибают, а воздействие Коллапана проявляется в их повреждении, деструкции, нарушении адгезии (в сериях с образцами Коллапана Д), снижении пролиферативной активности и синтеза фибронектина по сравнению с контрольными сериями. Изменения уровня ИЛ-6 в сериях с Коллапаном во всех экспериментах отличаются от изменений в контрольных сериях, но динамика этого процесса в разных опытах различна, т.е. образцы Коллапана влияют на синтез ИЛ-6 в отличие от образцов гидроксиапатита. Данный факт, безусловно, можно объяснить наличием диоксидина в составе Коллапана Д. Однако то, что и Коллапан О также токсичен, указывает на негативное влияние на культуру клеток и самого основного вещества материала. Можно предположить, что характер изменения синтеза интерлейкина-6 клетками в культуре также определённым образом обусловлен особенностями исходного материала Коллапана. Данное наблюдение ставит под сомнение указанные на сайте производителя противопоказания («Коллапан не вызывает отторжения, нагноения, аллергических реакций»). Противопоказанием к применению является индивидуальная непереносимость антимикробного средства, входящего в состав материала [554]), что, очевидно, требует более детального исследования.

7.2 Материалы на основе гидроксиапатита

На сегодняшний день гидроксиапатит кальция Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ всё ещё рассматривается В качестве неорганической основы костнозамещающих материалов в виду априорного кристаллохимического подобия материалу нативной костной ткани несмотря на низкую резорбируемость [555,556]. Однако очевидным использования без каких-либо является невозможность его модификаций, улучшающих свойства (например, ранее обсуждавшихся вискеров [557]). В данном разделе рассмотрены возможности новых технологий получения керамики, расширяющие круг потенциального применения материала (раздел 7.2.1.1), а также использования дополнительных биоинертных компонентов (раздел 7.2.1.2). Кроме того, учитывая тот факт, что костная ткань представляет собой композитный материал, состоящий из органической и неорганической частей [558], проведены исследования в области создания химической основы такого материала из гидроксиапатита с хитозаном (раздел 7.2.2.1) и коллагеном (раздел 7.2.2.2) как наиболее перспективными органическими составляющими. Вопросам химической модификации гидроксиапатита посвящены разделы 7.3 -7.7.

7.2.1 Изготовление керамики на основе синтезированного гидроксиапатита 7.2.1.2 Получение керамики из гидроксиапатита методом искрового

плазменного спекания

Основной причиной использования метода искрового плазменного спекания (ЭИПС/SPS) для получения керамики из гидроксиапатита является возможность контроля многих параметров материала (размер зерна, трещиностойкость, плотность), подходящих для различных областей его применения (стоматология, хирургия и т.д.) [559]. Другая причина заключается в том, что метод ЭИПС – единственный, позволяющий получать прозрачную биосовместимую биокерамику для экспериментов с живыми клетками и визуального наблюдения за биологическими процессами [560].

В представленном исследовании [561] использовалась следующая схема режимов спекания гидроксиапатита. На первом этапе скорость нагрева составляла около 200 °C/мин, после достижения 600 °C она снижалась до 100 °C/мин (этап 2). На этапе 3 нагрев проводили до одной из 5 температур: 900, 950, 1000, 1050 и 1100°C. В конце процесса охлаждение проводилось со скоростью 100 °C/мин. В процессе спекания давление составляло 50 МПа. В эксперименте использовали гидроксиапатит, полученный растворным и твердофазным методом синтеза (рисунок 7.6).

Перед изготовлением керамических образцов синтезированные фазы были исследованы в диапазоне температур 25-1300 °С.

Высокотемпературное исследование обоих гидроксиапатитов показало, что их поведение при повышении температуры существенно отличается. Прежде всего, следует отметить, что они имеют разный характер температурных зависимостей параметров элементарной ячейки (таблица 1 Приложения 3). Кроме того, очевидно, что в случае осаждённого гидроксиапатита происходит некоторое изменение кристаллической структуры, что проявляется в виде скачка параметров элементарной ячейки. В случае гидроксиапатита, синтезированного твердофазным методом, параметры изменяются монотонно. Полученные данные были

подтверждены ДСК: для первого гидроксиапатита наблюдался эндотермический эффект при 719 °C, а для второго такого эффекта не обнаружено.



Рисунок 7.6. Рентгенограммы гидроксиапатита, полученного методами осаждения (*a*) и твердофазной реакцией (*б*). * – отражения кюветы, ¤ – отражения βтрикальций фосфата

Кроме того, гидроксиапатиты, полученные разными методами, имеют очень разные коэффициенты теплового расширения: осаждённый гидроксиапатит характеризуется бо́льшими значениями α_c и α_a по сравнению с полученным твердофазно. Параметр анизотропии (α_a/α_c) для этого соединения также 3). существенно отличается (таблица 1 Приложения У осаждённого гидроксиапатита характер расширения резко меняется от анизотропного к изотропному, в то время как у синтезированного твердофазно – меняется монотонно.

Наконец, на этапе получения керамики с использованием ЭИПС наблюдались неожиданные эффекты. В ходе процесса обнаружено нелинейное изменение величины усадки образцов (рисунок 7.7). Такой эффект имел место для обоих типов образцов в каждом из пяти режимов спекания.

С одной стороны, для осаждённого гидроксиапатита этот эффект подтверждает наличие некоторых изменений в кристаллической структуре. С другой стороны, аналогичный эффект наблюдался и в случае гидроксиапатита, полученного твердофазным методом.

Следует отметить, что существует множество примеров снижения симметрии элементарной ячейки апатитов, вызванных изменением температуры (раздел 4.1). Кроме того, хорошо известно, что различные изменения структуры гидроксиапатита связаны с упорядочением/разупорядочением ОН⁻-групп [562,563]. Такие переходы обычно имеют низкую энергию, поэтому в случае твердофазного синтеза гидроксиапатита мы не обнаружили влияния на кривую ДТА.



Рисунок 7.7. Типичный график спекания гидроксиапатита (осаждённый гидроксиапатит, температура изотермической выдержки 1000 °C)

Большинство керамических образцов, полученных методом ЭИПС, разрушились из-за механических напряжений, возникающих из-за разницы теплового расширения различных полиморфных модификаций гидроксиапатита. Предположительно такого эффекта можно избежать за счёт химической модификации гидроксиапатита биоактивными ионами с учётом их возможного вклада термические деформации основе ранее полученного В на экспериментального материала (Глава 5).

7.2.1.2 Получение керамики из гидроксиапатита и оксида циркония

Одним из способов улучшения механических свойств материалов на основе фосфатов кальция является их совместное использование с другими, как правило, неорганическими биоинертными веществами. В основном речь идёт об оксидах титана и циркония [564,565].

Оксид циркония сам по себе широко используется в качестве биосовместимого материала для создания остеозамещающих имплантов. Однако ранее описанные попытки получения биоактивных имплантов только из ZrO₂ не увенчались успехом: несмотря на высокие механические характеристики, эти материалы были признаны биоинертными [566–569].

В связи с вышесказанным, были получены материалы из оксида циркония как матрицы с высокими прочностными характеристиками и фосфатных апатитов – гидроксиапатита Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ и оксиапатита Ca₁₀(PO₄)₆O в качестве биоактивного компонента.

В исследовании [570] использовался гидроксиапатит, полученный осаждением (рисунок 7.8*a*). Оксиапатит синтезирован гидротермальным методом, что привело к появлению 10 масс.% примеси пирофосфата кальция Ca₂P₂O₇ (рисунок 7.8*b*) [571,572]. Коммерческий ZrO₂ представлял собой эквимолярную смесь двух полиморфных модификаций: моноклинной, соответствующей минералу бадделеит, и метастабильной тетрагональной (рисунок 7.8*b*) [573]. Спеканию подвергали чистый (ХЧ) оксид циркония, а также оксид циркония, содержащий 20 масс.% гидроксиапатита и 20 масс.% оксиапатита.



Рисунок 7.8. Порошковые рентгенограммы $a - Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; δ красный – $Ca_{10}(PO_4)_6O$, синий – $Ca_2P_2O_7$; ϵ красный – ZrO_2 (монокл), синий – ZrO_2 (тетр)

На рисунке 7.9 приведены кривые зависимости относительной плотности образцов рассматриваемых составов от температуры. Как видно, введение второго компонента в оксид циркония не приводит к существенному изменению предельной плотности спечённых образцов, однако это значение достигается при более высокой температуре.

В связи с тем, что размер частиц оксиапатита больше (рисунок 7.10), чем гидроксиапатита, плотность керамики на основе оксида циркония и оксиапатита больше, чем в случае гидроксиапатита (таблицу 7.6).



Рисунок 7.9. График температурной зависимости относительной плотности образцов при спекании керамики



Рисунок 7.10. АСМ изображения гидроксиапатита (а) и оксиапатита (б)

Габлица 7.6. Со	ставы тестовых	систем и	режимы их	спекания
------------------------	----------------	----------	-----------	----------

	ZrO ₂	ZrO ₂	
Состав системы	+ 20 масс.%	+ 20 масс.%	ZrO ₂
	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	$Ca_{10}(PO_4)_6O$	
Тспекания, °С	1150		
Рспекания, МПа	70		
Скорость нагрева,	100 (в интервале 25-600 °С)		
°С/мин	50 (в интервале 600-1150 °С)		
ρ, г/см ³	5,58	5,62	6,02
ρ/ρ _{теор} , %			
$(\rho_{reop} (ZrO_2) = 6,02$	92,74	93,44	100,00
г/см ³)			

Изучение микроструктуры образцов показало, что добавление апатитов приводит к появлению системы неразветвлённых пор со средним сечением 1×5 мкм, в отличие от керамики из оксида циркония (рисунок 7.11). Этот показатель находится на нижней границе оптимальных размеров пор, необходимых для проникновения клеток в керамический имплант. При этом равномерное распределение гидроксиапатита в толще циркония способно индуцировать

прорастание нативной костной ткани в имплант, тем самым увеличивая прочность материала, не приводя к его полной инкапсуляции.

В таблице 7.7 представлены результаты исследований механических свойств керамики (твёрдость по Виккерсу и трещиностойкость) в сравнении с соответствующими показателями наиболее распространённых материалов для изготовления биоимплантов [574].



Рисунок 7.11. АСМ изображения поверхности керамик ZrO₂/Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (*a*), ZrO₂/Ca₁₀(PO₄)₆O (*б*) и ZrO₂ (*в*)

Таблица 7.7. Прочностные характеристики полученной керамики в сравнении с другими биоматериалами

	Твёрдость по	Трещиностойкость,
	Виккерсу, ГПа	МПа•м ^{1/2}
ZrO ₂ + 20 масс.%	11.0(1)	2 9(1)
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	11,0(1)	2,9(1)
ZrO ₂ + 20 масс.% Са ₁₀ (PO ₄) ₆ О	11,4(1)	3,2(1)
ZrO ₂	11,3(1)	3,6(1)
Bioglass 45S5	0,458	-
Glassceramics Cerabone	0,68	2,00
Glassceramics Biovert	0,50	0,5-1,0
Гидроксиапатит (>99,2%)	0,60	1,0

Как видно, использование композита гидроксиапатит (оксиапатит)/оксид циркония позволяет получить материал с существенно более высокими значениями твёрдости и трещиностойкости.

Повышение эксплуатационных характеристик биоматериалов, в частности гидроксиапатита, может быть достигнуто путём введения 10-30% металлических волокон, однако это в долгосрочной перспективе нежелательно, так как может привести к отторжению материала. В этом случае и используется биосовместимый оксид циркония.

Получение композитов на основе апатитов и оксида циркония, таким образом, решает ряд вопросов современного биоматериаловедения. Во-первых, в состав керамики входит как биологически инертный компонент (оксид циркония), так и биологически активный (соединения со структурой апатита), что обеспечивает процессы остеогенеза. Во-вторых, использование оксида циркония в качестве своеобразной матрицы в сочетании с быстрым методом спекания керамики (ЭИПС), позволяет решить проблему низких эксплуатационных свойств материалов на основе гидроксиапатита. Кроме того, такой подход позволяет получить в материале систему пор, необходимую для проникновения клеток в имплант.

7.2.2 Изучение органо-неорганических материалов на основе синтезированного гидроксиапатита

В последние два десятилетия получение гибридных материалов на основе полисахаридов, коллагена или синтетических полимеров, в частности полиэфиров, стало предметом интенсивных исследований и нашло своё применение в биомедицине: заживлении ран, регенерации тканей, остеосинтезе, доставке лекарств и разработке биосенсоров [575].

Использование таких гибридных материалов перспективно для создания скаффолдов для тканевой инженерии. Скаффолды – это трёхмерные пористые или волокнистые матрицы, обеспечивающие механический каркас для клеток. Они должны обладать адгезивной поверхностью, способствующей пролиферации и дифференцировке клеток, биосовместимостью, отсутствием токсичности и иммунологического отторжения [576].

В качестве органических соединений для получения синтетических скаффолдов обычно используют биорезорбируемые полимеры и полисахариды, в частности – хитозан [577–583]. Неорганическая часть материала представлена гидроксиапатитом, трикальций фосфатом, биоактивным стеклом различных составов [584]. Изучению взаимного влияния наноразмерного гидроксиапатита и хитозана посвящён раздел 7.2.2.1.

Кроме того, интерес вызывает потенциальная возможность запуска процесса синтеза костнозамещающего органо-неорганического композита с архитектурой, близкой к нативной ткани, *in vitro* [585–588]. Наибольшим соответствием требованиям, предъявляемым к таким материалам (химическим, механическим, геометрическим), обладает деминерализованный костный матрикс. При этом возможны два пути «сборки» такого материала: осаждение на коллагеновом матриксе аморфного фосфата кальция для последующей резорбции с образованием нативного гидроксиапатита *in vivo* и получение коллаген-гидроксиапатитного материала сразу непосредственно в лаборатории (раздел 7.2.2.2).

7.2.2.1 Исследование взаимного влияния гидроксиапатита и хитозана при синтезе гибридных материалов

Хитозан – представитель класса природных полисахаридов – широко используется в качестве скаффолдов для тканевой инженерии [589]. Хитозан биосовместим, гипоаллергенен, обладает антимикробными свойствами в отношении некоторых бактерий и грибков и, в отличие от синтетических материалов, растворим при pH < 5,5. Наличие катионных боковых групп для присоединения к другим молекулам позволяет соединять хитозан с различными биологически активными веществами [576].

Однако использование хитозана в производстве медицинских изделий требует модификации, связанной с хрупкостью полимера и неспособностью

245

обеспечить эластичность каркасов, что может быть решено путём сочетания хитозана с синтетическими полимерами [590].

Чистый гидроксиапатит практически не используется для изготовления скаффолдов из-за его плохих механических свойств и отсутствия пористой структуры, скорости биодеградации и низкой сыпучести. В настоящее время гидроксиапатит широко применяется в тканевой инженерии в качестве дополнительного материала для повышения остеокондуктивных/остеоиндуктивных свойств скаффолдов [590].

Исходя из вышесказанного, представляется перспективным получение пористых композиционных материалов биомедицинского назначения, в том числе имплантов на основе хитозана, модифицированного гидроксиапатитом, для достижения необходимого комплекса свойств (высокие прочностные характеристики композитов, остеокондуктивная/остеоиндуктивная биосовместимость), обеспечивающих регенерацию костной ткани при лечении костных дефектов [591].

Для получения плёнок гидроксиапатит синтезировали растворным методом, описанным в разделе 3.1.1.3. Полученную суспензию наночастиц ГАП добавляли к раствору хитозана (3 масс.% в 1,2 % растворе CH₃COOH) при энергичном перемешивании. Содержание гидроксиапатита варьировали от 1 до 40 масс.%. Плёнки получали путём литья соответствующего раствора полимера на стеклянную подложку.

Для изготовления пористых материалов к полученным по описанному выше алгоритму смесям, добавляли карбонат аммония (0,5 масс.% по отношению к хитозану). Данная серия плёнок готовилась путём литья соответствующего раствора полимера на тефлоновую подложку с выдерживанием течение 2 часов при T = 70 °C.

В результате физико-химического исследования полученных материалов были обнаружены следующие эффекты. Во-первых, добавление гидроксиапатита снижает кристалличность хитозана и приводит к его аморфизации, что следует из уменьшению интенсивности его дифракционных пиков (рисунок 7.12). Во-вторых,

246

добавление гидроксиапатита снижает температуру размягчения и разложения хитозана (рисунок 7.13). Кроме того, никакого химического взаимодействия между органической и неорганической частями композита не наблюдалось.



Рисунок 7.12. Рентгенограммы композитов хитозан/гидроксиапатит (содержание гидроксиапатита 0 масс.% (1), 5 масс.% (2), 10 масс.% (3), 15 масс.% (4), 20 масс.% (5), 30 масс.% (6) и 40 масс.% (7))

Что касается механических свойств полученных плёнок, то добавление от 1 до 5 масс.% гидроксиапатита к раствору хитозана позволило незначительно увеличить напряжение при разрыве плёнки до 38,5 МПа, при этом величина деформации практически не изменилась по сравнению с исходным полисахаридом. При дальнейшем увеличении содержания гидроксиапатита в смеси уровень физико-механических характеристик плёнок значительно снижался (таблица 7.8).



Рисунок 7.13. Кривые ДТА композитов хитозан/гидроксиапатит (содержание гидроксиапатита 0 масс.% (1), 5 масс.% (2), 10 масс.% (3), 15 масс.% (4), 20 масс.% (5), 30 масс.% (6) и 40 масс.% (7)). Выделенная область соответствует размягчению/деградации хитозана и его композитов

Таблица 7.8. Прочность на разрыв и деформация плёнок на основе хитозана, модифицированного гидроксиапатитом

Номер	Состав	σ, МПа	ε, %
1	хитозан	$24,0\pm 0,2$	1,9
2	хитозан + 1 масс.% Са ₁₀ (РО ₄) ₆ (ОН) ₂	$35,7\pm0,3$	2,1
3	хитозан + 3 масс.% Са ₁₀ (РО ₄) ₆ (ОН) ₂	$36,6\pm0,3$	2,2
4	хитозан + 5 масс.% Са ₁₀ (РО ₄) ₆ (ОН) ₂	$38,5\pm0,3$	2,0
5	хитозан + 7 масс.% Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	$29,8\pm 0,2$	2,1
6	хитозан + 10 масс.% Са ₁₀ (РО ₄) ₆ (ОН) ₂	$19,5\pm 0,2$	2,0
7	хитозан + 15 масс.% Са ₁₀ (РО ₄) ₆ (ОН) ₂	$17,2\pm0,2$	1,8
8	хитозан + 20 масс.% Са ₁₀ (РО ₄) ₆ (ОН) ₂	$15,4\pm0,1$	1,8
9	хитозан + 40 масс.% Са ₁₀ (РО ₄) ₆ (ОН) ₂	$12,1\pm0,1$	1,6

Следует отметить, что полученные результаты свидетельствуют о более высокой прочности синтезированных материалов по сравнению с аналогичными

материалами, модифицированных поли-3-гидроксибутиратом-со-3гидроксивалератом [21]. Это можно объяснить образованием водородной связи ОН⁻-групп хитозана с поверхностными гидроксильными группами наночастиц гидроксиапатита. С другой стороны, в работе [592] было показано, что эквимассовая смесь хитозана и ГАП имеет растяжение около 27,7 МПа, но это, возможно, связано с разницей в размерах: в указанной работе средний размер частиц гидроксиапатита составляет около 3-5 мкм, тогда как в представленном исследовании – не более 50 нм.

Таким образом, полученные материалы могут быть использованы для разработки скаффолдов для тканевой инженерии.

7.2.2.2 Исследование процесса осаждения гидроксиапатита на рыбном коллагене *in vitro*

Коллаген представляет собой фибриллярный белок, который обеспечивает прочность и гибкость кости. В экспериментах по получению медицинских материалов обычно используют коллаген, полученный из дермы (соединительнотканная часть кожи у позвоночных животных и человека, расположенная под эпидермисом) свиней, сухожилий крупного рогатого скота и хвостов крыс. Однако в последние годы всё большее внимание уделяется рыбному коллагену: он гипоаллергенен, так как на 96 % идентичен человеческому белку, обладает трансдермальными свойствами, то есть способен проникать через эпидермальный барьер во внутренние слои кожи [593,594].

Кроме того, дальнейший рост интереса к рыбному коллагену обусловлен тем, что значительная часть крупного рогатого скота подвержена различным инфекционным заболеваниям, в частности, губчатой энцефалопатии [595,596].

Извлечение и использование рыбного коллагена решает ещё одну важную отраслевую задачу – сокращение отходов рыбного производства, включающих, помимо прочего, большое количество белоксодержащих частей (костей, чешуи, внутренних органов), которые составляют от 30 до 70 % сырья. Отсутствие рационального использования отходов приводит, с одной стороны, к потере

чрезвычайно важного белкового продукта, а с другой – к загрязнению окружающей среды и нарушению международной «Конвенции о предотвращении загрязнения моря сбросами отходов и других материалов» [597].

Комплекс указанных предпосылок делает исследование композитов на основе коллагеновых фибрилл, минерализованных гидроксиапатитом крайне актуальной задачей [598].

Для получения суспензии рыбного коллагена использовали отходы рыбного производства – шкуры лосося атлантического Salmo salar. На первом этапе шкуры очищали от чешуи, мышечной ткани и жира, измельчали электрическим диспергатором с диаметром пор 3,5 мм. Коллагенсодержащее сырьё три раза промывали водопроводной водой в течение 30-50 мин, что обеспечивало растворение минеральных солей исходного материала. После этого сырьё заливали 3 % раствором ортофосфорной кислоты при жидкостном коэффициенте 5, оставляли на 15-18 ч (время, в течение которого большая часть коллагена из исходного материала растворяется) и, периодически помешивая, отфильтровывали через два слоя капроновой ткани (размер пор 0,45 мкм). В результате была получена коллагеновая дисперсия с содержанием коллагена 6-8 % и молекулярной массой 300-350 кДа, которую можно хранить в течение нескольких месяцев в холодильнике при температуре 2-8 °C. Выход коллагена составлял 40-70 % относительно массы обезвоженного сырья [599].

Минерализация органической части будущего композита представляла собой «сборку» нанокристаллов ГАП непосредственно на поверхности фибрилл коллагена. Процесс проводили следующим образом: 0,15 М раствор нитрата кальция в бидистиллированной воде смешивали с дисперсией коллагена в ортофосфорной кислоте (концентрация кислоты 1,47 М) для достижения значения Са/P = 1,67, соответствующего стехиометрическому составу.

Поскольку фибриллогенез коллагена происходит при температуре тела человека (37-40 °C), а ГАП начинает формироваться при значении кислотности среды выше pH > 5, данные условия были воспроизведены в текущем эксперименте с помощью термостатирования и добавления 1 М раствора NaOH. Полученную

смесь выдерживали при 37 °С в течение 1 ч, затем центрифугировали и высушивали без дополнительного термического воздействия.

В результате проведения процесса по описанной выше методике были получены образцы биокомпозитных материалов – минерализованных фибрилл коллагена. В синтезированном композитном материале, как следует из анализа дифракционных картин (рисунок 7.14), основным неорганическим компонентом является ГАП, а наличие сопутствующих или примесных фаз не было выявлено.



Рисунок 7.14. Порошковая рентгенограмма биокомпозита на основе коллагена и гидроксиапатита (синий) и материала природного происхождения (чёрный)

Другим подходом для определения фазового состава материалов была ИК спектроскопия. ИК-спектроскопические исследования подтвердили сходство функционального состава полученного композитного материала и материала импланта природного происхождения (рисунок 7.15).

Для исследуемых материалов в ИК спектрах наблюдались типичные амидные полосы, характерные для коллагена. Полоса при 1650 см⁻¹, соответствующая амиду I, обусловлена валентными колебаниями связи C=O

карбонильных групп, являющаяся чувствительным маркером вторичной структуры пептида. Деформационные колебания связи N-H при 1547 см⁻¹ соответствуют амиду II. Обнаруженные полосы поглощения характеризуют колебания пептидной связи белка и подтверждают коллагеновую природу изучаемых образцов [600]. Полосы поглощения при 2930, 2852, 1740 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям метиленовых (-CH₂-), метильных (-CH₃) и ацетильных (-C=O) групп соответственно. Полоса поглощения при 675 см⁻¹ соответствует колебаниям амидных групп в белке. Колебания связи C-N в пирролидиновом кольце пролина и гидроксипролина обнаружены при 1443 см⁻¹ [601].



Рисунок 7.15. ИК спектр материала природного происхождения (чёрный) и биокомпозита на основе коллагена и гидроксиапатита (синий)

Кроме этого, в дополнение к полосам, характерным для коллагена, в спектрах также наблюдаются полосы, типичные для ГАП. Полосы поглощения при 1030 (v_3), 561 (v_4) и 606 (v_4) см⁻¹ соответствуют валентным асимметричным колебаниям групп PO₄³⁻. Широкая полоса при 3505 см⁻¹ относится к колебаниям гидроксильных групп.
Также в спектрах композита и импланта природного происхождения были обнаружены полосы поглощения карбонатных групп (v_2 C-O) при 873 см⁻¹ и (v_3 C-O) при 1550 см⁻¹, подтверждающие образование карбонатзамещённого гидроксиапатита. Согласно литературным данным, карбонат-ионы частично замещают фосфат-ионы, т.е. образуются карбонатгидроксиапатиты типа Б [602–604].

Слабая полоса при 750 см⁻¹ относится к колебаниям связи Са-О [605]. Наличие данной полосы в спектре композитного материала свидетельствует о том, что между ионами кальция Ca²⁺ ГАП и ионами карбонильных групп аминокислот в коллагене образуется химическая связь. Этот факт подтверждает наличие химического взаимодействия между двумя фазами с образованием органонеорганического композиционного материала, что играет важную роль в улучшении его механических свойств [606].

Результаты СНN-анализа показали общее количество органического компонента на уровне 20 масс.% в материале импланта природного происхождения и около 10 масс.% в полученном композите. Общий элементный состав исследуемых образцов был установлен с использованием электронно-зондового микроанализа. Молярное отношение кальция к фосфору составило 1,58 для композитного материала, что меньше соответствующей величины для стехиометрического апатита 1,67.

При образовании нестехиометрических кристаллов может потребоваться более длительное время для встраивания ионов кальция в кристаллическую решётку апатита для достижения стехиометрического состава. Этот факт объясняет дефицит кальция в полученных композитных материалах. То есть полученный ГАП представляет собой дефектный гидроксиапатит с размером кристаллов около 3 мкм. Это обуславливает более низкую кристалличность и более высокую растворимость по сравнению со стехиометричным гидроксиапатитом и делает его аналогичным гидроксиапатиту нативной кости [607]. Следует также отметить, что коллагеновые фибриллы выступают в роли каркаса для осаждения кристаллов ГАП. Образование коллагеновых фибрилл и их дисперсия будут определять гомогенность композитного материала. Когда раствор коллагена в ортофосфорной кислоте контактирует с Са-содержащим раствором, образование коллагеновых фибрилл происходит в результате локального увеличения значения pH на дне реакционного сосуда. Одновременно осаждаются кристаллы ГАП на поверхности коллагеновых волокон с образованием наногранул. В случае проведения синтеза при перемешивании локальная концентрация, размер и форма гранулята могут варьироваться.

В живых организмах костная ткань образуется при выходе минеральных компонентов и коллагена в межклеточное пространство [608]. При этом в местах разрыва фибрилл коллагена, которые формируют волокна ткани, возникают точки роста кристаллов ГАП.

Такие разрывы, как, соответственно, и точки роста ГАП, встречаются периодически и обуславливают кристаллические домены, повторяющиеся на протяжении всего волокна (рисунок 7.16). Подобные минерализованные коллагеновые волокна сами формируют различные ткани, в том числе костную и другие соединительные ткани.

Таким образом, композитные материалы на основе коллагена И гидроксиапатита были получены с использованием метода совместного осаждения *in vitro*. Этот метод позволяет объединить процесс образования коллагеновых фибрилл и ГАП в одностадийном процессе, где обе реакции протекают одновременно. Коллагеновые фибриллы выступают здесь в качестве каркаса для осаждения гидроксиапатита. Описанный способ может приводить к образованию гомогенного костно-имитирующего коллаген-гидроксиапатитного композита. Однако точное управление такими параметрами как гомогенность и дефектность гидроксиапатита на поверхности коллагеновых фибрилл остаётся актуальной задачей, заслуживающей дальнейшего изучения.



Рисунок 7.16. Фибриллы коллагена, частично минерализованные микрокристаллами гидроксиапатита

7.3 Исследование цитотоксичности Ca10(P0,9Mn0,1O4)6O и Ca10(P0,8Cr0,2O4)6O

Как отмечено ранее, $Ca_{10}(P_{0,9}Mn_{0,1}O_4)_6O$ («Mn») и $Ca_{10}(P_{0,8}Cr_{0,2}O_4)_6O$ («Cr») могут рассматриваться в качестве потенциальных биосовместимых пигментов для эстетической медицины и окрашивания костных цементов. В связи с этим был проведён стандартный МТТ-тест на определение их цитотоксичности по отношению к клеткам человека [384].

Образцы в виде порошков синего цвета (m = 1,0 г) были разделены на две порции по 0,5 г. Каждая порция залита 6 мл среды ДМЕМ/F12, в составе которой содержится индикатор кислотно-щелочного равновесия (pH = 7,2-7,4). Пробирки с образцами помещались в CO₂ инкубатор при t = 37 °C, содержании CO₂ – 5% и абсолютной влажности. Первую часть каждого образца выдерживали 24 часа, вторую часть каждого образца – 7 суток для получения экстракта.

Уже через 24 часа было зафиксировано изменение цвета среды, свидетельствовавшее об изменении уровня pH под воздействием образцов (рисунок 7.17). Образец «Мп» вызывает защелачивание среды, а образец «Cr» – очень незначительное закисление среды.



Рисунок 7.17. Образцы Ca₁₀(P_{0,9}Mn_{0,1}O₄)₆O (Mn) и Ca₁₀(P_{0,8}Cr_{0,2}O₄)₆O (Cr) в растворе ростовой среды (ДМЕМ/F12) с индикатором

Результаты исследования цитотоксичности Мп-апатита показали, что экстракты как в разведении 1:1 (ОИР = 99 % – 1 сутки экстракции), так и в разведении 1:8 (ОИР = 137 %) демонстрируют отсутствие цитотоксичности (ранг 1) по отношению к фибробластам (рисунки 7.18, 7.19 и таблица 1 Приложения 5). Экстракты образцов без разведения обладают выраженной токсичностью в течение 1 суток экстракции.



Рисунок 7.18. Результаты МТТ-теста для Мп-апатита



Рисунок 7.19. Фибробласты человека до (слева) и после (справа) взаимодействия с порошком Mn-апатита

Экстракты Сг-апатита сохраняют выраженную цитотоксичность при всех разведениях и при обоих сроках экстракции (рисунки 7.20, 7.21 и таблица 1 Приложения 5). При разведении 1:1 ОИР = 19 % (1 сутки экстракции), при разведении 1:8 ОИР = 21 %. Эти результаты демонстрируют, что Cr^{5+} наряду с Cr^{6+} токсичен и может быть причиной возникновения контактного дерматита, реакции гиперчувствительности и более тяжёлых последствий.



Рисунок 7.20. Результаты МТТ-теста для Cr-апатита



Рисунок 7.21. Фибробласты человека до (слева) и после (справа) взаимодействия с порошком Cr-апатита

Таким образом, только Mn-апатит оказался нетоксичным, а, значит, пригодным для дальнейших исследований. Этот пигмент был протестирован при нанесении на так называемую «тренировочную кожу» для татуировок (материал на основе ПВХ) с помощью круглых (round) и плоских (flat) игл (рисунок 7.22).

Основной проблемой при практическом использовании вещества оказалась сильная неоднородность размера частиц, что привело к необходимости многократного прохода по линии. Однако в качестве грейвош (greywash) пигмента оттеночного типа его можно считать перспективным.



Рисунок 7.22. Результат нанесения Ca₁₀(P_{0,9}Mn_{0,1}O₄)₆O на ПВХ материал с помощью татуировочных игл

7.4 Исследование биологической реакции клеток на Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂

Са₈Ві₂(PO₄)₆O₂ можно назвать родоначальником ряда фаз, содержащих висмут и сохраняющих принадлежность к структурному типу апатита. Химическая модификация гидроксиапатита растворным методом является менее контролируемой из-за необходимости проведения процесса в растворе и, как следствие, гидролиза солей висмута.

Для исследования биологической реакции клеток человека на воздействие $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ на модели *in vitro* был использован метод прямого контакта, так как материал предполагается для использования в непосредственном длительном контакте с кровью и тканями. Кроме того, данный метод позволяет качественно оценить дальнейшие перспективы изучения биосовместимости висмут-апатитов [459,609].

В качестве тестовой клеточной культуры были использованы мезенхимальные стромальные клетки (МСК) человека. МСК получены в лаборатории биотехнологий ФГБУ «ПФМИЦ» Минздрава России. Источником МСК были биоптаты жировой ткани здоровых добровольцев, взятые при пластических операциях. Каждый доброволец предоставил добровольное информированное согласие на участие в исследовании. Протокол исследования утверждён локальным этическим комитетом ФГБУ «ПФМИЦ» Минздрава России. Клетки выделялись с помощью тепловой ферментативной обработки коллагеназой 1 типа (Sigma) в течение часа при 37 °С и культивировались в полной ростовой среде при стандартных условиях (абсолютная влажность, 37 °C, 5 % CO₂). Полная ростовая среда имела следующий состав: среда а – MEM, 20 % телячьей (TЭC), антибиотики эмбриональной сыворотки глутамин, пенициллин/ стрептомицин. Были использованы среды и реактивы фирмы «Gibco», пластик фирмы «Costar». По достижении субконфлюэнтного монослоя (60 – 70 %) культуру пересевали. Смену среды проводили каждые 2-3 дня. Для экспериментов использовали культуры третьего пассажа.

Перед вводом в эксперимент фиксировали морфологию клеток, их жизнеспособность с использованием витального красителя трипанового синего и концентрацию клеток в гемоцитометре.

Стерильность культуры определяли стандартными культуральными методами, микоплазмы и вирусы – методом ПЦР. Для характеристики иммунофенотипа клеток культуры использовали панель моноклональных антител: CD 90 FITC, CD 44 FITC, CD 105 PE, CD 73 PE, CD 45 PC5, CD 14 PC5, HLA-DR PC7, CD 34 PC7 с соответствующими изотипическими контролями (Bacman Coulter, CША) на проточном цитофлюориметре BD FACS CANTO II (Becton Dickinson, CША).

Клетки культуры имели характерную фибробластоподобную морфологию, с типичной веретеновидной формой, были чётко очерчены, с выраженными отростками, плотными ядрами. Жизнеспособность клеток перед посевом на образец составляла 98-99 %, иммунофенотип клеток был характерен для МСК:

СD90+, CD105+, CD 73+, CD 44+, CD 45-, CD 14-, HLA DR-, CD 34- [267]. Концентрация клеток перед посевом на образцы составляла 2·10⁵. Культура была стерильна, микоплазмами и вирусами не контаминирована.

Чтобы оценить жизнеспособность клеток не только на поверхности вещества, но и внутри материала будущего импланта, были получены керамические образцы $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$. Для этого порошок апатита смешивали с карбонатом аммония. Экспериментально было установлено, что оптимальное содержание (NH₄)₂CO₃ составляет 40 масс.%. Более высокое содержание карбоната аммония приводит к разрушению керамики в процессе спекания, меньшее – не позволяет получить керамику с необходимой для проникновения клеток пористостью. Смесь апатита и карбоната аммония прессовали под давлением 5 атм с помощью гидравлического пресса и прокаливали со скоростью 1 град/мин до 600 °C. Характеристики полученных керамических таблеток приведены в таблице 7.9 и рисунке 7.23.

Номер образца	V, м ³ ·10 ⁹	рэксперимент,	Пористость, %*						
		кг·м ⁻³ ·10 ⁻³							
до прокаливания									
1	165,9(2)	1,9016	54,5						
2	165,9(2)	1,9191	54,0						
3	165,9(2)	1,9185	54,0						
4	165,9(2)	1,9299	53,8						
5	165,9(2)	1,9082	54,3						
	после прокаливания								
1	155,2(2)	1,2017	71,2						
2	155,2(2)	1,2462	70,1						
3	155,2(2)	1,2505	70,0						
4	155,2(2)	1,2540	70,0						
5	155,2(2)	1,2222	70,7						
Пористость = $\left(1 - \frac{\rho_{\text{эксперимент}}}{1 - \frac{\rho_{\text{эксперимент}}}{1 - \frac{1}{2}}}\right) \cdot 100\%$, где $\rho_{\text{эксперимент}} = \frac{4m}{12}$, $\rho_{\text{XRD}} = \frac{4m}{12}$									

Таблица 7.9. Характеризация таблетированных образцов $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ ($\rho_{XRD} = 4,1748 \cdot 10^3 \text{ кг·м}^{-3}$)

пористость – $(1 - \frac{\rho_{XRD}}{\rho_{XRD}})$. 100%, где $\rho_{3KCПеримент} = \frac{1}{\pi d^2 h}$, ρ_{XRD} – рентгенографическая плотность, рассчитываемая по результатам аналитического

индицирования порошковых рентгенограмм



Рисунок 7.23. АСМ изображения пористой структуры керамических таблеток Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂. Наблюдается разветвлённая пористость и широкое распределение пор по размерам

Изготовленные керамические образцы были простерилизованы многократным промыванием в физиологическом растворе с добавлением антибиотиков (пенициллин/стрептомицин) в течение 24 часов. Клетки третьего пассажа в концентрации 2.10⁵ засевали на исследуемые образцы и контролировали состояние клеток на них через трое суток после начала взаимодействия.

Для визуализации клеток на поверхности керамики Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ использовали метод флуоресцентной микроскопии, реализуемый на фотометре-имиджере Cytation 5 (BioTek, USA). многофункциональном Прижизненное окрашивание ядер клеток, адгезировавшихся на материале, проводили с применением флуорохрома Hoechst 3334 (BD PharmingenTM), обладающего высокой специфичностью к двухцепочечной молекуле ДНК (длина волны возбуждения 377 нм, длина волны эмиссии 447 нм). Окрашивание проводили в соответствии с протоколом производителя. Для маркировки живых клеток и характеристики их морфологии использовали Calcein AM (BD PharmingenTM), обладающий свойством за счёт повышенной гидрофобности легко проникать в жизнеспособные клетки. Внутри клеток эстеразы отщепляют аминогруппы от нефлуоресцентного кальцеина, который после этого начинает флуоресцировать (длина волны возбуждения 469 нм, длина волны эмиссии 525 нм). Окрашивание Calcein AM проводили после окрашивания ядер клеток Hoechst 3334 в соответствии с протоколом производителя.

Через 72 часа после посева клеток на керамику на её поверхности фиксировалось большое количество окрашенных в синий цвет клеточных ядер (рисунок 7.24)

При использовании окраски кальцеином на поверхности образцов определяется большое количество флюоресцирующих клеток (рисунок 7.25). Известно, что кальцеин окрашивает цитоплазму только живых клеток. Окрашивание цитоплазмы клеток позволяет в то же время фиксировать их морфологию на поверхности. Флюоресцирующие клетки имеют типичную веретеновидную форму с выраженными отростками, что характерно для фибробластоподобных клеток. Полученные результаты свидетельствуют об адгезии МСК на поверхности исследуемого материала и сохранении ими высокой жизнеспособности в процессе культивирования при стандартных условиях культивирования.



Рисунок 7.24. МСК на поверхности керамики Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ (ядра клеток окрашены флуорохромом Hoechst 3334)



Рисунок 7.25. МСК на поверхности керамики Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ (ядра клеток окрашены флуорохромом Hoechst 3334, цитоплазма – Calcein AM)

Следует также отметить, что высокая пористость образцов (таблица 7.9, рисунок 7.23) позволяет клеткам легче проникать в апатитную керамику. Высокая пористость образцов в сочетании с высокими сорбционными свойствами важнейшей качественной характеристикой, материала является которая предполагает его эффективность при клиническом применении. Микропористость материала позволит обеспечить циркуляцию биологических жидкостей, увеличить площадь поверхности и ускорить процесс деградации. Взаимосвязанные поры способствовать создадут капиллярные сети, которые будут активно проникновению клеток и питательных веществ в центральную часть импланта. Макропористость обеспечит проникновение клеток и сосудов и последующее врастание кости [610].

Известно, что для регенерации повреждённого участка кости, МСК должны рекрутироваться в зону травмы, а затем дифференцироваться в остеобласты. Поэтому разработка новых материалов, способных привлекать МСК представляет большой интерес для клинической практики [611]. Адгезия МСК к исследуемому материалу Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ и поддержание клетками характерной морфологии при их культивировании на нём *in vitro* свидетельствует о том, что в дальнейшем (*in vivo*) импланты на основе Bi-апатитов будут способствовать регенерации повреждённой кости. Полученные результаты согласуются с данными литературы

о том, что висмутсодержащие материалы на основе гидроксиапатита могут характеризоваться отсутствием цитотоксичности, обладать высоким остеогенным потенциалом и обеспечивать хорошую биомиметическую микроэкологию для минерализации скаффолда [612]. На основе представленных данных можно предполагать, что исследуемый материал перспективен для клинического применения при лечении костных дефектов в будущем.

7.5 Исследование цитотоксичности апатитов состава $Ca_{10-2x}Bi_xNa_x(PO_4)_6F_2$ (x = 1, 2, 3, 4)

Как известно, изоморфное внедрение такого антибактериального агента как висмут в кристаллическую структуру апатита позволяет не только минимизировать риск местного развития инфекций, но и предотвратить неконтролируемую миграцию и накопление этих ионов в других тканях организма [613]. Кроме того, в состав апатитного материала могут быть включены и другие ионы, например, натрий для улучшения биосовместимости [614]. Помимо модификаций в катионной подрешётке структуры, возможны также анионные замещения, в частности, фтором, что расширяет спектр применения таких материалов до стоматологии, так как положительное влияние фтора на биологическое состояние организма человека при лечении заболеваний полости рта было многократно доказано ранее [615].

В то же время до сих пор не до конца решены вопросы о молекулярноклеточных механизмах биотрансформации вещества имплантируемых материалов в состав и структуру тканей-мишеней. Результатом может быть как иной характер резорбции с включением компонентов такого материала в формирующиеся ткани, так и цитотоксический эффект. Последний может быть обусловлен не только химическим составом используемых материалов (ионы металлов), но даже морфологией используемых частиц (линейные размеры и форма), которая играет важную роль в подобных процессах согласно ряду предварительных сообщений [616–619].

В связи с вышеизложенным, на следующем этапе работ были синтезированы апатиты составов $Ca_8BiNa(PO_4)_6F_2$ (C8BN), $Ca_6Bi_2Na_2(PO_4)_6F_2$ (C6B2N2), $Ca_4Bi_3Na_3(PO_4)_6F_2$ (C4B3N3), $Ca_2Bi_4Na_4(PO_4)_6F_2$ (C2B4N4) И проведено исследование их кристаллической структуры (раздел 4.2), морфологии и цитотоксичности на модели *in vitro* [334,459,620]. Из рассмотрения исключён состав Bi₅Na₅(PO₄)₆F₂ ввиду полного отсутствия кальция в нём.

Образцы взвешены и сформированы навески каждого образца по 1,2 г. Каждая навеска разделена на две равные части (0,6 г) для экстракции в течение 1 и 7 суток для проведения МТТ-теста (рисунок 7.26 и таблицы 2-3 Приложения 5).

Полученные данные демонстрируют отсутствие цитотоксичности всех исследованных образцов материалов при обоих сроках экстракции, т.к. во всех сериях ранг цитотоксичности составляет 0 – 1.

Также обращают на себя внимание аномальные значения относительной интенсивности роста клеток в случае состава C6B2N2 и особенно C8BN. Согласно исследованиям морфологии порошков, именно эти составы отличаются большей сфероидальностью частиц, что облегчает проникновение отдельных мельчайших (до 100 нм) представителей сквозь клеточную мембрану (рисунок 7.27), что, возможно, и является причиной наблюдаемых явлений [616–619].



266



Рисунок 7.26. Результаты МТТ-теста апатитов состава $Ca_{10-2x}Bi_xNa_x(PO_4)_6F_2$ (x = 1, 2, 3, 4)

267





Рисунок 7.27. СЭМ-изображения C8NB (a), C6N2B2 (б), C4N3B3 (в), C2N4B4 (г).

7.6 Исследование цитотоксичности апатитов состава Ca₈BiNa(PO₄)₆O и Ca₈BiNa(PO₄)_{5,5}(VO₄)_{0,5}O

Следующим шагом в области получения и исследования потенциальных биоматериалов на основе замещённых апатитов стало изучение Ca₈BiNa(PO₄)₆O и Ca₈BiNa(PO₄)_{5,5}(VO₄)_{0,5}O (раздел 3.2.1.2.1) [354,621]. При выборе указанных объектов, во-первых, предпочтение отдано оксипроизводным против фторапатитов для увеличения области возможного применения материала, во-вторых, катионный состав выбран на основе исследований предыдущего раздела как наиболее перспективный с точки зрения цитотоксичности и стимуляции пролиферации клеток.

В работе [546] анализ биосовместимости начинается с исследований фазовой устойчивости материала, для чего проводится анализ количества кальция, выщелачиваемого в условиях эксперимента из материала. При этом игнорируется поведение ионов висмута и однозарядных допирующих добавок. Более того, наблюдаемое отличие в количестве выщелачиваемого кальция в зависимости от вида одновалентного катиона аргументировано не в полной мере. Также стоит отметить, что потеря твёрдой фазой кальция неминуемо должна вести к изменению как химического состава приповерхностного слоя исследуемого материала, так и его дефектности, что тоже не нашло отражения в указанном исследовании.

В связи с этим подход в оценке фазовой устойчивости был модифицирован. На первом этапе проведено дополнительное детальное исследование фазовой устойчивости рассматриваемых фаз в трёх средах: деионизированной воде, фосфатно-солевом буфере и 0,25 % растворе трипсина (Sigma, USA) в фосфатносолевом буфере.

Фосфатно-солевой буфер (ФСБ) — буферный раствор, являющийся водным раствором солей, содержащим хлорид натрия, гидрофосфат натрия, хлорид калия и дигидрофосфат калия. Концентрации ионов в растворе обычно соответствуют концентрациям в теле человека (т.е. данный буферный раствор является изотоническим), рабочая или используемая в исследовании на клеточных культурах кислотность среды составляет 7,2—7,4.

Трипсин — фермент класса гидролаз, расщепляющий пептиды и белки; обладает также эстеразной (гидролиз сложных эфиров) активностью. Трипсин синтезируется в поджелудочной железе в виде неактивного предшественника (профермента) трипсиногена. Изоэлектрическая точка трипсина лежит при рН 10,8, а оптимум каталитической активности — при рН 7,8—8,0. Трипсины относятся к группе сериновых протеаз и содержат в активном центре остатки серина и гистидина. Данный фермент активно выделяется в области оперативного вмешательства, в связи с чем необходимо понимание изменений характеристик имплантируемых материалов под его воздействием.

Образцы Ca₈BiNa(PO₄)₆O и Ca₈BiNa(PO₄)_{5,5}(VO₄)_{0,5}O в виде порошка в количестве 0,2 г, помещённые в центрифужные пробирки, заливались 2 мл одной из сред и выдерживались в течение 1, 3 и 24 часов. Далее порошок отделяли с помощью центрифугирования на центрифуге «Hermle» (LaborTecnikGmbH, Germany) при 4000 об/мин, 10 минут. Отделённые субстанции анализировались методом электронно-зондового микроанализа и рентгенофазового анализа.

Исходя из рентгенограмм (рисунок 7.28) и таблиц 7.10 и 7.11 можно сделать выводы. Согласно полученным данным, наблюдается полное следующие сохранение структурного типа апатита в ходе исследования. Кроме того, отсутствие сдвига рентгенограмм в сторону больших углов 20 также свидетельствует об отсутствии кристаллохимических изменений в исследуемом веществе, что подтверждается и данными рентгенофлуоресцентного анализа. Кристаллическая структура апатита благодаря своим особенностям может быть склонной к интеркаляционным включениям малых молекул – воды или других растворителей [622]. Внедрение потенциально возможно В межслоевое пространство и в дефектную область шестиугольного канала структуры (рисунок 1.8). Такие процессы неминуемо приводили бы к расширению структуры вдоль кристаллографических направлений с и а соответственно, а, значит, к смещению отдельных максимумов порошковой рентгенограммы в область меньших углов 20, что также обнаружено не было.



Рисунок 7.28. Рентгенограммы Ca₈BiNa(PO₄)₆O (слева) и Ca₈BiNa(PO₄)_{5,5}(VO₄)_{0,5}O (справа), полученные в ходе исследования фазовой устойчивости

	СаО, масс.%		Bi ₂ O ₃ , масс.%		Na ₂ O, масс.%		Р ₂ О ₅ , масс.%	
	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп
Контроль	39,4	40,5	20,5	21,6	2,7	2,3	37,4	35,6
Н ₂ О (1 ч)	40,5	40,5	21,6	21,5	2,3	2,4	35,6	35,6
Н ₂ О (3 ч)	40,5	40,5	21,6	21,6	2,3	2,3	35,6	35,6
Н ₂ О (24 ч)	40,5	40,5	21,6	21,6	2,3	2,3	35,6	35,6
ФСБ (1 ч)	40,5	40,4	21,6	21,6	2,3	2,4	35,6	35,6
ФСБ (3 ч)	40,5	40,4	21,6	21,6	2,3	2,3	35,6	35,7
ФСБ (24 ч)	40,5	40,5	21,6	21,5	2,3	2,3	35,6	35,7
Трипсин (1 ч)	40,5	40,5	21,6	21,6	2,3	2,3	35,6	35,6
Трипсин (3 ч)	40,5	40,5	21,6	21,6	2,3	2,2	35,6	35,7
Трипсин (24 ч)	40,5	40,6	21,6	21,6	2,3	2,2	35,6	35,6

Таблица 7.10. Результаты элементного анализа Ca₈BiNa(PO₄)₆O, полученные в ходе исследования фазовой устойчивости

	CaO,		Bi ₂ O ₃ ,		Na ₂ O,		P ₂ O ₅ ,		V ₂ O ₅ ,	
	масс.%		масс.%		масс.%		масс.%		масс.%	
	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп
Контроль	39,1	39,8	20,3	20,2	2,7	2,1	34,0	33,2	4,0	4,7
Н2О (1 ч)	39,8	39,8	20,2	20,2	2,1	2,2	33,2	33,1	4,7	4,7
Н ₂ О (3 ч)	39,8	39,8	20,2	20,2	2,1	2,1	33,2	33,2	4,7	4,7
Н ₂ О (24 ч)	39,8	39,8	20,2	20,1	2,1	2,1	33,2	33,2	4,7	4,8
ФСБ (1 ч)	39,8	39,8	20,2	20,2	2,1	2,2	33,2	33,1	4,7	4,7
ФСБ (3 ч)	39,8	39,7	20,2	20,2	2,1	2,3	33,2	33,3	4,7	4,5
ФСБ (24 ч)	39,8	39,8	20,2	20,3	2,1	2,1	33,2	33,2	4,7	4,6
Трипсин (1 ч)	39,8	39,8	20,2	20,2	2,1	2,3	33,2	33,0	4,7	4,7
Трипсин (3 ч)	39,8	39,6	20,2	20,2	2,1	2,2	33,2	33,2	4,7	4,8
Трипсин (24 ч)	39,8	39,8	20,2	20,2	2,1	2,2	33,2	33,1	4,7	4,7

Таблица 7.11. Результаты элементного анализа Ca₈BiNa(PO₄)_{5,5}(VO₄)_{0,5}O, полученные в ходе исследования фазовой устойчивости

Также было показано, что равномерность распределения элементов по образцу не нарушается в течение всего эксперимента во всех трёх средах (рисунок 7.29). Поскольку механизм антибактериальной активности висмутсодержащих материалов основан на выходе ионов Bi^{3+} и V⁵⁺ в окружающую среду [392,613,623], в данном случае наличие подобного рода поведения материалов уже можно поставить под сомнение.



Рисунок 7.29. Типичное РЭМ изображение поверхности Ca₈BiNa(PO₄)₆O и карт распределения химических элементов после 24 часов в трипсине

Микроструктура порошка (рисунок 7.30) также не претерпела существенных изменений: до и после замачивания образцов в воде, ФСБ и трипсине не наблюдается процессов агломерации и диссоциации исходных сфероидальных частиц длиной около 5 мкм и 1-2 мкм в поперечнике.



Рисунок 7.30. Пример сравнения микроструктур порошка Ca₈BiNa(PO₄)_{5,5}(VO₄)_{0,5}O в ходе эксперимента по анализу фазовой стабильности в воде (*a*, *б*, *в*), фосфатном буфере (*z*, *d*, *e*), трипсине (*ж*, *з*, *u*). Вертикальные столбцы слева направо: 1 час, 3 часа, 24 часа

После подтверждения фазовой стабильности $Ca_8BiNa(PO_4)_6O$ и $Ca_8BiNa(PO_4)_{5,5}(VO_4)_{0,5}O$ были подвергнуты стандартному МТТ-тесту. Каждый образец был разделён на две порции по 0,5 г. Каждая порция была залита 6 мл среды ДМЕМ/F12, в составе которой содержится индикатор кислотно-щелочного равновесия (pH = 7,2-7,4). Пробирки с образцами помещались в CO₂ инкубатор при t = 37 °C, 5 % CO₂ и абсолютной влажности. Первая часть каждого образца выдерживалась 24 часа, вторая часть – 7 суток для получения экстракта. При контроле через 24 часа изменения цвета среды не зафиксировано.

На рисунках 7.31-7.34, а также в таблице 4 Приложения 5 представлены результаты исследования образцов Ca₈BiNa(PO₄)₆O и Ca₈BiNa(PO₄)_{5,5}(VO₄)_{0,5}O на цитотоксичность.



Рисунок 7.31. Результаты МТТ-теста Ca₈BiNa(PO₄)₆O



Рисунок 7.32. Репрезентативные микрофотографии тестовой культуры при проведении МТТ-теста для Ca₈BiNa(PO₄)₆O



Рисунок 7.33. Результаты МТТ-теста Ca₈BiNa(PO₄)_{5,5}(VO₄)_{0,5}O



Рисунок 7.34. Микрофотографии культуры клеток в ходе МТТ-теста $Ca_8BiNa(PO_4)_{5,5}(VO_4)_{0,5}O: a$ – контроль, δ – экстракт, s – разведение 1:1, z – разведение 1:2

Как видно на репрезентативных микрофотографиях (рисунок 7.32), клетки тестовой клеточной культуры, как в контрольных лунках, так и в серии лунок с экстрактом $Ca_8BiNa(PO_4)_6O$ И его разведениями, сохраняли типичную морфологию, веретеновидную хорошо распластывались пластике на С формированием характерного рисунка в виде завитков, при отсутствии выраженной клеточной гибели и большого количества детрита. Согласно описанной выше методике, апатит Ca₈BiNa(PO₄)₆O показал ранг цитотоксичности 0-1 и с этой точки зрения может быть рекомендован для изготовления изделий медицинского назначения.

В случае Ca₈BiNa(PO₄)_{5,5}(VO₄)_{0,5}O неразбавленные экстракты и экстракты, разбавленные в соотношении 1:1, проявляли выраженную токсичность как при 1дневной, так и при 7-дневной экстракции, причём токсичность несколько возрастала при увеличении продолжительности экстракции (с 3-го по 4-й ранг). О токсическом эффекте свидетельствует значительное снижение количества клеток и их повреждение по сравнению с контрольным образцом на микроскопических изображениях.

При разведении в соотношениях 1:2, 1:4 и 1:8 негативное воздействие снижалось, и наблюдалось отсутствие цитотоксичности (ранг 0-1). Это позволяет предположить, что токсичность, обусловленная в первую очередь вымыванием ионов ванадия, проявляется при высоких концентрациях вещества в культуральной среде, которые не были достигнуты в исследовании фазовой стабильности.

Стоит отметить, что пролиферация клеток тест-культуры несколько стимулировалась при увеличении разведения экстрактов. Этот эффект был описан ранее в работах [334,616–619] и объяснялся сфероидальностью микрочастиц исследуемого вещества.

7.7 Исследование антибактериальной активности

В последние годы всё большее внимание уделяется поиску новых антимикробных средств, способных бороться с растущей угрозой множественной резистентности микроорганизмов к традиционным антибиотикам. Одним из наиболее актуальных направлений работ является использование металлов, таких как висмут, в качестве антимикробных агентов. Висмут обладает высокой токсичностью для микроорганизмов и может быть использован в качестве альтернативы традиционным антибиотикам [613,624]. При этом наиболее интересным материалом для биомедицинских применений является апатит, содержащий в своём составе ионы висмута.

В фокусе внимания исследователей биомедицинские аспекты применения висмут-апатитов оказались, начиная с публикации Webster и др., в которой впервые установлено, что из относительно широкого перечня разнозарядных допирующих ионов висмут в наибольшей степени усиливал долговременное отложение кальцийсодержащих минералов в остеобластах, что является критически важным для клинического успеха костных протезов [625].

Дальнейшие исследования учёных из Технологического института Веллуру проводились на ряде гидрокси- $(Ca_6Bi_2Na_2(PO_4)_6(OH)_2, Ca_8BiM(PO_4)_6(OH)_2, где M = Na, Ag)$ и оксиапатитов $(Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ и его производных, замещённых Cu, Co, Mg, Mn, Zn) [269,392,546,547]. Было установлено, в частности, что $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ обладает антимикробной активностью против бактерий и грибков, а значит может быть использован в качестве альтернативы традиционным антибиотикам.

В работе [626] были исследованы структурные, механические и термические свойства гидроксиапатита, замещённого ионами висмута и стронция. В результате также было установлено, что гидроксиапатит с замещением ионами висмута и стронция обладает антимикробной активностью против бактерий и грибков.

Кроме того, был исследован наноструктурированный гидроксиапатит, замещённый ионами висмута и европия, который обладает высоким потенциалом для тераностики [627]: такой материал может использоваться для регенерации костной ткани и одновременно для диагностики заболеваний костей.

Нами была исследована антибактериальная активность новых висмут- и ванадий-содержащих апатитов Ca₈BiNa(PO₄)₆O и Ca₈BiNa(PO₄)_{5,5}(VO₄)_{0,5}O. Данные материалы удовлетворяют целому ряду критериев, делающих их перспективными с точки зрения клинических применений: простота и воспроизводимость синтеза,

детальная структурная характеризация, устойчивость в среде организма и отсутствие цитотоксичности по отношению к клеткам человека. При этом они потенциально обладают антибактериальной активностью ввиду наличия в составе висмута и ванадия.

При проведении оценки бактерицидных свойств получены следующие результаты. В течение 4 часов исследуемые микроорганизмы сохраняли свою жизнеспособность как на стекле, так и на испытуемых образцах. При этом, количество клеток *S. aureus* и *E. coli* в мазке, после 4 часов контакта с поверхностью образцов исследуемого вещества, существенно не уменьшалось по сравнению с бактериальной массой, нанесённой на стекло (рисунок 7.35 и таблица 5 Приложения 5). Таким образом, образцы не проявляли антибактериальную активность в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий.



Рисунок 7.35. Результаты исследования антибактериальной активности Ca₈BiNa(PO₄)₆O (CBNP) и Ca₈BiNa(PO₄)_{5,5}(VO₄)_{0,5}O (CBNPV) (*KOE – колониеобразующие единицы)

В итоге наши данные подтверждают ранее опубликованные результаты о биосовместимости висмут-апатитов, однако полностью расходятся в вопросе оценки антибактериальной активности. Как отмечалось ранее, основным механизмом, обеспечивающим бактерицидные свойства материалов, является выход ионов в окружающую среду, хотя возможно влияние и ряда других факторов.

Во-первых, имеет смысл обратить внимание на особенности морфологии исследуемых порошков. Очевидно, что чем меньше размер частиц, тем большей поверхностной энергией они будут обладать, что и будет причиной их повышенной химической ранее опубликованных работах активности. Однако в не обнаруживается прямой корреляции между размером частиц и антибактериальной активностью висмут-апатитов, хотя размер частиц меняется от субмикронного [627] до микронного [392,546] и надмикронного [546]. Форма частиц также может сказываться на активности вещества: чем более сферичны частицы, тем большей активностью они могут обладать [616,617,628]. Но в рассматриваемом контексте такой эффект был обнаружен только на системе $Ca_{10-2x}Bi_xNa_x(PO_4)_6F_2$ [334], тогда как во всех остальных работах частицы также часто имеют сферическую или сфероидальную форму.

Второе и, на наш взгляд, более принципиальное – это форма существования висмута в рассматриваемом материале и, как более общее наблюдение, – кристаллохимическая характеризация самого материала. В данном случае имеется в виду необходимость точного понимания, в какой фазе находится висмут (фаза апатита или сопутствующие промежуточные фазы/исходные реагенты) и в какой форме (изоморфно включённый в кристаллическую структуру апатита или сорбированный). Последний фактор особенно важен, т.к. в ряде работ сообщалось о связи между энцефалопатией и приёмом иодоформных парафиновых паст висмута [629,630], а также его солей [631,632] и отмечалось, что сорбированный висмут способен проникать через гематоэнцефалический барьер после его введения, что потенциально приводит к неврологическим эффектам [633–635]. Висмут, существующий в такой форме, циркулирует по биологической системе и, как следствие, накапливается в лизосомах [636,637].

В работе [638] рассматривалась гипотеза о связи высвобождения висмута из материала с наличием в его составе кремния, однако, как было показано на *in vivo*

модели крыс линии Вистар, такой корреляции нет и висмут высвобождается из материала даже в случае модельной системы гидроксиапатит/оксид висмута. Возможно, в этом и заключается причина высокой антибактериальной активности висмут-апатитов, в том числе допированных различными элементами. Дело в том, что большая часть работ описывает состав данных веществ как исключительно стехиометричный с высокой точностью (например, Ca_{7.98}Bi₂Cu_{0.02}(PO₄)₆O₂ в [392]), что не согласуется с твердофазным методом их получения. Кроме того, во многих публикациях, за исключением [627], игнорируются артефакты на рентгенограммах, свидетельствующие о немонофазности продукта (например, рисунок 2 в [546]), а очевидному наличию ОН-групп и адсорбированной воды в конечном веществе, что следует из ИК спектров (например, рисунок 8а в [392]), не уделяется должного образом, внимания. Таким можно предположить, что наблюдаемая антибактериальная и даже фунгицидная активность обусловлена наличием примесной фазы, содержащей активный ион.

В связи с этим возникает дилемма: с одной стороны, мы можем говорить о новых материалах (только в данном случае – как минимум композитных), обладающих антибактериальной активностью, с другой – следствием такого свойства будет выщелачивание висмута и его накопление в организме, в частности в почках, что обусловлено сильным связыванием металла с почечным металлотионеином — богатым цистеином белком с низкой молекулярной массой, присутствующим в почках [639]. Кроме того, истинный кристаллохимический состав такого материала оказывается под вопросом.

Выводы

1. Синтезировано более 100 фаз (более 30 индивидуальных соединений и более 70 составов твёрдых растворов). Большая часть объектов исследования получена и изучена впервые. Разработаны и запатентованы новые способы получения гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и нецитотоксичных висмут-апатитов $Ca_{10-2x}Bi_xNa_x(PO_4)_6F_2$ (x = 1, 2, 3, 4).

2. Проведено уточнение кристаллической структуры более 35 фаз со структурой апатита (более половины – впервые). Для большинства рядов апатитов (как индивидуальных соединений с однотипной анионной подрешёткой, так и для твёрдых растворов) установлена обратная линейная корреляция величины r_{cp}(M)/r_{cp}(T) и угла «скручивания» метапризм M^{4/}O₉ (φ).

3. Установлено, что в случае катионного изоморфизма в системах $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ – $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ и $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ – $Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ распределение катионов между кристаллографическими позициями определяется не только их размером, но и координационными возможностями замещаемых ионов, что приводит к локализации висмута преимущественно в низкосимметричной позиции 6*h*. В случае формирования дефектных структур катионные вакансии локализуются преимущественно в позициях 4*f*.

4. Расширены представления о понятиях изодиморфизма и морфотропии при анализе формирования твёрдых растворов в системах Pb₁₀(PO₄)₆F₂ – Pb₁₀(PO₄)₆C1₂ (совершенный изоморфизм между крайними членами с разной структурой – собственно изодиморфизм) и Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ – Pb₈Bi₂(PO₄)₆O₂ (ограниченный ряд твёрдых растворов в системе крайних членов с разными структурными типами – изодиморфизм с морфотропным превращением).

5. Экспериментально определены коэффициенты линейного и объёмного теплового расширения 50 фаз со структурой апатита. Установлено, что для индивидуальных соединений специфика термических деформаций определяется преимущественно видом катиона М (изотропное расширение в случае Ca, Sr, Ba и анизотропное с приоритетным направлением расширения *c* – для Cd и Pb), тогда как в случае твёрдых растворов большее влияние будет оказывать вид иона T

(анизотропное расширение с приоритетным направлением расширения *a* – для силикатов, с приоритетным направлением расширения *c* – для сульфатов и фосфатов).

6. Для апатитов состава $Sr_2P3\Im_8(SiO_4)_6O_2$, где P3Э: La-Lu, кроме Ce, Pm, Tm, Yb, обнаружена вторичная периодичность изменения величины коэффициента объёмного теплового расширения, обусловленная спецификой заполнения 4*f*подуровня электронами. Аномалии термических деформаций твёрдых растворов в бинарных системах Pb₁₀(PO₄)₆F₂ – Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂, Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂ – Pb₁₀(VO₄)₆Cl₂, Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂ – Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂ предположительно объясняются процессами упорядочения замещаемых ионов.

7. По данным *in situ* терморентгенографии установлены три вида полиморфных переходов, происходящих в апатитах при повышении температуры: понижение симметрии в рамках гексагональной сингонии (предположительно $P6_3/m \rightarrow P6_3$ или $P\overline{6}$): Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂, Ca₁₀(VO₄)₆Cl₂, Ca₁₀(CrO₄)₆F₂, Ca₁₀(CrO₄)₆Cl₂, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂; понижение симметрии от гексагональной до моноклинной (предположительно $P6_3/m \rightarrow P2_1/m$ или $P2_1$): Sr₁₀(CrO₄)₆Cl₂, Pb₁₀(PO₄)₆F₂, Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂, Pb₁₀(VO₄)₆Cl₂, Na₆Cd₄(SO₄)₆Cl₂; изменение симметрии от гексагональной до ромбической (предположительно $P6_3/m \rightarrow Pa_2/m \rightarrow Paa_2/m \rightarrow Paa_2/$

8. Проведено экспериментальное определение температурных зависимостей изобарных теплоёмкостей апатитов $Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$, $Ba_{10}(MnO_4)_6Cl_2$, $Sr_2Pr_8(SiO_4)_6O_2$, $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ и $Na_6Pb_4(SO_4)_6Cl_2$. Низкотемпературные аномалии на кривой теплоёмкости для $Ba_{10}(MnO_4)_6Cl_2$, $Sr_2Pr_8(SiO_4)_6O_2$ и $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ объяснены спиновым упорядочением, эффектом Кондо и вкладом фононов висмута или эффектом стереохимически активных электронов его свободной $6s^2$ пары.

9. Проведено термодинамическое моделирование замещения стронция в стехиометричном гидроксиапатите в условиях, аналогичных эксперименту *in vivo*,

показавшее, что внедрение стронция происходит до формирования состава Ca₇Sr₃(PO₄)₆(OH)₂.

10. Получен ряд материалов на основе гидроксиапатита с перспективными для дальнейшего применения свойствами: композиты ГАП/ZrO₂ – пористые керамики с высокими значениями трещиностойкости и твёрдости (керамические импланты), ГАП/хитозан – высокопрочные плёнки (скаффолды для тканевого инжиниринга), Ca₁₀(P_{0,9}Mn_{0,1}O₄)₆O – нецитотоксичный пигмент голубого цвета (пигмент для эстетической косметологии), Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ и Ca_{10-2x}Bi_xNa_x(PO₄)₆F₂ (x = 1, 2, 3, 4) – нецитотоксичные поликристаллические образцы, стимулирующие процессы регенерации (керамические импланты). В ходе работ был воспроизведён первый этап формирования костной ткани путём минерализации фибрилл рыбного коллагена кристаллами ГАП *in vitro*.

11. Установлено, что апатиты Ca₈BiNa(PO₄)₆O и Ca₈BiNa(PO₄)_{5,5}(VO₄)_{0,5}O не проявляют антибактериальную активность против культур *S.aureus* и *E.coli*, что можно объяснить прочной фиксацией потенциальных антибактериальных агентов (ионов висмута и ванадия) в кристаллической структуре апатита.

Заключение

Таким образом, представленное исследование развивает классический подход к изучению неорганических систем, в данном случае – веществ с кристаллической структурой апатита состава M₁₀(TO₄)₆L₂, по схеме «состав – структура – свойства».

Оптимизация традиционных подходов к синтезу рассматриваемых веществ, заключающаяся в тщательном подборе реактивов, температурного и временно́го режимов позволила существенно расширить круг объектов, относящихся к структурному типу апатита. Кроме того, для синтеза наиболее важного для медицинской области представителя семейства – гидроксиапатита Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ – был разработан растворный метод получения, масштабируемый до реализации в полупромышленном реакторе, что сделало его конкурентоспособным и потребовало патентования.

Детальное рассмотрение кристаллической структуры объектов исследования в сочетании с литературными данными выявило, что корреляции, о которых пишет ряд авторов, в частности, связь среднего ионного радиуса элементарной ячейки и углов «скручивания» метапризм $M^{4f}O_9$, не реализуется при более тщательном анализе апатитов, т.к. при её рассмотрении не учитывается как дефектность, присущая данным объектам, так и отличия в координационном окружении, а значит, и размерах, катионов в кристаллографической позиции 6*h*. Учёт указанных факторов привёл к обнаружению корреляции угла φ и соотношения средних радиусов ионов M и T, что позволяет прослеживать структурную гомологию рядов апатитов с одинаковыми частями кристаллического каркаса, и, следовательно, прогнозировать изменение структурнозависимых свойств.

При изучении катионного изоморфизма на примере систем $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 - Bi_5Na_5(PO_4)_6F_2$ и $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2 - Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ был подтверждён ранее описанный эффект локализации крупных катионов (в данном случае – висмута и свинца) преимущественно в туннельной позиции структуры 6*h*. В то же время для твёрдых растворов состава $Sr_{10}(P_xV_yCr_zO_4)_6F_2$ (x + y + z =1) обнаружен непрерывный изоморфизм во всей области составов, несмотря на существенные различия

радиусов замещающихся ионов, что объясняется близостью их электроотрицательностей.

При рассмотрении изовалентного изоморфизма в системах Pb₁₀(PO₄)₆F₂ – Pb₁₀(PO₄)₆C1₂ и Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ – Pb₈Bi₂(PO₄)₆O₂ установлено, что специфику образования твёрдых растворов в них необходимо рассматривать за пределами указанного кристаллохимического явления. Так, в системе хлорид фосфата и фторид фосфата свинца наблюдается совершенный изоморфизм несмотря на то, крайних что галогены В структурах членов занимают разные кристаллографические позиции. Тем не менее, формирование твёрдых растворов здесь возможно во всём ряду составов и происходит без изменения структурного типа путём постепенного изменения положения галогенов через промежуточные низкосимметричные позиции, поэтому имеет место своего рода идеальный изодиморфизм. Система оксифосфатов кальция-висмута и свинца-висмута характеризуется разными структурами крайних членов, при этом возможно формирование твёрдых непрерывного ряда растворов В интервале OT $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ до $Ca_2Pb_6Bi_2(PO_4)_6O_2$, после чего происходит резкая перестройка структуры из гексагональной апатитоподобной в ромбическую. Поскольку замещение кальция свинцом происходит без изменения кристаллографического положения твёрдые растворы можно катиона, а рассматривать как последовательный ряд соединений с равномерно увеличивающимся средним радиусом катиона, то ситуацию в данной системе можно интерпретировать как изодиморфизм с морфотропным превращением. Указанные процессы существенно расширяют границы явлений изодиморфизма и морфотропии в целом и являются принципиально важными для прогнозирования поведения апатитных материалов в реальных условиях эксплуатации, когда не исключены обменные процессы с окружающей средой.

Изучение теплового расширения апатитов на примере более 50 веществ позволило выявить корреляцию анизотропии расширения с химическим составом и кристаллической структурой веществ. Установлено, что для индивидуальных соединений специфика термических деформаций определяется преимущественно видом катиона M (изотропное расширение в случае Ca, Sr, Ba и анизотропное с приоритетным направлением расширения *с* – для Cd и Pb), тогда как в случае твёрдых растворов большее влияние будет оказывать вид иона Т (анизотропное расширение с приоритетным направлением расширения а – для силикатов, с приоритетным направлением расширения с – для сульфатов и фосфатов). Также установлена связь полиморфных превращений (понижение симметрии в рамках гексагональной сингонии $P6_3/m \rightarrow P6_3$ или $P\overline{6}$; понижение симметрии от гексагональной до моноклинной $P6_3/m \rightarrow P2_1/m$ или $P2_1$; изменение симметрии от гексагональной до ромбической $P6_3/m \rightarrow Pna2_1$), характерных для апатитов, с изменениями численных характеристик теплового расширения (линейные и объёмные КТР, анизотропия). Полученные данные принципиально важны при разработке монокристальных материалов, а также подбора оптимальных режимов спекания керамик. Обнаруженные на природных объектах процессы частичного упорядочения структурных элементов апатитов позволили объяснить аномалии теплового расширения их синтетических аналогов в системах Pb₁₀(PO₄)₆F₂ - $Pb_{10}(PO_4)_6C1_2$, $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2 - Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$, $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2 - Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$.

Экспериментальное определение температурных зависимостей изобарных теплоёмкостей апатитов $Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$, $Ba_{10}(MnO_4)_6Cl_2$, $Sr_2Pr_8(SiO_4)_6O_2$, $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ и $Na_6Pb_4(SO_4)_6Cl_2$ позволило не только обогатить банки термодинамических данных информацией об их термодинамических функциях и аномалиях в низкотемпературной области (низкотемпературные аномалии на кривой теплоёмкости для $Ba_{10}(MnO_4)_6Cl_2$, $Sr_2Pr_8(SiO_4)_6O_2$ и $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ объяснены спиновым упорядочением, эффектом Кондо и вкладом фононов висмута или эффектом стереохимически активных электронов его свободной $6s^2$ пары), но и на основе расчёта фрактальной размерности структуры подтвердить квазислоистый характер кристаллической структуры апатита вопреки традиционному подходу её описания как каркасной.

Наконец, гидроксиапатит – наиболее важный на сегодняшний момент представитель группы апатитов – стал объектом классических и принципиально новых подходов к созданию биоматериалов.

Так, термодинамическое моделирование замещения стронция В стехиометричном гидроксиапатите в условиях, аналогичных эксперименту *in vivo*, показало, ЧТО внедрение стронция происходит ДО изменения состава гидроксиапатита костной ткани до Ca₇Sr₃(PO₄)₆(OH)₂, несмотря на достаточной широкий спектр фосфатов и других солей, которые могут образовываться из химических компонентов рассматриваемой системы. Понимание процессов химических изменений костной ткани при различных воздействиях является актуальной информацией для разработки способов их предотвращения и борьбы с их последствиями.

Для получения биоматериалов на основе гидроксиапатита рассматривались в первую очередь возможности его использования в составе композитов. Благодаря совместному использованию ГАП и оксида циркония были получены пористые керамики с высокими значениями трещиностойкости и твёрдости, пригодные для изготовления керамических имплантов, а в сочетании с хитозаном получены высокопрочные плёнки, могущие стать основой получения скаффолдов для В работ получению тканевого инжиниринга. ходе по композитов ИЗ гидроксиапатита и рыбного коллагена впервые был воспроизведён начальный этап костной ткани путём фибрилл формирования минерализации коллагена кристаллами ГАП *in vitro*.

Наконец химическая модификация гидроксиапатита привела к получению целого ряда новых составов с подтверждённой нетоксичностью по отношению к человеческим клеткам: $Ca_{10}(P_{0,9}Mn_{0,1}O_4)_6O$ – пигмент голубого цвета для эстетической косметологии, $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$, $Ca_{10-2x}Bi_xNa_x(PO_4)_6F_2$ (x = 1, 2, 3, 4), $Ca_8BiNa(PO_4)_6O$ и $Ca_8BiNa(PO_4)_{5,5}(VO_4)_{0,5}O$ – материалы для керамических имплантов, стимулирующие процессы регенерации.

Подводя итог, можно заключить, что представленная диссертационная работа как продолжает традиционные исследования веществ со структурой апатита, так и ставит новые вопросы и намечает дальнейшие пути развития изучения «технологической жемчужины».
Список сокращений и условных обозначений

- СОР Открытая кристаллографическая база данных/Crystallography Open Database
- HRTEM трансмиссионная (просвечивающая) электронная микроскопия высокого разрешения/high-resolution transmission electron microscopy
 - ICDS База данных кристаллических структур неорганических веществ/Inorganic Crystal Structure Database
 - IMA International Mineralogical Association/Международная Минералогическая Ассоциация
 - МТТ жёлтый тетразол CH₂N₄
- МТТ-тест колориметрический тест для оценки метаболической активности клеток
 - RW лабораторное исследование, позволяющее выявлять в крови маркеры сифилиса на любых стадиях
 - Т_т температура плавления
 - T_{tr} температура фазового перехода
 - β-ТКФ β модификация трикальций фосфата
 - АСМ атомная силовая микроскопия
 - ВИЧ вирус иммунодефицита человека
- ГАП/НАР гидроксиапатит/hydroxyapatite
 - ГПУ гексагональная плотнейшая упаковка
- ДМЕМ/DMEM модифицированная среда Дульбекко/Dulbecco's Modified Eagle Medium
 - ДМСО диметилсульфоксид
 - ДСК дифференциальная сканирующая калориметрия
 - ДТА дифференциальный термический анализ
 - ИК инфракрасный
 - ИЛ-6 интерлейкин-6 (IL-6) человека
 - КОЕ колониеобразующая единица
 - КПД коэффициент полезного действия
 - КР комбинационное рассеяние
 - КТР коэффициент теплового расширения
 - КЧ координационное число
 - МПА мясопептонный агар
 - МСК мезенхимальные стромальные клетки (человека)
 - МТТ колориметрический тест для оценки метаболической активности клеток
 - НАДФН никотинамидадениндинуклеотидфосфат
 - ОИР относительная интенсивность роста

- ПДК предельно допустимая концентрация
- Пр.гр. пространственная группа
 - ПЦР полимеразная цепная реакция
 - РЗЭ редкоземельные элементы
 - РФА рентгенофазовый анализ
 - РЭМ растровая электронная микроскопия
 - СЭМ сканирующая электронная микроскопия
 - ТБО твёрдые бытовые отходы
- ТОТЭ/SOFC твердотельный топливный элемент/solid oxide fuel cell
 - ТЭОС тетраэтоксисилан
 - ТЭС телячья эмбриональная сыворотка
 - ФН фибронектин
 - ФСБ фосфатно-солевой буфер
 - ЭИПС/SPS электроимпульсное плазменное спекание/spark plasma sintering
 - ЭПР электронный парамагнитный резонанс

Список литературы

- 1. Rakovan J.F., Pasteris J.D. A technological gem: Materials, medical, and environmental mineralogy of apatite // Elements. 2015. Vol. 11, № 3. P. 195–200.
- 2. Werner G.A. Arragonischer Apatit // Bergmannische J. 1788. Vol. 1. P. 95.
- 3. Terpstra R.A. et al. F faces of apatite and its morphology: Theory and observation // J. Cryst. Growth. 1986. Vol. 78, № 3. P. 468–478.
- 4. Pasero M. et al. Nomenclature of the apatite supergroup minerals // Eur. J. Mineral. 2010. Vol. 22, № 2. P. 163–179.
- Dorozhkin S. V. Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine // Materials (Basel).
 2009. Vol. 2, № 2. P. 399–498.
- Levinson A.A. A system of nomenclature for rare-earth minerals // Am. Mineral. 1966. Vol. 51. P. 152–158.
- 7. Burke E.A.J. Tidying up mineral names: An IMA-CNMNC scheme for suffixes, hyphens and diacritical marks // Mineral. Rec. 2008. Vol. 39, № 2. P. 131–135.
- 8. Nickel E.H. Standardization of polytype suffixes // Can. Mineral. 1993. Vol. 31. P. 767–768.
- 9. Hausmann J.F.L. Pyromorphit, in Handbuch der Mineralogie, Göttingen // Polychrom. 1813. P. 1090–1096.
- 10. Newberry N.G., Essene E.J., Peacor D.R. Alforsite, a new member of the apatite group: the barium analogue of chlorapatite. // Am. Mineral. 1981. Vol. 66, № 9–10. P. 1050–1053.
- 11. Hata M. et al. Structure of barium chlorapatite // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1979. Vol. 35, № 10. P. 2382–2384.
- Beudant F.S. Mimetèse, plomb arséniaté // Traité Élémentaire de Minéralogie. Paris, 18332. P. 594–595.
- Nickel E.H., Mandarino J.A. Procedures involving the IMA Commission on New Minerals and Mineral Names and guidelines on mineral nomenclature // Am. Mineral. 1987. Vol. 72. P. 1031–1042.
- Hata S. Abukumalite, a new yttrium mineral // Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. 1938. Vol. 34. P. 1018–1023.
- 15. McConnell D.L.B.-S.-R. The substitution of SiO₄- and SO₄-groups for PO₄-Groups in the apatite structure; Ellestadite, the end-member // Am. Mineral. 1937. Vol. 22. P. 977–986.
- Чесноков Б.В., Баженова Л.Ф., Бушмакин А.Ф. Фторэллестадит Са₁₀[(SO₄),(SiO₄)]₆F₂ новый минерал // Записки Всесоюзного Минералогического Общества. 1987. Т. 116, № 6. С. 743–746.
- Cavarretta G., Mottana A., Tecce F. Cesanite, Ca₂Na₃[(OH)(SO₄)₃], a sulphate isotypic to apatite, from the Cesano geothermal field (Latium, Italy) // Mineral. Mag. 1981. Vol. 44, № 335. P. 269–273.
- Frondel C. Two yttrium minerals: spencite and rowlandite // Can. Mineral. 1961. Vol. 6. P. 576– 581.
- 19. Jaffe H.W., Molinski V.J. Spencite, the yttrium analogue of Tritomite from Sussex County, New Jersey // Am. Mineral. 1962. Vol. 47, № 1890. P. 9–25.
- Knudsen A.C., Gunter M.E. Sedimentary phosphorites-an example: Phosphoria formation, southeastern Idaho, U.S.A // Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance. 2019. Vol. 48. P. 363–390.
- 21. Pan Y., Fleet M.E. Composition of the apatite-group minerals: substitution mechanisms and controlling factors // Reviews in Mineralogy and Geochemistry / ed. Kohn M.J., Rakovan J., Hughes J.M. Washington, DC: Mineralogical Society of America, 2002. P. 13–49.
- 22. Valsami-Jones E. Phosphorus in Environmental Technology Google Books // IWA Publ. 2005. P. 1–656.
- 23. Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T. Pigment Compendium Set: Pigment Compendium: A Dictionary of Historical Pigments. Butterworth-Heinemann, 2005.
- 24. Daubrée A. Expériences sur la production artificielle de l'apatite, de la topaze, et de quelques

autres métaux fluoriféres // Compt Rend Acad Sci Paris. 1851. Vol. 32. P. 625-628.

- 25. Uno M. et al. Thermal and mechanical properties of $AgPb_9(VO_4)_6I_2$ and $AgBa_9(VO_4)_6I_2$ // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 384. P. 300–302.
- 26. Onda A. et al. Hydrothermal synthesis of vanadate/phosphate hydroxyapatite solid solutions // Mater. Lett. 2008. Vol. 62, № 8–9. P. 1406–1409.
- Reinen D., Albrecht C., Kaschuba U. EPR- und ligandenfeldspektroskopische Untersuchungen an Chrom(V)-haltigen Apatiten und Spodiositen // Z. anorg. allg. Chem. 1990. Vol. 584. P. 71– 86.
- Reinen D., Lachwa H., Allman R. EPR- und ligandenfeldspektroskopische Untersuchungen an Mnv-haltigen Apatiten sowie die Struktur von Ba₅(MnO₄)₃Cl // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. 1986. Vol. 642. P. 71–88.
- 29. Beck H.P. et al. Synthesis and characterisation of chloro-vanadato-apatites (M = Ca, Sr, Ba) // Solid State Sci. 2006. Vol. 8, № 1. P. 64–70.
- Fiedler D.A., Albering È.H., Besenhard J.O. Characterization of strontium and barium manganates by abrasive stripping voltammetry // J. Solid State Electrochem. 1998. Vol. 2. P. 413–419.
- 31. Dardenne K., Vivien D. Color of Mn (V) -Substituted Apatites $A_{10}((B,Mn)O_4)_6F_2$, A= Ba, Sr, Ca; B=P, V // J. Solid State Chem. 1999. Vol. 472. P. 464–472.
- 32. Kottaisamy, M. Jagannathan R. et al. Eu^{2+} luminescence in $M_5(PO_4)_3X$ apatites, where M is Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} , and X is F⁻, Cl⁻, Br⁻ and OH⁻ // J. Phys. D. Appl. Phys. 1994. Vol. 27, No 10. P. 2210–2215.
- 33. Wilhelmi K.A., Jonsson O. X-Ray Studies on Some Alkali and Alkaline-Earth Chromates(V) // Acta Chem. Scand. 1965. Vol. 19. P. 177–184.
- 34. Zhu K. et al. Synthesis and crystallographic study of Pb-Sr hydroxyapatite solid solutions by high temperature mixing method under hydrothermal conditions // Mater. Res. Bull. 2009. Vol. 44, № 6. P. 1392–1396.
- Yoshimura M., Suda H. Hydrothermal processing of hydroxyapatite: past, present, and future // Hydroxyapatite and Related Materials / ed. Brown P., Constantze B. CRC Press, Inc., 1994. P. 45–72.
- 36. Suchanek W.L. et al. Mechanochemical-hydrothermal synthesis of carbonated apatite powders at room temperature // Biomaterials. 2002. Vol. 23, № 3. P. 699–710.
- 37. Бабаевская Н.В., Савин Ю.Н., Толмачев А.В. Структура и люминесцентные свойства Са_{10-х}M_x(PO₄)₆F₂ (M Pb, Mg), полученных из водных растворов и активированных ионами европия // Неорганические материалы. 2007. Т. 43, № 8. С. 976–980.
- Badraoui B. et al. Synthesis and characterization of Sr_(10-x)Cd_x(PO₄)₆Y₂ (Y = OH and F): A comparison of apatites containing two divalent cations // Mater. Res. Bull. 2009. Vol. 44, № 3. P. 522–530.
- 39. Соин А.В. и др. Синтез и исследование анионмодифицированных апатитов // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 45. С. 130–132.
- 40. Benmoussa H. et al. Electrical properties of lanthanum containing vanadocalcic oxyapatite // Mater. Res. Bull. 2000. Vol. 35. P. 369–375.
- 41. McCauley J.W., Roy R. Controlled nucleation and crystal growth of various CaCO₃ phases by the silica gel technique // Am. Miner. 1974. Vol. 59. P. 947–963.
- 42. Ito J. Silicate Apatites and Oxyapatites // Am. Mineral. 1968. Vol. 53, № 5–6. P. 890–907.
- 43. Sudarsanan K., Young R.A., Wilson A.J.C. The structures of some cadmium `apatites' Cd₅(MO₄)₃X. I. Determination of the structures of Cd₅(VO₄)₃I, Cd₅(PO₄)₃Br, Cd₃(AsO₄)₃Br and Cd₅(VO₄)₃Br // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1977. Vol. 33, № 10. P. 3136–3142.
- 44. Audubert F., Savariault J.M., Lacout J.L. Pentalead tris(vanadate) iodide, a defect vanadinitetype compound // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. International Union of Crystallography, 1999. Vol. 55, № 3. P. 271–273.

- 45. Prener J.S. The Growth and Crystallographic Properties of Calcium Fluor- and Chlorapatite Crystals // J. Electrochem. Soc. 1967. Vol. 114, № 1. P. 77.
- 46. Brendel T., Engel A., Russel C. Hydroxyapatite coating by polymeric route // J Mater Sci Mater Med. 1992. Vol. 3. P. 175–179.
- 47. McConnell D. Apatite its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilization, and Geologic and Biologic Occurrences. New York: Springer, 1973. 111 p.
- 48. Wilson R.M., Elliott J.C., Dowker S.E.P. Formate incorporation in the structure of Ca-deficient apatite: Rietveld structure refinement // J. Solid State Chem. 2003. Vol. 174, № 1. P. 132–140.
- 49. Mehmel M. Über die Struktur des Apatits. L // Zeitschrift für Krist. 1930. Vol. 75. P. 323–331.
- Naray-Szabo S. The structure of (CaF)Ca₄(PO₄)₃ // Zeitschrift fur Krist. 1930. Vol. 75. P. 387– 398.
- Baikie T. et al. Polysomatic apatites // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 2010. Vol. 66, № 1. P. 1–16.
- 52. Drouet C. A Comprehensive Guide to Experimental and Predicted Thermodynamic Properties of Phosphate Apatite Minerals in view of Applicative Purposes // J. Chem. Thermodyn. 2015. Vol. 81. P. 143–159.
- 53. Elliot J.C. Studies in Inorganic Chemistry 18. Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates. Elsevier, 1994.
- 54. Fleet M.E., Liu X. Local structure of channel ions in carbonate apatite // Biomaterials. 2005. Vol. 26, № 36. P. 7548–7554.
- 55. Hughes J.M., Cameron M., Crowley K.D. Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites // Am. Mineral. 1989. Vol. 74, № 7–8. P. 870–876.
- 56. Luo Y. et al. Site preference of U and Th in Cl, F, and Sr apatites // Am. Mineral. 2009. Vol. 94, № 2-3. P. 345-351.
- Hughes J.M., Cameron M., Crowley K.D. Crystal structures of natural ternary apatites: solid solution in the Ca₅(PO₄)₃X (X=F, OH, Cl) system // Am. Mineral. 1990. Vol. 75, № 3–4. P. 295–304.
- 58. White T.J., ZhiLi D. Structural derivation and crystal chemistry of apatites // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 2003. Vol. 59, № 1. P. 1–16.
- Lim S.C. et al. Apatite metaprism twist angle (φ) as a tool for crystallochemical diagnosis // J. Solid State Chem. Elsevier, 2011. Vol. 184, № 11. P. 2978–2985.
- 60. Wyckoff R.W.G. Crystal Structures: Inorganic Compounds R_x(MX₄)_y, R_x(M_nX_p)_y, Hydrates and Ammoniates. Interscience Publishers, 1965.
- 61. Calos N.J., Kennard C.H., Davis R.L. Crystal structure of mimetite, Pb₅(AsO₄)₃Cl // Zeitschrift fur Krist. New Cryst. Struct. 1990. Vol. 191, № 1–2. P. 125–129.
- 62. Dai Y., Hughes J.M. Crystal-structure refinements of Vanidinite and Pyromorphite // Can. Mineral. 1989. Vol. 27. P. 189–192.
- 63. Elliott J.C., Mackie P.E., Young R.A. Monoclinic hydroxyapatite // Science (80-.). 1973. Vol. 180, № 4090. P. 1055–1057.
- 64. Pramana S.S., Klooster W.T., White T.J. A taxonomy of apatite frameworks for the crystal chemical design of fuel cell electrolytes // J. Solid State Chem. 2008. Vol. 181, № 8. P. 1717–1722.
- 65. Baikie T. et al. A multi-domain gem-grade Brazilian apatite // Am. Mineral. 2012. Vol. 97, № 10. P. 1574–1581.
- 66. Dai Y.-S., Hughes J.M., Moore P.B. The crystal structures of mimetite and clinomimetite, Pb₅(AsO₄)₃Cl // Can. Mineral. 1991. Vol. 29. P. 369–376.
- 67. Effenberger H., Pertlik F. The crystal structure of finnemanite, Pb₅Cl(AsO₃)₃, with a comparison to the structure-type of chlorapatite, Ca₅Cl(PO₄)₃ // TMPM Tschermaks Mineral. und Petrogr. Mitteilungen. 1979. Vol. 26, № 1–2. P. 95–107.
- 68. Baikie T. et al. Crystal chemistry of mimetite, Pb₁₀(AsO₄)₆Cl_{1.48}O_{0.26}, and finnemanite, Pb₁₀(AsO₃)₆Cl₂ // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 2008. Vol. 64, № 1. P. 34–41.

- 69. El Koumiri M. et al. Crystal structure of the lacunar apatite NaPb₄(PO₄)₃ // Mater. Res. Bull. 2000. Vol. 35, № 4. P. 503–513.
- Kang D.H., Wontcheu J., Schleid T. Nd₅O₄Cl[AsO₃]₂ and Gd₅O₄Br₃[SeO₃]₂: Two lanthanoid oxide halides with complex "lone-pair" oxoanions // Solid State Sci. 2009. Vol. 11, № 2. P. 299–304.
- 71. Naddari T. et al. Structure and ionic conductivity of the lacunary apatite Pb₆Ca₂Na₂(PO₄)₆ // Solid State Ionics. 2003. Vol. 158, № 1–2. P. 157–166.
- 72. Baud G. et al. Crystalchemical study of the double oxides of rhenium and the alkaline-earth elements // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. Vol. 40, № 8. P. 1605–1606.
- Vegas A., Jansen M. Structural relationships between cations and alloys; an equivalence between oxidation and pressure // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 2002. Vol. 58, № 1. P. 38–51.
- 74. El Feki H., Savariault J.M., Ben Salah A. Structure refinements by the Rietveld method of partially substituted hydroxyapatite: Ca₉Na_{0.5}(PO₄)_{4.5}(CO₃)_{1.5}(OH)₂ // J. Alloys Compd. 1999. Vol. 287. P. 114–120.
- 75. Pramana S.S. Apatite electrolytes: design, synthesis and modeling. Nanyang Technology University, 2011. 177 p.
- 76. León-Reina L. et al. Crystalchemistry and oxide ion conductivity in the lanthanum oxygermanate apatite series // Chem. Mater. 2003. Vol. 15, № 10. P. 2099–2108.
- 77. Tolchard J.R., Islam M.S., Slater P.R. Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatitetype materials La_{9.33}Si₆O₂₆ and La₈Sr₂Si₆O₂₆ // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13, № 8. P. 1956– 1961.
- 78. Masubuchi Y. et al. Oxide ion conduction mechanism in RE_{9.33}(SiO₄)₆O₂ and Sr₂RE₈(SiO₄)₆O₂ (RE = La, Nd) from neutron powder diffraction // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177, № 3–4. P. 263–268.
- 79. León-Reina L. et al. Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14, № 7. P. 1142–1149.
- León-Reina L. et al. Interstitial oxygen in oxygen-stoichiometric apatites // J. Mater. Chem. 2005. Vol. 15, № 25. P. 2489–2498.
- 81. León-Reina L. et al. Interstitial oxide positions in oxygen-excess oxy-apatites // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177, № 15–16. P. 1307–1315.
- 82. Okudera H. et al. Structure of oxide ion-conducting lanthanum oxyapatite, La_{9.33}(SiO₄)₆O₂ // Solid State Ionics. 2005. Vol. 176, № 15–16. P. 1473–1478.
- Nakayama S., Highchi M. Electrical properties of apatite-type oxide ionic conductors RE_{9.33}(SiO₄)₆O₂ (RE = Pr, Nd and Sm) single crystals // J. Mater. Sci. Lett. 2001. Vol. 20. P. 913–915.
- 84. Kreidelr E.R., Hummel F.A. Crystal Chemistry of Apatite. Structure Fields of Fluor-and Chlorapatite // Am. Mineral. 1970. Vol. 55, № 1–2. P. 170–184.
- 85. Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates / ed. Elliott J.C. Amsterdam: Elsevier B.V., 1994. 384 p.
- Sudarsanan K., Young R.A. Structure of strontium hydroxide phosphate, Sr₅(PO₄)₃OH // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. International Union of Crystallography, 1972. Vol. 28, № 12. P. 3668–3670.
- 87. Hughes J.M., Cameron M., Crowley K.D. Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites // Am. Mineral. 1989. Vol. 74, № 7–8. P. 870–876.
- 88. Fleet M.E., Liu X., Pan Y. Rare-earth elements in chlorapatite [Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂]: Uptake, site preference, and degradation of monoclinic structure // Am. Mineral. 2000. Vol. 85, № 10. P. 1437–1446.
- 89. Rakovan J.F., Hughes J.M. Strontium in the apatite structure: Strontian fluorapatite and belovite-(Ce) // Can. Mineral. 2000. Vol. 38, № 4. P. 839–845.
- 90. Rey C., Trombe J.C., Montel G. Some features of the incorporation of oxygen in different

oxidation states in the apatitic lattice-III Synthesis and properties of some oxygenated apatites // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. Vol. 40, № 1. P. 27–30.

- 91. Boudreau A.E. Fluid evolution in layered intrusions: Evidence from the chemistry of halogenbearing minerals // Magmas, Fluids, and Ore Deposits / ed. Thompson J.F.H. Mineral Assoc Can Short Course Series, 1995. P. 45–45.
- 92. Ruszala F., Kostiner E. Preparation and characterization of single crystals in the apatite system Ca₁₀(PO₄)₆(Cl,OH)₂ // J. Cryst. Growth. 1975. Vol. 30. P. 93–95.
- 93. O'Reilly S.Y., Griffin W.L. Apatite in the mantle: Implications for metasomatic processes and high heat production in Phanerozoic mantle // Lithos. 2000. Vol. 53, № 3–4. P. 217–232.
- 94. Dong P., Pan Y. F-Cl-Br partitioning between apatites and halide-rich melts: Experimental studies and applications // Geol Ass Can Miner. Ass Can Abstr. 2002. Vol. 27. P. 29–31.
- 95. Baud G. et al. Structure de nouvelles apatites au rhenium contenant des anions volumineux: Ba₁₀(ReO₅)₆X₂ (X = Br, I) // Mater. Res. Bull. 1979. Vol. 14, № 5. P. 675–682.
- 96. Audubert F., Savariault J.M., Lacout J.L. Pentaleadtris (vanadate) iodide, a defect vanadinitetype compound // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 1999. Vol. 55. P. 271–273.
- 97. Böhlke J.K., Irwin J.J. Laser microprobe analyses of Cl, Br, I, and K in fluid inclusions: Implications for sources of salinity in some ancient hydrothermal fluids // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. Vol. 56, № 1. P. 203–225.
- 98. Berndt M.E., Seyfried W.E. Calibration of Br/Cl fractionation during subcritical phase separation of seawater: Possible halite at 9 to 10°N East Pacific Rise // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. Vol. 61, № 14. P. 2849–2854.
- 99. Dowker S.E.P., Elliott J.C. Infrared study of the formation, loss, and location of cyanate and cyanamide in thermally treated apatites // J. Solid State Chem. 1983. Vol. 49, № 3. P. 334–340.
- Ito A. et al. Structure of borate groups in borate-containing apatite // J. Ceram. Soc. Japan. 1988. Vol. 96. P. 695–697.
- 101. Dugas J., Rey C. Electron spin resonance characterization of superoxide ions in some oxygenated apatites // J. Phys. Chem. 1977. Vol. 81, № 14. P. 1417–1419.
- Besse J.P. et al. Mise en evidence de l'ion O²⁻ Dans l'apatite au rhenium Ba₅(ReO₅)₃O₂ // Mater. Res. Bull. 1980. Vol. 15, № 9. P. 1255–1261.
- 103. Tochon-Danguy H.J. et al. Paramagnetic and crystallographic effects of low temperature ashing on human bone and tooth enamel // Calcif. Tissue Res. 1978. Vol. 25, № 1. P. 99–104.
- 104. Dowker S.E.P., Elliott J.C. Infrared study of the formation, loss, and location of cyanate and cyanamide in thermally treated apatites // J. Solid State Chem. 1983. Vol. 49, № 3. P. 334–340.
- 105. Dugas J. et al. Etude par RPE de l'ion NO2²⁻ dans une apatite nitrée // J. Solid State Chem. 1978. Vol. 24. P. 143–151.
- Mathew M. et al. Lead alkali apatites without hexad anion: The crystal structure of Pb₈K₂(PO₄)₆
 // J. Solid State Chem. 1980. Vol. 35, № 1. P. 69–76.
- Hata M., Marumo F., Iwai S. Structure o f a Lead Apatite Pb₉(PO₄)₆ // Acta Cryst. 1980. Vol. B36. P. 2128–2130.
- Merker L. et al. Lead ions and empty halide sites in apatites // Am. Mineral. 1970. Vol. 55. P. 1435–1436.
- 109. Labarthe J.-C. et al. Sur la structure des apatites phosphocalciques carbonatées de type B // Compt Rend Acad Sci. 1973. Vol. 276. P. 1175–1178.
- 110. Wondratschek H. Untersuchungen zur kristallchmie der blei-apatite (pyromorphite) // N Jahrb Miner. Abh. 1963. Vol. 99. P. 113–160.
- 111. Sudarsanan K., Young R.A. Structure of partially substituted chlorapatite (Ca₂Sr)₅(PO₄)₃Cl // Acta Crystallogr. 1980. Vol. 36. P. 1525–1530.
- 112. Takahashi M. et al. Single-Crystal Growth and Structure Determination of a New Oxide Apatite, NaLa₉(GeO₄)₆O₂ // J. Solid State Chem. 1998. Vol. 139, № 2. P. 304–309.
- 113. Buvaneswari G., Varadaraju U.V. Synthesis and characterization of new apatiterelatedphosphates // J. Solid State Chem. 2000. Vol. 149. P. 133–136.

- 114. Elliott J.C. The crystallographic structure of dental enamel and related apatites. University of London, 1964.
- 115. Trombe J.C., Montel G. On the existence of bivalent ions in the apatite channels: A new example-Phosphocalcium cyanamido-apatite // J. Solid State Chem. 1981. Vol. 40, № 2. P. 152–160.
- 116. Ivanova T.I. et al. Crystal structure of calcium-deficient carbonated hydroxyapatite. Thermal decomposition // J. Solid State Chem. 2001. Vol. 160, № 2. P. 340–349.
- 117. Rey C., Trombe J.-C., Montel G. Sur la fixation de la glycine dans le réseau des phosphates à structure d'apatite // J Chem Res. 1978. Vol. 188. P. 2401–2416.
- 118. Bonel G. et al. Apatitic calciumorthophosphates and related compounds for biomaterials preparation // Ann New York Acad Sci. 1988. Vol. 523. P. 115–130.
- 119. Rakovan J. et al. Structural characterization of U(VI) in apatite by x-ray absorption spectroscopy // Environ. Sci. Technol. 2002. Vol. 36, № 14. P. 3114–3117.
- 120. Suetsugu Y. et al. Structure analysis of A-type carbonate apatite by a single-crystal X-ray diffraction method // J. Solid State Chem. 2000. Vol. 155, № 2. P. 292–297.
- 121. Pushcharovskii D.Y., Nadezhina T.N., Khomyakov A.P. Crystal structure of strontium apatite from Khibiny // Sov. Physics. Crystallogr. 1987. Vol. 32. P. 524–526.
- 122. Chakhmouradian A.R., Reguir E.P., Mitchell R.H. Strontium-apatite: New occurrences, and the extent of Sr-FOR-Ca substitution in apatite-group minerals // Can. Mineral. 2002. Vol. 40, № 1. P. 121–136.
- Akhavan-Niaki A.N. Contribution a l'étude des substitutions dans les apatites // Ann Chim. 1961. Vol. 6. P. 51–79.
- 124. Miyake M., Ishigaki K., Suzuki T. Structure refinements of Pb²⁺ ion-exchanged apatites by xray powder pattern-fitting // J. Solid State Chem. 1986. Vol. 61, № 2. P. 230–235.
- 125. Trans D. et al. Barium Calcium Hydroxyapatite Solid Solutions. 1984. Vol. 5. P. 1091–1093.
- 126. Engel G., Krieg F., Reif G. Mischkristallbildung und Kationenordnung im System Bleihydroxylapatit-Calciumhydroxylapatit // J. Solid State Chem. 1975. Vol. 15, № 2. P. 117– 126.
- 127. Khudolozhkin V.O., Urusov V.S., Kurash V.V. Mössbauer study of the ordering of Fe²⁺ in the fluor-apatite structure // Geochem Intl. 1974. Vol. 11. P. 748–750.
- 128. Neuman W.F., Mulryan B.J. Synthetic hydroxyapatite crystals IV. Magnesium incorporation // Calcif. Tissue Res. 1971. Vol. 7, № 1. P. 133–138.
- 129. Grisafe D.A., Hummel F.A. Crystal Chemistry and Color in Apatites Containing Cobalt, Nickel, and Rare-earth Ions // Am. Mineral. 1970. Vol. 55, № 68. P. 1131.
- Rønsbo J.G. Coupled substitution involving REEs and Na and Si in apatites in alkaline rocks from the Illimaussaq intrusions, South Greenland, and the petrological implications // Am. Mineral. 1989. Vol. 74. P. 896–901.
- 131. Roeder P.L. et al. Cathodoluminescence and microprobe study of rare-earth elements in apatite. // Am. Mineral. 1987. Vol. 72, № 7–8. P. 801–811.
- 132. Comodi P. et al. A multi-method analysis of Si-, S- and REE -rich apatite from a new find of kalsilite-bearing leucitite (Abruzzi, Italy) // Mineral. Mag. 1999. Vol. 63, № 5. P. 661–672.
- 133. Schwarz H. Apatite des typs $Pb_6K_4(X^VO_4)_4(X^{VI}O_4)_2$ ($X^V = P,As; X^{VI} = S, Se$) // Z Anorg Allgem Chem. 1967. Vol. 356. P. 29–35.
- 134. D.R. Simpson. Substitution in Apatite : Low Temperature Fluoride-Hydroxyl Apatite // Am. Mineral. 1968. Vol. vol.53, № 1938. P. 1953–1964.
- 135. Doi Y. et al. ESR and IR studies of carbonate-containing hydroxyapatites // Calcif. Tissue Int. 1982. Vol. 34, № 1. P. 178–181.
- 136. Vignoles M., Bonel G., Young R.A. Occurrence of nitrogenous species in precipitated B-type carbonated hydroxyapatites // Calcif. Tissue Int. 1987. Vol. 40, № 2. P. 64–70.
- 137. Fleet M.E., Pan Y. Rare earth elements in apatite: Uptake from H₂O-bearing phosphate-fluoride melts and the role of volatile components // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. Vol. 61, № 22.

P. 4745–4760.

- 138. Grandjean-Lécuyer P., Feist R., Albarède F. Rare earth elements in old biogenic apatites // Geochim. Cosmochim. Acta. 1993. Vol. 57, № 11. P. 2507–2514.
- 139. Holmden C. et al. Isotopic and elemental systematics of Sr and Nd in 454 Ma biogenic apatites: Implications for paleoseawater studies // Earth Planet. Sci. Lett. 1996. Vol. 142, № 3–4. P. 425– 437.
- 140. Борисов С.В., Клевцова Р.Ф. Кристаллическая структура РЗЭ-Sr апатита // Журнал структурной химии. 1963. № 4. С. 629–631.
- Urusov V.S., Khudolozhkin V.O. An energy analysis of cation ordering in apatite // Geochem Intl. 1974. Vol. 11. P. 1048–1053.
- 142. Serret A., Cabañas M. V., Vallet-Regi M. Stabilization of calcium oxyapatites with lanthanum(III)-created anionic vacancies // Chem. Mater. 2000. Vol. 12, № 12. P. 3836–3841.
- 143. Cherniak D.J. Rare earth element diffusion in apatite // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. Vol. 64, № 22. P. 3871–3885.
- 144. Suitch P.R. et al. Structural consequences of the coupled substitution of Eu,S in calcium sulfoapatite // J. Solid State Chem. 1986. Vol. 63, № 2. P. 267–277.
- 145. Taitai A., Lacout J.L. On the coupled introduction of Eu³⁺ and S²⁻ ions into strontium apatites // J. Phys. Chem. Solids. 1989. Vol. 50, № 8. P. 851–855.
- 146. Пеков И.В. и др. Беловит-(La), Sr₃Na(La,Ce)(PO₄)₃(F,OH), новый редкоземельный минерал группы апатита // Записки Всероссийского Минералогического Общества. 1996. Т. 125. С. 101–109.
- 147. Mayer I., Roth R.S., Brown W.E. Rare earth substituted fluoride-phosphate apatites // J. Solid State Chem. 1974. Vol. 11, № 1. P. 33–37.
- 148. Khudolozhkin V.O. et al. Dependence of structural ordering of rare earth atoms in the isomorphous series apatite-britholite (abukumalite) on composition and temperature // Geochem Intl. 1973. Vol. 10. P. 1171–1177.
- 149. DeBoer B.G. et al. Determination of the antimony substitution site in calcium fluorapatite from powder X-ray diffraction data // Acta Crystallogr. Sect. B. International Union of Crystallography, 1991. Vol. 47, № 5. P. 683–692.
- 150. Moran L.B., Berkowitz J.K., Yesinowski J.P. F¹⁹ and P³¹ magic-angle spinning nuclear magnetic resonance of antimony(III)-doped fluorapatite phosphors: Dopant sites and spin diffusion // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45, № 10. P. 5347–5360.
- 151. Huang J., Sleight A.W. The apatite structure without an inversion center in a new bismuth calcium vanadium oxide: BiCa₄V₃O₁₃ // J. Solid State Chem. 1993. Vol. 104, № 1. P. 52–58.
- Mayer I., Semadja A. Bismuth Substituted Calcium, Strontium, and Lead Apatites. 1983. Vol. 46. P. 363–366.
- 153. Arden K.M., Halden N.M. Crystallization and alteration history of britholite in rare-earthelement-enriched pegmatitic segregations associated with the Eden Lake Complex, Manitoba, Canada // Can. Mineral. 1999. Vol. 37. P. 1239–1253.
- 154. Della Ventura G. et al. Britholite-hellandite intergrowths and associated REE-minerals from the alkali-syenitic ejecta of the Vico volcanic complex (Latium, Italy): petrological implications bearing on REE mobility in volcanic systems // Eur. J. Mineral. 1999. Vol. 11, № 5. P. 843–854.
- 155. Oberti R. et al. On the symmetry and crystal chemistry of britholite: New structural and microanalytical data // Am. Mineral. 2001. Vol. 86, № 9. P. 1066–1075.
- 156. Clarke R.S., Altschuler Z.S. Determination of the oxidation state of uranium in apatite and phosphorite deposits // Geochim. Cosmochim. Acta. 1958. Vol. 13, № 2–3. P. 127–142.
- 157. Baumer A. et al. Chlorapatite de synthésis: substitution et inclusions de Mn, Ce, U et Th traces // Can. Mineral. 1983. Vol. 21. P. 567–573.
- 158. Nobes R.H. et al. An ab initio study of hydrogarnets // Am. Mineral. 2000. Vol. 85. P. 1706– 1715.

- 159. Armbruster T. et al. Structure, compressibility, hydrogen bonding, and dehydration of the tetragonal Mn³⁺ hydrogarnet, henritermierite // Am. Mineral. 2001. Vol. 86, № 1–2. P. 147–158.
- Persiel E.-A., Blanc P., Ohnenstetter D. As-bearing fluorapatite in manganiferous deposits from St. Marcel-Praborna, Val d'Aosta, Italy // Can. Mineral. 2000. Vol. 38. P. 101–117.
- 161. Bothe J. V., Brown P.W. Arsenic immobilization by calcium arsenate formation // Environ. Sci. Technol. 1999. Vol. 33, № 21. P. 3806–3811.
- Kingsley J.D., Prener J., Segall B. Spectroscopy of (MnO₄)³⁻ in Calcium Halophosphates // Phys. Rev. 1965. Vol. 137 (1A). P. A189–A202.
- 163. Banks E., Jaunarajsib K.L. Chromium Analogs of Apatite and Spodiosite // Inorg. Chem. 1965. Vol. 4, № 1. P. 78–83.
- 164. Banks E., Greenblatt M., McGarvey B.R. Electron spin resonance of CrO₄³⁻ in chloroapatite Ca₅(PO₄)₃Cl // J. Solid State Chem. 1971. Vol. 3, № 2. P. 308–313.
- Liu Y., Comodi P. Some aspects of the crystal-chemistry of apatites // Mineral. Mag. 1993. Vol. 57, № 389. P. 709–719.
- 166. Peng G.Y., Luhr J.F., McGee J.J. Factors Controlling Sulfur Concentrations In Volcanic Apatite // Am. Mineral. 1997. Vol. 82, № 28. P. 1210–1224.
- 167. Khorari S. et al. The coupled isomorphic substitution $2(PO_4)^{3-} = (SO_4)^{2-} + (SiO_4)^{4-}$ in synthetic apatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$: a study by X-ray diffraction and vibrational spectroscopy // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1994. Vol. 31. P. 921–934.
- 168. Rouse R.C., Dunn P.J. A contribution to the crystal chemistry of ellestadite and the silicate sulfate apatites. // Am. Mineral. 1982. Vol. 67, № 1–2. P. 90–96.
- 169. Steele I.M., Pluth J.J., Livingstone A. Crystal structure of mattheddleite: a Pb, S, Si phase with the apatite structure // Mineral. Mag. 2000. Vol. 64, № 5. P. 915–921.
- Hughes J.M., Drexler J.W. Cation substitution in the apatite tetrahedral site: crystal structures of type hydroxylellestadite and type fermorite // Neues Jahrb. für Mineral. 1991. Vol. 1991. P. 327–336.
- 171. Wilson R.M., Elliott J.C., Dowker S.E.P. Rietveld refinement of the crystallographic structure of human dental enamel apatites // Am. Mineral. 1999. Vol. 84, № 9. P. 1406–1414.
- 172. Schwarz H. Apatite des typs $M^{II}_{10}(X^{VI}O_4)_3(X^{IV}O_4)_3$ ($M^{II} = Sr,Pb; X^{VI} = S, Cr; X^{IV} = Si,Ge$) // Z Anorg Allgem Chem. 1967. Vol. 356. P. 36–45.
- 173. Schwarz H. Strontiumapatite des typs $Sr_{10}(PO_4)_4(X^{IV}O_4)_2 (X^{IV} = Si, Ge) // Z$ Anorg Allgem Chem1. 1968. Vol. 357. P. 43–53.
- 174. Frondel C., Ito J. Geochemistry of germanium in the oxidized zone of the Tsumeb Mine, South-West Africa // Am. Mineral. 1957. Vol. 42. P. 743–753.
- 175. Harris R.K., Leach M.J., Thompson D.P. Silicon-29 Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of Some Lanthanum and Yttrium Silicon Oxynitride Phases // Chem. Mater. 1989. Vol. 1, № 3. P. 336–338.
- 176. Dupree R., Lewis M.H., Smith M.E. High resolution silicon-29 nuclear magnetic resonance in the Y-Si-O-N system // J. Am. Chem. Soc. 1988. Vol. 110. P. 1083–1087.
- Gaudé J. et al. Composés à structure apatite. I. Structure de l'oxynitrure Sm₁₀Si₆N₂O₂₄ // Bull Soc fr Minéral Cristal. 1975. Vol. 98. P. 214–217.
- 178. Mazza D. et al. Synthesis and neutron diffraction study of La₅Si₂BO₁₃, an analog of the apatite mineral // J. Solid State Chem. 2000. Vol. 155, № 2. P. 389–393.
- 179. El Feki H. et al. Localization of potassium in substituted lead hydroxyapatite: Pb_{9.30}K_{0.60}(PO₄)₆(OH)_{1.20} by X-ray diffraction // Solid State Sci. 2000. Vol. 2, № 7. P. 725–733.
- 180. Nounah A., Lacout J.L., Savariault J.M. Localization of cadmium in cadmium-containing hydroxy- and fluorapatites // J. Alloys Compd. 1992. Vol. 188, № C. P. 141–146.
- 181. Bigi A. et al. Strontium-substituted hydroxyapatite nanocrystals // Inorganica Chim. Acta. 2007. Vol. 360, № 3. P. 1009–1016.
- 182. Wakamura M., Kandori K., Ishikawa T. Surface structure and composition of calcium hydroxyapatites substituted with Al(III), La(III) and Fe (III) ions // Colloid Surf. A—

Physicochem. Eng. Asp. 2000. Vol. 164. P. 297–305.

- 183. Kannan S. et al. Synthesis and characterization of magnesium substituted biphasic mixtures of controlled hydroxyapatite/β-tricalcium phosphate ratios // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178, № 10. P. 3190–3196.
- 184. Gibson I.R., Bondfield W. Preparation and characterization of Mg/ carbonate co-substituted hydroxyapatites // J. Mater. Sci.-Mater. Med. 2002. Vol. 13. P. 685–693.
- 185. Landi E. et al. Biomimetic Mg- and Mg,CO₃-substituted hydroxyapatites: synthesis characterization and in vitro behaviour // Journal of the European Ceramic Society. 2006. Vol. 26, № 13. P. 2593–2601.
- 186. Acchar W., Ramalho E.G. Effect of MnO₂ addition on sintering behavior of tricalcium phosphate: premilinary results // Mater. Sci. Eng. C. 2008. Vol. 28. P. 248–252.
- 187. Li M. et al. Structural characterization of zinc-substituted hydroxyapatite prepared by hydrothermal method // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2008. Vol. 19, № 2. P. 797–803.
- 188. Niespodziana K. et al. Fabrication and properties of titanium-hydroxyapatite nanocomposites // Mater. Chem. Phys. 2010. Vol. 123, № 1. P. 160–165.
- 189. Kim H.W. et al. Strontium substituted calcium phosphate biphasic ceramics obtained by a powder precipitation method // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2004. Vol. 15, № 10. P. 1129–1134.
- 190. Brock W.H. The Norton history of chemistry. New York: WW Norton & Company, 1993. 285 p.
- 191. Lutze W., Ewing R.C. Radioactive waste forms for the future. Amsterdam: North-Holland, 1988.
- 192. Orlova A.I., Ojovan M.I. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization // Materials (Basel). 2019. Vol. 12, № 16.
- 193. Orlova A.I. Crystalline phosphates for HLW immobilization composition, structure, properties and production of ceramics. Spark Plasma Sintering as a promising sintering technology // J. Nucl. Mater. 2022. Vol. 559. P. article number 153407.
- 194. Roy R. Radioactive waste disposal. New York: Pergamon Press, 1982. 356 p.
- 195. Utsunomiya S. et al. Ion-beam and electron-beam irradiation of synthetic britholite // J. Nucl. Mater. 2003. Vol. 322. P. 180–188.
- 196. Engin N.O., Tas A.C. Preparation of porous Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ and beta-Ca₃(PO₄)₂ bioceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83. P. 1581–1584.
- Ewing R.C. et al. Radiation-induced amorphization // Rev. Mineral. Geochemistry. 2000. Vol. 39. P. 319–354.
- 198. Audubert F., Lartigue J. Iodine immobilization in apatites // Atalante Conf. 2000. Vol. 3. P. 6-9.
- Vance E.R. et al. Pu, U, and Hf incorporation in Gd silicate apatite // J. Am. Ceram. Soc. 2003. Vol. 86. P. 1223–1225.
- 200. Dong Z. et al. Model apatite systems for the stabilization of toxic metals: I, calcium lead vanadate // J. Am. Ceram. Soc. 2002. Vol. 85, № 10. P. 2515–2522.
- 201. Kim J.Y., Dong Z., White T.J. Model apatite systems for the stabilization of toxic metals: II, cation and metalloid substitutions in chlorapatites // J. Am. Ceram. Soc. 2005. Vol. 88, № 5. P. 1253–1260.
- Matsumura Y., Kanai H., Moffat J.B. Catalytic oxidation of carbon monoxide over stoichiometric and non-stoichiometric hydroxyapatites // J Chem Soc, Faraday Trans. 1997. Vol. 93. P. 4383–4387.
- 203. Langille E., Bottaro C.S., Drouin A. A novel use of catalytic zinc-hydroxyapatite columns for the selective deprotection of N-tert-butyloxycarbonyl (BOC) protecting group using flow chemistry // J. Flow Chem. 2020. Vol. 10, № 2. P. 377–387.
- 204. Li S. et al. Hydroxyapatite-based catalysis in environmental decontamination // J. Clean. Prod. Elsevier Ltd, 2022. Vol. 380, № P2. P. 134961.
- 205. Zahouily M. et al. Hydroxyapatite: new efficient catalyst for the Michael addition // Catal. Communications. 2003. Vol. 4. P. 521–552.

- 206. Nishikawa H., Omamiuda K. Photocatalytic activity of hydroxyapatite for methyl mercaptane // J. Mol. Catal. 2002. Vol. 179. P. 193–200.
- 207. Botta C. et al. Structural investigations, high temperature behavior and phase transition of Na₆Ca₄(SO₄)₆F₂ // Mineral. Petrol. 2014. Vol. 108, № 4. P. 487–501.
- 208. Kahlenberg V., Krüger H. LaAlSiO₅ and apatite-like La_{9.71}(Si_{0.81}Al_{0.19}O₄)₆O₂ the crystal structures of two synthetic lanthanum aluminosilicates // Solid State Sci. 2004. Vol. 6. P. 553–560.
- 209. Sansom J.E.H., Sermon P.A., Slater P.R. Synthesis and conductivities of the Ti doped apatitetype phases (La/Ba)_{10-x}(Si/Ge)_{6-y}Ti_yO_{26+z} // Solid State Ionics. 2005. Vol. 176, № 19–22. P. 1765–1768.
- 210. Ansom J.E.H., Slater P.R. Oxide ion conductivity in the mixed Si/Ge apatite-type phases La_{9.33}Si_{6-x}Ge_xO₂₆ // Solid State Ionics. 2004. Vol. 167. P. 23–27.
- Nakayama S., Kageyama T., Sadaokac Y. Ionic Conductivity of Lanthanoid Silicates, Ln₁₀(SiO₄)₆O₃ (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb) // J. MATER. CHEM. 1995. Vol. 5. P. 1801–1805.
- 212. Conca J.L., Wright J. An Apatite II permeable reactive barrier to remediate groundwater containing Zn, Pb and Cd // Appl. Geochemistry. 2006. Vol. 21, № 12. P. 2188–2200.
- 213. Mysore T.H.M. et al. Apatite insights: From synthesis to biomedical applications // Eur. Polym. J. Elsevier Ltd, 2024. Vol. 209, № November 2023. P. 112842.
- 214. Dorozhkin S. V. Current state of bioceramics // J. Ceram. Sci. Technol. 2018. Vol. 9, № 4. P. 353–370.
- 215. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphate (CaPO₄) biocomposites with natural and synthetic polymers // Biocomposites: Advances in Research and Applications / ed. Bush J.R. New York: Nova Science Publishers, Inc, 2023. P. 1–103.
- 216. Комлев В.С., Баринов С.М. Биокерамика на основе фосфатов кальция. Москва: Наука, 2014. 204 с.
- 217. Kalita V.I., Komlev D.I., Radiuk A.A. Physics, Chemistry, and Mechanics of Formation of Bioactive Surfaces on Implants // Inorg. Mater. Appl. Res. 2022. Vol. 13, № 5. P. 1145–1160.
- 218. Wang J.-S. Basic fibroblast growth factor for stimulation of bone formation in osteoinductive or conductive implants // Acta Orthop. Scand. 1996. Vol. 67, № sup269. P. 1–33.
- 219. Sepulveda P. et al. In vivo evaluation of hydroxyapatite foams // J. Biomed. Mater. Res. 2002. Vol. 62, № 4. P. 587–592.
- 220. Oezel L. et al. Effect of antibiotic infused calcium sulfate/hydroxyapatite (CAS/HA) insets on implant-associated osteitis in a femur fracture model in mice // PLoS One. 2019. Vol. 14, № 3. P. e0213590.
- 221. Prevéy P.S. X-ray diffraction characterization of crystallinity and phase composition in plasmasprayed hydroxyapatite coatings // J. Therm. Spray Technol. 2000. Vol. 9. P. 369–376.
- 222. Xu S. et al. RF Plasma Sputtering Deposition of Hydroxyapatite Bioceramics: Synthesis, Performance, and Biocompatibility // Plasma Process. Polym. 2005. Vol. 2, № 5. P. 373–390.
- 223. Lee I.-S. et al. Industrial application of ion beam assisted deposition on medical implants // Surf. Coatings Technol. 2007. Vol. 201, № 9–11. P. 5132–5137.
- 224. Park D.-S. et al. Improved biocompatibility of hydroxyapatite thin film prepared by aerosol deposition // J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater. 2010. Vol. 94B, № 2. P. 353–358.
- 225. Kwan J.C. et al. Biomimicry and 3D-Printing of Mussel Adhesive Proteins for Regeneration of the Periodontium—A Review // Biomimetics. 2023. Vol. 8, № 1. P. article number 78.
- 226. Saber-Samandari S., Nezafati N., Saber-Samandari S. The Effective Role of Hydroxyapatite Based Composites in Anticancer Drug Delivery Systems // Crit. Rev. Ther. Drug Carr. Syst. 2016. Vol. 33, № 1. P. 41–75.
- 227. Govindana R., Girija E.K. Drug loaded phosphate glass/hydroxyapatite nanocomposite for orthopedic applications // J. Mater. Chem. B. 2014. Vol. 2. P. 5468–5477.
- 228. Mondal S., Dorozhkin S.V., Pal U. Recent progress on fabrication and drug delivery

applications of nanostructured hydroxyapatite // WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology. 2017. Vol. 10, № 4. P. e1504.

- 229. Macha I.J. et al. Development of antimicrobial composite coatings for drug release in dental, orthopaedic and neural prostheses applications // SN Appl. Sci. 2019. Vol. 1, № 68. P. 1–10.
- 230. Karacan I. et al. In vitro testing and efficacy of poly-lactic acid coating incorporating antibiotic loaded coralline bioceramic on Ti6Al4V implant against Staphylococcus aureus // J. Tissue Eng. Regen. Med. 2022. Vol. 16, № 12. P. 1149–1162.
- 231. Dubnika A., Loca D., Berzina-Cimdina L. Functionalized hydroxyapatite scaffolds coated with sodium alginate and chitosan for controlled drug delivery // Proseedings Est. Acad. Sci. 2012. Vol. 61, № 3. P. 193–199.
- 232. Mondal S., Pal U. 3D hydroxyapatite scaffold for bone regeneration and local drug delivery applications // J. Drug Deliv. Sci. Technol. 2019. Vol. 53. P. article number 101131.
- 233. Zhang P. et al. In vivo mineralization and osteogenesis of nanocomposite scaffold of poly(lactide-co-glycolide) and hydroxyapatite surface-grafted with poly(l-lactide) // Biomaterials. Elsevier Ltd, 2009. Vol. 30, № 1. P. 58–70.
- 234. Hou C.H. et al. The in vivo performance of biomagnetic hydroxyapatite nanoparticles in cancer hyperthermia therapy // Biomaterials. Elsevier Ltd, 2009. Vol. 30, № 23–24. P. 3956–3960.
- 235. Bilensoy E. Cationic nanoparticles for cancer therapy // Expert Opin. Drug Deliv. 2010. Vol. 7, № 7. P. 795–809.
- 236. Saravanabhavan S.S., Dharmalingam S. Fabrication of polysulphone/hydroxyapatite nanofiber composite implant and evaluation of their in vitro bioactivity and biocompatibility towards the post-surgical therapy of gastric cancer // Chem. Eng. J. 2013. Vol. 234. P. 380–388.
- 237. Barbanente A. et al. Selenium-doped hydroxyapatite nanoparticles for potential application in bone tumor therapy // J. Inorg. Biochem. 2021. Vol. 215. P. article number 111334.
- 238. Miyazaki H.. et al. Thermal expansion of hydroxyapatite between 100 °C and 50 °C // Mater. Sci. Eng. C. Elsevier B.V., 2009. Vol. 29, № 4. P. 1463–1466.
- 239. Tonegawa T. et al. Thermal expansion of type A carbonate apatite // Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. Elsevier B.V., 2010. Vol. 173, № 1–3. P. 171–175.
- 240. Hopkins R.H. et al. Thermal properties of synthetic fluorapatite crystals // J. Appl. Phys. 1971. Vol. 42. P. 272–275.
- 241. He Q. et al. Expansivity and compressibility of strontium fluorapatite and barium fluorapatite determined by in situ X-ray diffraction at high-T/P conditions: Significance of the M-site cations // Phys. Chem. Miner. 2013. Vol. 40, № 4. P. 349–360.
- 242. Uno M. et al. Some preperties of a lead vanado-iodoapatite Pb₁₀(VO₄)₆I₂ // J. Nucl. Mater. 2001. Vol. 294. P. 119–122.
- 243. Taylor D. Thermal-expansion data. 13. Complex oxides with chain, ring and layer structures and the apatites // Br. Ceram. Trans. J. 1988. Vol. 87, № 3. P. 88–95.
- 244. Egan E.P., Wakefield Z.T., Elmore K.L. High-Temperature Heat Content of Hydroxyapatite // J. Am. Chem. Soc. 1950. Vol. 72. P. 2418–2419.
- 245. Egan E.P., Wakefield Z.T., Elmore K.L. Low-temperature heat capacity and entropy of hydroxyapatite // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. P. 5579–5580.
- 246. Egan E.P., Wakefield Z.T., Elmore K.L. Thermodynamic properties of fluorapatite, 15 to 1600 K // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. P. 5581–5582.
- 247. Денисова Л.Т. и др. Синтез, структура и термодинамические свойства апатитов Pb_{10-x}Pr(GeO₄)_{2+x}(VO₄)₄ (x = 0, 1, 2, 3) в области 350–1050 К // Неорганические Материалы. 2020. Т. 56, № 10. С. 1081–1087.
- 248. Денисова Л.Т. и др. Синтез, кристаллическая структура и высокотемпературная теплоёмкость апатитов Pb_{10-X}Sm_X(GeO₄)_{2+X}(VO₄)_{4-X} (X = 0.2, 0.5, 0.7, 1.0) в области 350–1000 К // Неорганические Материалы. 2022. Т. 58, № 8. С. 861–867.
- 249. Денисова Л.Т. и дп. Синтез, кристаллическая стуркутра и высокотемпературная теплоёмкость замещённых апатитов Pb₉R(GeO₄)₃(VO₄)₃ (R=Tb, Dy, Ho) // Физика

твердого тела. 2022. Т. 64, № 11. С. 1643–1647.

- 250. Денисова Л.Т. и др. Синтез, кристаллическая стурктура и термодинамические свойства апатита Pb₃Bi₂(GeO₄)₃ // Физика твердого тела. 2022. Т. 64, № 7. С. 886–890.
- 251. Буланов Е.Н. Синтез, строение, физико-химическое исследование и применение некоторых соединений со структурой апатита // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Н.Новгород, 2012. 162 с.
- 252. Zagorac D. et al. Recent developments in the Inorganic Crystal Structure Database: theoretical crystal structure data and related features // J. Appl. Crystallogr. 2019. Vol. 52, № 5. P. 918–925.
- 253. Gražulis S. et al. Computing stoichiometric molecular composition from crystal structures // J. Appl. Crystallogr. 2015. Vol. 48, № 1. P. 85–91.
- 254. Merkys A. et al. COD::CIF::Parser: An error-correcting CIF parser for the Perl language // J. Appl. Crystallogr. 2016. Vol. 49. P. 292–301.
- 255. Quirós M. et al. Using SMILES strings for the description of chemical connectivity in the Crystallography Open Database // J. Cheminform. Springer International Publishing, 2018. Vol. 10, № 1. P. 1–17.
- 256. Coelho A.A. TOPAS and TOPAS-Academic: An optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++: An // J. Appl. Crystallogr. International Union of Crystallography, 2018. Vol. 51, № 1. P. 210–218.
- 257. ATOMS: V 6.1.2. Shape Software, 2006.
- 258. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. UNITCELL: A nonlinear least-squares program for cellparameter refinement implementing regression and deletion diagnostics // J. Appl. Crystallogr. Blackwell Munksgaard, 1997. Vol. 30, № 1. P. 84.
- 259. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (ThetaToTensor TTT) // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39, № 3. С. 505–509.
- 260. Лебедев Б.В., Литягов В.Я. Установка для измерения теплоемкости веществ в области 5 330 К // Термодинамика органических соединений Межвуз. сб. 1976. № 5. С. 89–105.
- 261. Малышев В.М. и др. Автоматический низкотемпературный калориметр // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195–197.
- 262. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. Low-temperature heat capacity of 1bromoperfluorooctane // J. Chem. Thermodyn. 1997. Vol. 29, № 2. P. 623–637.
- 263. Ditmars D.A. et al. Enthalpy and heat-capacity standard reference material: synthetic sapphire (alpha -Al₂O₃) from 10 to 2250 K // J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934). 1982. Vol. 87, № 2. P. 159–163.
- 264. Furukawa G.T., Mccoskey R.E., King G.J. Calorimetric properties of benzoic acid from 0degrees to 410-degrees-K // J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934). 1951. Vol. 47, № 4. P. 256–261.
- 265. Patterson A.L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination // Phys. Rev. 1939. Vol. 56, № 10. P. 978–982.
- 266. Фрешни Р.Я. Культура животных клеток: практическое руководство. Москва: БИНОМ: Лаборатория знаний, 2010.
- 267. Dominici M. et al. Minimal criteria for defining multipotent mesenchymal stromal cells. The International Society for Cellular Therapy position statement // Cytotherapy. Elsevier, 2006. Vol. 8, № 4. P. 315–317.
- 268. Mosmann T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: Application to proliferation and cytotoxicity assays // J. Immunol. Methods. 1983. Vol. 65. P. 55–63.
- 269. Shanmugam S., Gopal B. Antimicrobial and cytotoxicity evaluation of aliovalent substituted hydroxyapatite // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V., 2014. Vol. 303. P. 277–281.
- 270. Tan J. et al. Factors affecting microbial contamination on the back surface of worn soft contact lenses // Optom. Vis. Sci. 2021. Vol. 98, № 5. P. 512–517.
- 271. Вест А. Химия твёрдого тела. Теория и приложения: в 2-х ч. Ч. 1: Пер. с англ. Москва:

Мир. 558 с.

- 272. Bulanov E.N. et al. Synthesis of apatite-structured compounds: approaches and their difficulties // Advances in Chemistry Research. 2022. P. 1–34.
- 273. Sternlieb M.P. et al. The synthesis of apatites with an organophosphate and in nonaqueous media // Polyhedron. Elsevier Ltd, 2009. Vol. 28, № 4. P. 729–732.
- 274. Knyazev A.V., Chernorukov N.G., Bulanov E.N. Apatite-structured compounds: Synthesis and high-temperature investigation // Mater. Chem. Phys. 2012. Vol. 132, № 2–3.
- 275. Knyazev A. V. et al. Thermodynamic properties of pentalead tris(vanadate) chloride // Thermochim. Acta. 2011. Vol. 515, № 1–2. P. 79–83.
- 276. Hartnett T.Q., Ayyasamy M. V., Balachandran P. V. Prediction of new iodine-containing apatites using machine learning and density functional theory // MRS Commun. 2019. Vol. 9, № 3. P. 882–890.
- 277. Zhang M. et al. Impact of leach on lead vanado-iodoapatite [Pb5(VO4)3I]: An infrared and Raman spectroscopic study // Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 2007. Vol. 137, № 1–3. P. 149–155.
- 278. Bulanov E.N., Petrov S.S., Knyazev A. V. New iodine-apatites: Synthesis and crystal structure // Turkish J. Chem. 2021. Vol. 45, № 5. P. 1444–1453.
- 279. Sadat-Shojai M. et al. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures // Acta Biomater. Acta Materialia Inc., 2013. Vol. 9, № 8. P. 7591–7621.
- 280. Szcześ A., Hołysz L., Chibowski E. Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications // Adv. Colloid Interface Sci. 2017. Vol. 249, № April. P. 321–330.
- 281. Fihri A. et al. Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis // Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V., 2017. Vol. 347. P. 48–76.
- 282. Güler H. et al. Solid state synthesis of calcium borohydroxyapatite // Solid State Sci. 2011. Vol. 13, № 11. P. 1916–1920.
- 283. Pal A. et al. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from Mercenaria clam shells and phosphoric acid // Biomed. Phys. Eng. Express. IOP Publishing, 2017. Vol. 3, № 1. P. 015010.
- 284. Youness R.A. et al. Molecular modeling, FTIR spectral characterization and mechanical properties of carbonated-hydroxyapatite prepared by mechanochemical synthesis // Mater. Chem. Phys. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 190. P. 209–218.
- 285. Bulina N. V. et al. Structure and thermal stability of fluorhydroxyapatite and fluorapatite obtained by mechanochemical method // J. Solid State Chem. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 282, № July 2019. P. 121076.
- 286. Alhammad M.S. Nanostructure hydroxyapatite based ceramics by sol gel method // J. Alloys Compd. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 661. P. 251–256.
- 287. Owens G.J. et al. Sol-gel based materials for biomedical applications // Prog. Mater. Sci. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 77. P. 1–79.
- 288. Wang M.C. et al. Crystalline size, microstructure and biocompatibility of hydroxyapatite nanopowders by hydrolysis of calcium hydrogen phosphate dehydrate (DCPD) // Ceram. Int. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 41, № 2. P. 2999–3008.
- 289. Шамрай В.Ф. и др. Структурные изменения в процессе гидролиза дикальцийфосфата дигидрата в октакальциевый фосфат и гидроксиапатит // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 4. С. 407–414.
- 290. Qi Y. et al. The morphology control of hydroxyapatite microsphere at high pH values by hydrothermal method // Adv. Powder Technol. Elsevier B.V., 2015. Vol. 26, № 4. P. 1041–1046.
- 291. Wang Y. et al. Alginate-intervened hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanocrystals with nanopores // Cryst. Growth Des. American Chemical Society, 2015. Vol. 15, № 4. P. 1949–1956.
- 292. Kavitha M. et al. Optimization of process parameters for solution combustion synthesis of

Strontium substituted Hydroxyapatite nanocrystals using Design of Experiments approach // Powder Technol. Elsevier, 2015. Vol. 271. P. 167–181.

- 293. Widiyastuti W. et al. Particle formation of hydroxyapatite precursor containing two components in a spray pyrolysis process // Front. Chem. Sci. Eng. 2014. Vol. 8, № 1. P. 104–113.
- 294. Arokiasamy P. et al. Synthesis methods of hydroxyapatite from natural sources: A review // Ceram. Int. 2022. Vol. 48, № 11. P. 14959–14979.
- 295. Padmanabhan S.K. et al. Synthesis and characterization of collagen scaffolds reinforced by eggshell derived hydroxyapatite for tissue engineering // J. Nanosci. Nanotechnol. American Scientific Publishers, 2015. Vol. 15, № 1. P. 504–509.
- 296. Goloshchapov D.L. et al. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by precipitation using hen's eggshell // Ceram. Int. 2013. Vol. 39, № 4. P. 4539–4549.
- 297. Heidari F. et al. In situ preparation of iron oxide nanoparticles in natural hydroxyapatite/chitosan matrix for bone tissue engineering application // Ceram. Int. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 41, № 2. P. 3094–3100.
- 298. Maleki-Ghaleh H. et al. Influence of Fe₃O₄ Nanoparticles in Hydroxyapatite Scaffolds on Proliferation of Primary Human Fibroblast Cells // J. Mater. Eng. Perform. Springer New York LLC, 2016. Vol. 25, № 6. P. 2331–2339.
- 299. Wang Z. et al. A potential mechanism for amino acid-controlled crystal growth of hydroxyapatite // J. Mater. Chem. B. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 3, № 47. P. 9157–9167.
- 300. Gopi D., Kanimozhi K., Kavitha L. Opuntia ficus indica peel derived pectin mediated hydroxyapatite nanoparticles: Synthesis, spectral characterization, biological and antimicrobial activities // Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. Elsevier, 2015. Vol. 141. P. 135–143.
- 301. Ding G.J. et al. Porous hollow microspheres of amorphous calcium phosphate: Soybean lecithin templated microwave-assisted hydrothermal synthesis and application in drug delivery // J. Mater. Chem. B. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 3, № 9. P. 1823–1830.
- 302. Корокин В.Ж. Получение, строение и свойства апатитов с тетраэдрическими ионами AO4 (A = Si, P, V, Cr, S). Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Н.Новгород, 2016. 147 с.
- 303. Буланов Е.Н. и др. Способ получения наногидроксиапатита: Патент 2614772 РФ: Роспатент, 2017.
- 304. Буланов Е.Н. и др. Синтез и кристаллическая структура некоторых Ва-апатитов // Журнал неорганической химии. 2021. Т. 65, № 4. С. 427–431.
- 305. Mattausch, H.J.;Mueller Buschbaum H. Zur Kristallstruktur von Ba₅(CrO₄)₃(OH) // Zeitschrift fuer Anorg. und Allg. Chemie. 1973. Vol. 400. P. 1–9.
- 306. Mueller Buschbaum H., Sander K. Zur Kristallstruktur von Sr₅(CrO₄)₃Cl // Zeitschrift fuer Naturforschung, Tl. B. Anorg. Chemie, Org. Chemie. 1978. Vol. 33. P. 708–710.
- 307. Baikie T. et al. The crystallographic and magnetic characteristics of Sr₂CrO₄ (K₂NiF₄-type) and Sr₁₀(CrO₄)₆F₂ (apatite-type) // J. Solid State Chem. 2007. Vol. 180, № 5. P. 1538–1546.
- 308. Tyutyunnik A.P., Bazuev G. V. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of Sr₅(CrO₄)₃(Cu_{0.586}O) with apatite-like structure // J. Alloys Compd. Elsevier, 2012. Vol. 522. P. 141–143.
- 309. Князев А.В., Буланов Е.Н., Корокин В.Ж. Синтез, строение и тепловое расширение апатитов Sr₅(AO₄)₃L (A = P, V, Cr; L = F, Cl, Br) // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 3. С. 245–256.
- 310. Medina E.A. et al. Intense turquoise colors of apatite-type compounds with Mn⁵⁺ in tetrahedral coordination // Solid State Sci. Elsevier Masson SAS, 2016. Vol. 52. P. 97–105.
- 311. Laha S. et al. Stabilization of a Tetrahedral (Mn⁵⁺O₄) Chromophore in Ternary Barium Oxides as a Strategy toward Development of New Turquoise/Green-Colored Pigments // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55, № 7. P. 3508–3514.

- 312. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. Изд. треть. Москва: Наука, 1971. 400 с.
- 313. Шаскольская М.П. Кристаллография. 2nd-е изд., еd. Москва: Высш. шк., 1984. 376 с.
- 314. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. Москва: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
- 315. Matsunaga K. Ionic conduction mechanisms of apatite-type lanthanum silicate and germanate from first principles // J. Ceram. Soc. Japan. 2017. Vol. 125, № 9. P. 670–676.
- 316. Argirusis C. et al. Oxygen self-diffusion and conductivity measurements in apatite type electrolyte materials for SOFCs // Solid State Ionics. Elsevier B.V., 2014. Vol. 257. P. 53–59.
- 317. Nakayama S., Sakamoto M. Electrical properties of new type high oxide ionic conductor RE₁₀Si₆O₂₇ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) // J. Eur. Ceram. Soc. Elsevier, 1998. Vol. 18, № 10. P. 1413–1418.
- 318. Kharlamova T. et al. Low-temperature synthesis and characterization of apatite-type lanthanum silicates // Solid State Ionics. 2008. Vol. 179, № 21–26. P. 1018–1023.
- 319. Zuev M.G. et al. The spectral characteristics of blue nanophosphors obtained by evaporation of Ca₂M₈(SiO₄)₆O₂:Eu (M=Y, Gd) polycrystals // J. Lumin. Elsevier B.V., 2017. Vol. 188, № April. P. 31–37.
- 320. Viegas J.I. et al. Vibrational spectroscopy and intrinsic dielectric properties of Sr₂RE₈(SiO₄)₆O₂ (RE = rare earth) ceramics // Mater. Res. Bull. 2021. Vol. 146, № October 2021. P. 111616.
- 321. Du K. et al. Correlation between crystal structure and microwave dielectric properties of CaRE₄Si₃O₁₃ (RE = La, Nd, Sm, and Er) // J. Mater. Sci. Mater. Electron. Springer US, 2020. Vol. 31, № 4. P. 3274–3280.
- 322. Chong S. et al. Syntheses and Crystal Structures of Rare-Earth Oxyapatites Ca₂RE₈(SiO₄)₆O₂ (RE = Pr, Tb, Ho, Tm) // J. Chem. Crystallogr. Springer US, 2021. Vol. 51, № 3. P. 293–300.
- 323. Князев А.В. и др. Синтез и тепловое расширение некоторых лантаноид-содержащих апатитов // Неорганические материалы. 2013. Т. 49, № 11. С. 1222–1227.
- 324. Nakayama S. Electrical Properties of New Type High Oxide Ionic Conductor RE₁₀Si₆O₂₇ (RE = La , Pr , Nd , Sm , Gd , Dy) // J. Eur. Ceram. Soc. 1998. Vol. 18. P. 1413–1418.
- 325. Cüneyt Taş A., Majewski P.J., Aldinger F. Synthesis of Gallium Oxide Hydroxide Crystals in Aqueous Solutions with or without Urea and Their Calcination Behavior // J. Am. Ceram. Soc. John Wiley & Sons, Ltd, 2002. Vol. 85, № 6. P. 1421–1429.
- 326. Beaudet-Savignat S. et al. Oxide ion conduction in Ba, Ca and Sr doped apatite-type lanthanum silicates // J. Mater. Chem. The Royal Society of Chemistry, 2007. Vol. 17, № 20. P. 2078–2087.
- 327. Глушко В.П. Термические константы веществ. Москва: Изд-во АН СССР.
- 328. Terra O. et al. Synthesis and characterization of uranium-bearing britholites // J. Nucl. Mater. 2007. Vol. 366, № 1–2. P. 70–86.
- 329. Химия актиноидов: в 3-х т. Т. 1.: Пер. с англ. / под ред. Кац Д., Сиборг Г., Морсс Л. Москва: Мир, 1991. 525 с.
- 330. Bulanov E.N. et al. Structure and Thermal Expansion of Calcium–Thorium Apatite, [Ca₄]^F[Ca₂Th₄]^T[(SiO₄)₆]O₂ // Inorg. Chem. 2015. Vol. 54, № 23. P. 11356–11361.
- 331. Комшина М.Е. Синтез, строение и физико-химические свойтсв силикатов и нитратов тория с целочными и целочноземельными элементами. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Н.Новгород, 2017. 139 р.
- 332. Knyazev A.V., Chernorukov N.G., Bulanov E.N. Phase diagram of apatite system Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂-Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂ // Thermochim. Acta. 2011. Vol. 526, № 1–2. P. 72–77.
- 333. Bulanov E.N. et al. Unexpected morphotropic transition in apatites and its possible influence on the application of apatite-based materials // Ceram. Int. Elsevier Ltd, 2022. Vol. 48, № 7. P. 9858–9863.
- 334. Bulanov E.N. et al. Crystal-chemical and morphological interpretation of the biocompatibility of compounds in a Ca–Na–Bi–fluorapatite system // Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry, 2022. Vol. 51, № 3. P. 969–977.
- 335. Moore E.P. et al. The crystal structure of Pb₈Bi₂(PO₄)₆O₂ // Mater. Res. Bull. Pergamon, 1982.

Vol. 17, № 5. P. 653–660.

- 336. Буланов Е.Н., Князев А.В. Способ получения биосовместимых висмут-апатитов. Патент 2776293 С1 РФ: Роспатент, 2022.
- 337. Tazzoli V. The crystal structure of cesanite, Ca_{1+x}Na_{4-x}(SO₄)3(OH)_x·(1 − x)H₂O, a sulphate isotypic to apatite // Mineral. Mag. Mineralogical Society, 1983. Vol. 47, № 342. P. 59–63.
- 338. Nagai M., Nishino T. Surface conduction of porous hydroxyapatite ceramics at elevated temperatures // Solid State Ionics. 1988. Vol. 28–30, № PART 2. P. 1456–1461.
- 339. Laghzizil A. et al. Mixed ionic conductivities in sodium fluoroapatites // Solid State Ionics. 1993. Vol. 67, № 1–2. P. 137–143.
- 340. Thakre P.S. et al. Luminescence investigations on sulfate apatite Na₆(SO₄)₂FCl:RE (RE=Dy, Ce or Eu) phosphors // J. Lumin. Elsevier, 2011. Vol. 131, № 12. P. 2683–2689.
- 341. White T. et al. Apatite an adaptive framework structure // Micro- and Mesoporous Mineral Phases. 2018. Vol. 57. 307–401 p.
- 342. Mehare C.M. et al. Synthesis of novel Eu²⁺ activated K₃Ca₂(SO₄)₃F down-conversion phosphor for near UV excited white light emitting diode // J. Mol. Struct. Elsevier B.V, 2020. Vol. 1212. P. 127957.
- 343. Klement R. Natrium-Calcium-sulfatapatit Na₆Ca₄(SO₄)₆F₂ // Naturwissenschaften. Springer-Verlag, 1939. Vol. 27, № 33. P. 568.
- 344. Perret R., Bouillet A.-M. Les apatites-sulfates Na₃Cd₂(SO₄)₃Cl et Na₃Pb₂(SO₄)₃Cl // Bull. Minéralogie. Persée - Portail des revues scientifiques en SHS, 1975. Vol. 98, № 4. P. 254–255.
- 345. Howie R.A. et al. Potassium tin(II) sulphate and related tin apatites: Mössbauer and X-ray studies // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 1973. № 14. P. 1478–1484.
- 346. Zhang W. et al. Synthesis and characterization of Zn²⁺ and SeO₃^{2−} co-substituted nano-hydroxyapatite // Adv. Powder Technol. Society of Powder Technology Japan, 2016. Vol. 27, № 4. P. 1857–1861.
- 347. Yanhua W. et al. Selenium-substituted hydroxyapatite nanoparticles and their in vivo antitumor effect on hepatocellular carcinoma // Colloids Surfaces B Biointerfaces. Elsevier B.V., 2016. Vol. 140. P. 297–306.
- 348. He L. et al. Selenium-substituted hydroxyapatite particles with regulated microstructures for osteogenic differentiation and anti-tumor effects // Ceram. Int. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 2019. Vol. 45, № 11. P. 13787–13798.
- 349. Botta C. et al. Structural investigations, high temperature behavior and phase transition of Na₆Ca₄(SO₄)₆F₂ // Mineral. Petrol. 2014. Vol. 108, № 4. P. 487–501.
- 350. Piotrowski A., Kahlenberg V., Fischer R.X. The solid solution series of the sulfate apatite system Na_{6.45}Ca_{3.55}(SO₄)₆(F_xCl_{1-x})_{1.55} // J. Solid State Chem. 2002. Vol. 163, № 2. P. 398–405.
- 351. Князев А.В., Буланов Е.Н., Корокин В.Ж. Синтез и тепловое расширение соединений М^I₃M^{II}₂(SO₄)₃L (L-галоген) со структурой апатита // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 5. С. 559–567.
- 352. Nikhare G.N., Gedam S.C., Dhoble S.J. Luminescence characteristics of Na₃Ca₂(SO₄)₃F: Ce³⁺ fluoride material // Luminescence. 2015. Vol. 30, № 5. P. 703–706.
- 353. Черноруков Н.Г., Князев А.В., Буланов Е.Н. Изучение изоморфизма и фазовой диаграммы системы Pb₅(PO₄)₃Cl - Pb₅(VO₄)₃Cl // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55, № 9. С. 1549–1556.
- 354. Bulanov E.N. et al. On the role of vanadium in the structure and properties of calcium-bismuthsodium oxyapatite // Solid State Sci. 2024. Vol. 151. P. Article number 107527.
- 355. Буланов Е.Н., Голицына О.Н. Способ получения висмут-натрий-кальций оксоапатита. Заявка на получение патента Евразийского союза № 2023133813/04(074429) от 30.01.2024
- 356. Jaffray J. Comptes rendus hebdomadaires des sances de l''Acadmie des sciences. 1944. 218 p.
- 357. Mosesman M., Pitzer K. Thermodynamic Properties of the crystalline Forms of Silica // J. Am. Ceram. Soc. 1941. Vol. 63. P. 2348–2356.
- 358. Laha S. et al. Ba₃($P_{1-x}Mn_xO_4$)₂: Blue/green inorganic materials based on tetrahedral Mn(V) //

Bull. Mater. Sci. 2011. Vol. 34, № 6. P. 1257–1262.

- 359. Zhou Y. et al. Synthesis and properties of novel turquoise-green pigments based on BaAl_{2-x}Mn_xO_{4+y} // Dye. Pigment. 2018. Vol. 155, № December 2017. P. 212–217.
- 360. Dramićanin M.D. et al. Mn⁵⁺-activated Ca₆Ba(PO₄)₄O near-infrared phosphor and its application in luminescence thermometry // Light Sci. Appl. 2022. Vol. 11:279.
- 361. Kim S.W. et al. Discovery of novel inorganic Mn⁵⁺-doped sky-blue pigments based on Ca₆BaP₄O₁₇: Crystal structure, optical and color properties, and color durability // Dye. Pigment. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 139. P. 344–348.
- 362. Wang Y. et al. Synthesis and optical properties of intense blue colors oxides based on Mn⁵⁺ in tetrahedral sites in Ba₇Al_{2-x}Mn_xO_{10+y} // Ceram. Int. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 47, № 1. P. 686–691.
- 363. Han Y. et al. New oxygen-de fi cient cationic-ordered perovskites containing turquoisecoloring Mn⁵⁺O₄ tetrahedral layers. 2017. Vol. 247, № December 2016. P. 20–23.
- 364. Oliveira P.H. et al. Manganese behavior in hydroxyapatite crystals revealed by X-ray difference Fourier maps // Ceram. Int. Techna Group S.r.l., 2020. Vol. 46, № 8. P. 10585–10597.
- 365. White T. et al. Apatite An Adaptive Framework Structure // Rev. Mineral. Geochemistry. 2005. Vol. 57, № 1. P. 307–401.
- 366. O'Keeffe M., Hyde B.G. An alternative approach to crystal structures with emphasis on the arrangements of cations // Struct Bond. 1985. Vol. 61. P. 79–144.
- 367. Wondratschek H., Merker L., Schubert K. Relations between the apatite structure and the structure of the compounds of the Mn₅Si₃ (D88)-type // Z Krist. 1964. Vol. 120. P. 393–395.
- 368. Vegas A., Romero A., Martinez-Ripoll M. A new approach to describing non-molecular crystal structures // Acta Crystallogr B. 1991. Vol. 47. P. 17–23.
- 369. Nyman H., Andersson S. On the structure of Mn₅Si₃, Th₆Mn₂₃ and J-brass. // Acta Crystallogr A. 1979. Vol. 35. P. 580–583.
- 370. Baernighause H. Group-Subgroup Relations between Space Groups: A Useful Tool in Crystal Chemistry // MATCH Commun. Math. Comput. Chem. 1980. Vol. 9. P. 139–175.
- 371. White T.J., ZhiLi D. Structural derivation and crystal chemistry of apatites // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 2003. Vol. 59, № 1. P. 1–16.
- 372. Черноруков Н.Г., Князев А.В., Буланов Е.Н. Изучение фазовых переходов и теплового расширения некоторых соединений со структурой апатита // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, № 2. С. 215–220.
- 373. Bulanov E.N., Knyazev A. V. High-temperature in situ XRD investigations in apatites. Structural interpretation of thermal deformations // Apatite: Synthesis, Structural Characterization and Biomedical Applications / ed. Iafisco M., Delgado-Lopez J.M. New York: Nova Science Publishers, Inc, 2014. P. 173–200.
- 374. Mackie P.E., Elliott J.C., Young R.A. Monocline structure of synthetic Ca₅(PO₄)₃Cl, chlorapatite // Acta Crystallogr. B. 1972. Vol. 28. P. 1840–1848.
- 375. Podsiadlo H. Polymorphic transitions in the binary system lead chlorapatite Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂ calcium fluorapatite Ca₁₀(PO₄)₆F₂ // J. Therm. Anal. 1990. Vol. 36, № 3. P. 1205–1211.
- 376. Knyazev A.V., Chernorukov N.G., Bulanov E.N. Isomorphism and phase diagram of Pb₅(PO₄)₃F-Pb₅(PO₄)₃Cl system // Thermochim. Acta. 2011. Vol. 513, № 1–2. P. 112–118.
- 377. Podsiadlo H. Polymorphic transitions in the binary system lead fluorapatite [Pb₁₀(PO₄)₆F₂] calcium fluorapatite [Ca₁₀(PO₄)₆F₂] // J. Therm. Anal. 1990. Vol. 36, № 2. P. 569–575.
- Baikie T. et al. The influence of stereochemically active lone-pair electrons on crystal symmetry and twist angles in lead apatite-2 H type structures // Mineral. Mag. 2014. Vol. 78, № 2. P. 325–345.
- 379. Oka K. et al. Negative Thermal Expansion in Fluoroapatite Pb₅(VO₄)₃F Enhanced by the Steric Effect of Pb²⁺ // Inorg. Chem. 2022. Vol. 61, № 32. P. 12552–12558.
- 380. Bulanov E.N. et al. Bi-apatite: Synthesis, crystal structure and low-temperature heat capacity // J. Chem. Thermodyn. 2018. Vol. 124. P. 74–78.

- 381. Fayos J., Watkin D.J., Perez-Mendez M. Crystal structure of the apatite-like compound K₃Ca₂(SO₄)₃F // Am. Mineral. 1987. Vol. 72, № 1–2. P. 209–212.
- 382. Piotrowski A., Kahlenberg V., Fischer R.. The Solid Solution Series of the Sulfate Apatite System Na_{6.45}Ca_{3.55}(SO₄)₆(F_xCl_{1-x})_{1.55} // J. Solid State Chem. 2002. Vol. 163, № 2. P. 398–405.
- 383. Engel G., Fischer U. Die kristallstruktur von Na₃Pb₂(BeF₄)₃F, einem fluoroberyllat mit apatitstruktur // J. Less Common Met. Elsevier, 1990. Vol. 158, № 1. P. 123–130.
- 384. Vasileva A.A. et al. Synthesis, some physicochemical and biomedical properties of colored apatite-structured compounds with Mn⁵⁺ and Cr⁵⁺ // ChemistrySelect. 2024. Vol. 9, № 11. P. article number e202400524.
- 385. Bulanov E.N. et al. Search for new apatite-like pigments: From synthesis to color measurements // Ceram. Int. Elsevier Ltd, 2023. Vol. 49, № 21. P. 34097–34104.
- 386. Bulanov E.N. et al. Search for new apatite-like phases for lead utilization based on crystal structure and thermal expansion // J. Serbian Chem. Soc. 2024. Vol. 89, № 3. P. 415–428.
- 387. Бацанов С.С. Диэлектрические методы изучения химической связи и концепция электроотрицательности // Успехи химии. 1982. Т. 51, № 7. С. 1201–1224.
- 388. Tantardini C., Oganov A.R. Thermochemical electronegativities of the elements // Nat. Commun. Springer US, 2021. Vol. 12, № 1. P. 1–9.
- 389. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. Sect. A. 1976. Vol. 32, № 5. P. 751767.
- 390. Okudera H. Relationships among channel topology and atomic displacements in the structures of Pb₅(BO₄)₃Cl with B = P (pyromorphite), v (vanadinite), and As (mimetite) // Am. Mineral. 2013. Vol. 98, № 8–9. P. 1573–1579.
- Hendricks S.B., Jefferson M.E., Mosley V.M. The crystal structures of some natural and synthetic apatite-like substances // Zeitschrift fuer Krist. Krist. Krist. 1932. Vol. 81. P. 352–369.
- 392. Sumathi S., Gopal B. A new insight into biomedical applications of an apatite like oxyphosphate BiCa₄(PO₄)₃O // Ceram. Int. Elsevier, 2015. Vol. 41, № 3. P. 4852–4860.
- 393. Huang J., Sleight A.W. The apatite structure without an inversion center in a new bismuth calcium vanadium oxide: BiCa₄V₃O₁₃ // Journal of Solid State Chemistry. 1993. Vol. 104, № 1. P. 52–58.
- 394. Drouet C. Apatite formation: Why it may not work as planned, and how to conclusively identify apatite compounds // Biomed Res. Int. 2013. Vol. 2013.
- 395. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. Мир. Москва, 1991. 536 с.
- 396. Buvaneswari G., Varadaraju U.V. Synthesis and Characterization of a New Apatite-Related Phosphates // J. Solid State Chem. 2000. Vol. 149, № 6. P. 133–136.
- 397. Destainville A. et al. Synthesis, characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate // Mater. Chem. Phys. 2003. Vol. 80, № 1. P. 269–277.
- 398. Yahia F.B.H., Jemal M. Synthesis, structural analysis and thermochemistry of B-type carbonate apatites // Thermochim. Acta. Elsevier B.V., 2010. Vol. 505, № 1–2. P. 22–32.
- 399. Fleet M.E., Liu X., King P.L. Accommodation of the carbonate ion in apatite: An FTIR and X-ray structure study of crystals synthesized at 2-4 GPa // Am. Mineral. 2004. Vol. 89, № 10. P. 1422–1432.
- 400. Fleet M.E., Liu X. Location of type B carbonate ion in type A-B carbonate apatite synthesized at high pressure // J. Solid State Chem. 2004. Vol. 177, № 9. P. 3174–3182.
- 401. de Waal D., Hutter C. Vibrational spectra of two phases of copper pyrovanadate and some solid solutions of copper and magnesium pyrovanadate // Mater. Res. Bull. 1994. Vol. 29, № 8. P. 843–849.
- 402. Глазов И.Е. и др. Апатитные фосфаты кальция: жидкофазное формирование, термические превращения, терминология и идентификация // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67, № 2. с. 193–202.

- 403. Dardenne, K, Vivien, D., Chottard, G., Huguenin D. Mn (V) polyhedron size in Ba₁₀((P,Mn)O₆)₄F₂: vibrational spectroscopy and EXAFS study // Eur. I. Solid State Inorg. Chem. 1998. Vol. 35. P. 419–431.
- 404. Baran E.J., Aymonino P.J. Herstellung und Eigenschaften der Verbindungen Sr₂(MnO₄)OH und Sr₂(MnO₄)OH·2H₂O // Monatshefte für Chemie. 1969. Vol. 100, № 5. P. 1674–1683.
- 405. Medina E.A. et al. Intense turquoise colors of apatite-type compounds with Mn⁵⁺ in tetrahedral coordination // Solid State Sci. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 52. P. 97–105.
- 406. Bulina N. V. et al. Structural Features of Oxyapatite // Minerals. 2023. Vol. 13, № 1. P. 1–15.
- 407. Vinoth Kumar K.C. et al. Spectral characterization of hydroxyapatite extracted from Black Sumatra and Fighting cock bone samples: A comparative analysis // Saudi J. Biol. Sci. The Authors, 2021. Vol. 28, № 1. P. 840–846.
- 408. El Feki, H., Savariault, B. A., Salah B.A. Structure refinements by the Rietveld method of partially substituted hydroxyapatite: Ca₉Na_{0.5}(PO₄)_{4.5}(CO₃)_{1.5}(OH)₂ // J. Alloys Compd. 1999. Vol. 287. P. 114–120.
- 409. Zhao H. et al. Characterization of peroxide ions in hydroxyapatite lattice // J. Biomed. Mater. Res. 2000. Vol. 52, № 1. P. 157–163.
- 410. Yu H. et al. Local structure of hydroxy-peroxy apatite: A combined XRD, FT-IR, Raman, SEM, and solid-state NMR study // J. Phys. Chem. Solids. 2007. Vol. 68, № 10. P. 1863–1871.
- 411. Sobierajska P. et al. Multifunctionality of nanosized calcium apatite dual-doped with Li+ /Eu3+ ions related to cell culture studies and cytotoxicity evaluation in vitro // Biomolecules. 2021. Vol. 11, № 9.
- Handke, M., Stoch, A., Sulima, S., Bonora, P.L., Busca, G., Lorenzelli V. FT-IR spectroscopic study of phosphate and chromate conversion coatings on aluminum // Mater. Chem. 1982. Vol. 7. P. 7–18.
- 413. Drouet C. Apatite formation: Why it may not work as planned, and how to conclusively identify apatite compounds // Biomed Res. Int. 2013. Vol. 2013.
- 414. Mahene W.L. et al. Synthesis and FTIR Characterization of Mg-Hydroxylapatite Derived from Dolostone with High Dolomite Mineral Content // Tanzania J. Sci. 2020. Vol. 46, № 3. P. 661–672.
- 415. Sallam S.M. et al. Synthesis and characterization of hydroxyapatite contain chromium // J. Biophys. Chem. 2012. Vol. 3, № 4. P. 278–282.
- 416. Boucetta C. et al. Oxidative dehydrogenation of propane over chromium-loaded calciumhydroxyapatite // Appl. Catal. A Gen. 2009. Vol. 356, № 2. P. 201–210.
- 417. Panda R.N. et al. FTIR, XRD, SEM and solid state NMR investigations of carbonate-containing hydroxyapatite nano-particles synthesized by hydroxide-gel technique // J. Phys. Chem. Solids. 2003. Vol. 64, № 2. P. 193–199.
- 418. Pasteris J.D. et al. Lack of OH in nanocrystalline apatite as a function of degree of atomic order: Implications for bone and biomaterials // Biomaterials. 2004. Vol. 25, № 2. P. 229–238.
- 419. Kabir S.F. et al. Synthesis and Characterization of Fe-doped Hydroxyapatite // Bangladesh J. Sci. Ind. Res. 2012. Vol. 47, № 1. P. 1–8.
- 420. Mayer, I., Jacobsohn, O., Niazov, T., Werckmann, J., Iliescu, M., Richard-Plouet, M., Burghaus, O., Reinen D. Manganese in Precipitated Hydroxyapatites // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. Vol. 2003, № 7. P. 1445–1451.
- 421. Ren F., Ding Y., Leng Y. Infrared spectroscopic characterization of carbonated apatite: A combined experimental and computational study // J. Biomed. Mater. Res. Part A. 2014. Vol. 102, № 2. P. 496–505.
- 422. Kumar C.S. et al. Structural, morphological and anti-bacterial analysis of nanohydroxyapatite derived from biogenic (Shell) and chemical source: formation of apatite // Iran. J. Mater. Sci. Eng. 2021. Vol. 18, № 1. P. 91–109.
- 423. Wei W. et al. Mechanism of enhanced humic acid removal from aqueous solution using poorly crystalline hydroxyapatite nanoparticles // Dig. J. Nanomater. Biostructures. 2015. Vol. 10, № 2.

P. 663–680.

- 424. Gayathri B. et al. Magnesium incorporated hydroxyapatite nanoparticles: Preparation, characterization, antibacterial and larvicidal activity // Arab. J. Chem. The Authors, 2018. Vol. 11, № 5. P. 645–654.
- 425. Bulbul B., Beyaz S. An effective synthesis of crystalline Pb₅(VO₄)₃OH nanorods // Nano-Structures and Nano-Objects. Elsevier B.V., 2017. Vol. 10. P. 100–104.
- 426. Naanaai L. et al. Study and Optimization of Oxygenated Apatite Obtained by Dissolution-Reprecipitation of Hydroxyapatite in a Solution of Hydrogen Peroxide // Chem. Africa. Springer International Publishing, 2020. Vol. 3, № 1. P. 227–235.
- 427. Manoj M. et al. Core-shell hydroxyapatite/Mg nanostructures: Surfactant free facile synthesis, characterization and their in vitro cell viability studies against leukaemia cancer cells (K562) // RSC Adv. 2015. Vol. 5, № 60. P. 48705–48711.
- 428. Nunes A.P.L. et al. Effect of alkyl chain length of amines on fluorapatite and aluminium phosphates floatabilities // J. Mater. Res. Technol. The Authors, 2019. Vol. 8, № 4. P. 3623–3634.
- 429. Albrecht, R., Doert, T., Ruck M. Hydroflux Synthesis and Characterization of the Non-Centrosymmetric Oxomanganate (V) KSrMnO₄ // Zeitschrift anorg allge chemie. 2020. Vol. 646, № 16. P. 1389–1395.
- 430. Baran E.J., Manca S.G. Factor Group Analysis of The Ba₃(MnO₄)₂ Lattice And A Revised Set of Force Constants For The MnO₄³⁻ Ion // Spectrosc. Lett. 1982. Vol. 15, № 6. P. 455–462.
- 431. Capobianco J.A. et al. Near-infrared intraconfigurational luminescence spectroscopy of the Mn⁵⁺ (3d2) ion in Ca₂PO₄Cl, Sr₅(PO₄)₃Cl, Ca₂VO₄Cl and Sr₂VO₄Cl // J. Lumin. 1992. Vol. 54, № 1. P. 1–11.
- 432. Tang W. et al. Slightly doped hydroxyapatite pigments of subtractive color with high nearinfrared reflectance // J. Solid State Chem. 2023. Vol. 322, № January.
- 433. Knyazev A. V. et al. High-temperature thermal and X-ray diffraction studies, and room-temperature spectroscopic investigation of some inorganic pigments // Dye. Pigment. 2011.
- 434. Banks E., Greenblatt M., McGarvey B.R. ESR and optical spectroscopy of CrO43- in chlorospodiosite, Ca₂PO₄Cl // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 47, № 10. P. 3772–3780.
- 435. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. 1991, 340 с.
- 436. O'Donnell M.D. et al. Structural analysis of a series of strontium-substituted apatites // Acta Biomater. 2008. Vol. 4, № 5. P. 1455–1464.
- 437. Ferraro J.R. Introduction to Inorganic Infrared Spectroscopy // Progress in Infrared Spectroscopy / ed. Szymanski H.A. Springer New York, NY, 1962. P. 35–52.
- 438. Князев А.В., Буланов Е.Н., Лапшин А.Н. Синтез, спектроскопическое исследование и фактор-групповой анализхлорид трисванадатов двухвалентных катионов М^{II}₅(VO₄)₃Cl (M^{II} = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb) // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2012. № 3. С. 87–91.
- 439. Alybakov A.A. et al. Infrared Absorption Spectra of Chromate Ions in RbCl Single Crystals // Cryst. Res. Technol. 1986. Vol. 21, № 1. P. K10–K12.
- 440. Frost R.L. et al. A Raman spectroscopic study of the different vanadate groups in solid-state compounds-model case: Mineral phases vésigniéite [BaCu₃(VO₄)₂(OH)₂] and volborthite [Cu₃V₂O₇(OH)₂·2H₂O] // J. Raman Spectrosc. John Wiley and Sons Ltd, 2011. Vol. 42, № 8. P. 1701–1710.
- 441. Daniel Abraham S. et al. Eco-friendly and green synthesis of BiVO₄ nanoparticle using microwave irradiation as photocatalayst for the degradation of Alizarin Red S // J. Mol. Struct. Elsevier, 2016. Vol. 1113. P. 174–181.
- 442. Tate M.L. et al. Synthesis and characterisation of new Bi(III)-containing apatite-type oxide ion conductors: The influence of lone pairs // Dalt. Trans. 2017. Vol. 46, № 37. P. 12494–12499.
- 443. An T. et al. Interstitial Oxide Ion Distribution and Transport Mechanism in Aluminum-Doped

Neodymium Silicate Apatite Electrolytes // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138, № 13. P. 4468–4483.

- 444. Pramana S.S. et al. Crystal chemistry and optimization of conductivity in 2A, 2M and 2H alkaline earth lanthanum germanate oxyapatite electrolyte polymorphs // Solid State Ionics. Elsevier B.V., 2010. Vol. 181, № 25–26. P. 1189–1196.
- 445. Alberius-Henning P., Mattsson C., Lidin S. Crystal structure of pentastrontium tris (phosphate) bromide, Sr₅(PO₄)₃Br and of pentabarium tris(phosphate) bromide Ba₅(PO₄)₃Br, two bromoapatites // Zeitschrift fur Krist. New Cryst. Struct. 2000. Vol. 215, № 3. P. 345–346.
- 446. Skakle J.M.S., Dickson C.L., Glasser F.P. The crystal structures of CeSiO4 and Ca₂Ce₈(SiO₄)₆O₂ // Powder Diffr. 2000. Vol. 15, № 4. P. 234–238.
- 447. Abdel-aal E.A., El-midany A.A., El-shall H. Mechanochemical hydrothermal preparation of nano-crystallite hydroxyapatite using statistical design. 2008. Vol. 112. P. 202–207.
- 448. Knyazev A.V. et al. Synthesis, structure and thermodynamic properties of Ba₅(MnO₄)₃Cl apatite // J. Chem. Thermodyn. Academic Press, 2019. Vol. 129. P. 30–35.
- 449. Baikie T. et al. Triclinic apatites // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 2007. Vol. 63, № 2. P. 251–256.
- 450. Graulis S. et al. Crystallography Open Database An open-access collection of crystal structures // J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42, № 4. P. 726–729.
- 451. Audubert F. Pentalead tris (vanadate) iodide, a defect vanadinite-type compound. 1999. Vol. 83. P. 271–273.
- 452. Elliott J.C., Dykes E., Mackie P.E. Structure of bromapatite and the radius of the bromide ion // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1981. Vol. 37, № 2. P. 435–438.
- 453. Виноградов А.П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре // Геохимия. 1956. № 1. С. 6–52.
- 454. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.
- 455. Taylor S.R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table // Geochim. Cosmochim. Acta. 1964. Vol. 28, № 8. P. 1273–1285.
- 456. Noetzold D., Wulff H. Structural and optical properties of the system (Sr,Eu)₅(PO₄)₃(Cl,Br) // Phys. Status Solidi A Appl. Mater. 1997. Vol. 160. P. 227–236.
- 457. Noetzold D., Wulff H. Structural and optical properties of the system Sr₅(PO4)₃(Br, F):Eu(2+) // Phys. Status Solidi A Appl. Mater. 2000. Vol. 177. P. 281–291.
- 458. Henning P.A., Lidin S., Petříček V. Iodo-oxyapatite, the first example from a new class of modulated apatites // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 1999. Vol. 55, № 2. P. 165–169.
- 459. Стасенко К.С. Получение и исслдеование свойств некоторых висмутсодержащих соединений со структурой апатита. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Н.Новгород, 2023. 103 с.
- 460. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия / под ред. Урусов В.С. Москва: КДУ, 2005. 592 с.
- 461. Knyazev A. V. et al. Thermodynamic and X-ray studies of layered perovskite KCa₂NaNb₄O₁₃ // J. Chem. Thermodyn. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 138. P. 255–261.
- 462. Kim J.Y. et al. Neutron powder diffraction study of lead hydroxyapatite // Aust. J. Chem. 1997. Vol. 50, № 1061–1065.
- 463. Fleet M.E., Xi L., Shieh S.R. Structural change in lead fluorapatite at high pressure // Phys. Chem. news. 2010. Vol. 37. P. 1–9.
- 464. Liu X. et al. Synthetic lead bromapatite: X-ray structure at ambient pressure and compressibility up to about 20 GPa // Phys. Chem. Miner. 2011. Vol. 38, № 5. P. 397–406.
- 465. Eon J.G. et al. A structural analysis of lead hydroxyvanadinite // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. Vol. 8. P. 1845–1851.
- 466. Laufek F. et al. Crystal structure of vanadinite: Refinement of anisotropic displacement parameters // J. Czech Geol. Soc. 2006. Vol. 51, № 3–4. P. 271–275.

- 467. Engel G. Die Kristallstruktur von Pb₅(GeO₄)₂SO₄ und Pb₅(GeO₄)CrO₄, zweier Bleiapatite mit unbesetzten Halogenlagen // Z. anorg. allg. Chem. 1988. Vol. 562. P. 131–140.
- 468. Duan C.J. et al. X-ray excited luminescent properties of apatitic compounds Ba₅(PO₄)₃X (X: OH⁻, Cl⁻, Br⁻); Structure and hydroxyl ion conductivity of barium hydroxylapatite // J. Alloys Compd. 2005. Vol. 396, № 1–2. P. 86–91.
- 469. Mathew M. et al. Substitution in Barium-Fluoride Apatite : The Crystal Structures of Ba₁₀(PO₄)₆F₂, Ba₆La₂Na₂(PO₄)₆F₂ and Ba₄Nd₃Na₃(PO₄)₆F₂ // J. Solid State Chem. 1979. Vol. 28, № 10. P. 79–95.
- 470. Alberius-Henning P., Mattsson C., Lidin S. Crystal structure of pentastrontium tris (phosphate) bromide, Sr₅(PO₄)₃Br and of pentabarium tris(phosphate) bromide Ba₅(PO₄)₃Br, two bromoapatites // Zeitschrift fur Krist. New Cryst. Struct. 2000. Vol. 215, № 3. P. 345–346.
- 471. Mugavero S.J. et al. Crystal growth of alkaline earth vanadates from hydroxide fluxes // Solid State Sci. 2008. Vol. 10, № 4. P. 370–376.
- 472. Kazin P.E. et al. An unprecedented process of peroxide ion formation and its localization in the crystal structure of strontium peroxy-hydroxyapatite Sr₁₀(PO₄)₆(O₂)_x(OH_{2-2x}) // Zeitschrift fuer Anorg. und Allg. Chemie. 2012. Vol. 638, № 6. P. 909–919.
- 473. Nötzold D., Wulff H., Herzog G. Differenzthermoanalyse der Bildung des Pentastrontiumchloridphosphats und röntgenographische Untersuchung seiner Struktur // J. Alloys Compd. 1994. Vol. 215, № 1–2. P. 281–288.
- 474. Get'man E.I. et al. Isomorphous substitution of europium for strontium in the structure of synthetic hydroxovanadate // J. Solid State Chem. 2008. Vol. 181, № 9. P. 2386–2392.
- 475. Zhang F. et al. Synthesis, Crystal Structure and Properties of the Strontium Vanadate Fluoride Sr₅(VO₄)₃F // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. 2015. Vol. 5. P. n/a-n/a.
- 476. Baikie T. et al. The crystallographic and magnetic characteristics of Sr₂CrO₄ (K₂NiF₄-type) and Sr₁₀(CrO₄)₆F₂ (apatite-type) // J. Solid State Chem. Academic Press, 2007. Vol. 180, № 5. P. 1538–1546.
- 477. Погосова М.А. и др. Синтез, особенности кристаллической структуры и окраска кальцийиттриевого гидроксиапатита с ионами меди в гексагональных каналх // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 4. С. 439–444.
- 478. Fang Y.N., Ritter C., White T.J. Crystal chemical characteristics of ellestadite-type apatite: Implications for toxic metal immobilization // Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 43, № 42. P. 16031–16043.
- 479. Kutoglu A. Structure refinement of the apatite Ca5(VO4)3(OH) // Neues Jahrb. fuer Mineral. 1974. Vol. 1974. P. 210–218.
- 480. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований. Ленинград: Недра, 1990. 288 с.
- 481. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. Санкт-Петербург: Наука, 2008. 760 с.
- 482. Knyazev A.V. et al. Crystal structure, spectroscopy, and thermal expansion of compounds in M₂O-Al₂O₃-TiO₂ system // J. Solid State Chem. 2012. Vol. 196. P. 110–118.
- 483. Nakayama S., Sakamoto M. Electrical properties of new type high oxide ionic conductor RE₁₀Si₆O₂₇ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) // J. Eur. Ceram. Soc. 1998. Vol. 18, № 10. P. 1413– 1418.
- 484. Bulanov E.N. et al. Synthesis and thermal expansion of SrREE₄(SiO₄)₃O apatites // Bull. Mater. Sci. 2023. Vol. 46, № 4. P. 1–10.
- 485. Корокин В.Ж., Буланов Е.Н. Синтез и тепловое расширение некоторых оксоапатитов SrLn4(SiO4)₃O (Ln Pr, Sm, Eu) // Концепт. Современные научные исследования. 2014. № 2. С. 55074.
- 486. Соболев Б.П. Трифториды иттрия, лантана и лантаноидов: внутренняя периодичность фазовых превращений // Кристаллография. 2019. Т. 64, № 5. С. 701–711.
- 487. Sobolev B.P., Sulyanova E.A. The periodicity of negative thermal expansion in rare earth

trifluorides // J. Solid State Chem. Elsevier Inc., 2023. Vol. 317, № June 2022. P. 123666.

- 488. Engel G. Fluor-berylates with apatite structure and their relation to sulfates and silicates // Mater. Res. Bull. 1978. Vol. 13, № 1. P. 43–48.
- 489. Taylor M., Ewing R.C. Crystal-structures of ThSiO₄ polymorphs huttonite and thorite // Acta Crystallogr. Sect. B-Structural Sci. 1978. Vol. 34, № APR. P. 1074–1079.
- 490. Richard P., Perrault G. Crystal-structure of ekanite from St. Hilaire, Quebec // Acta Crystallogr. Sect. B-Structural Crystallogr. Cryst. Chem. 1994. Vol. 28, № 7.
- 491. Li Y.P., Krivovichev S.V., Burns P.C. The crystal structure of thornasite, Na₁₂Th₃Si₈O₁₉·4H₂O: A novel interrupted silicate framework // Am. Mineral. 2000. Vol. 85, № 10. P. 1521–1525.
- 492. Князев А.В. и др. Кристаллическая структура и тепловое расширение RbNaCaTh(Si₈O₂₀) // Журнал неорганической химии. 2013. Vol. 58, № 10. Р. 1311–1315.
- 493. Schneider W. Caracolit, das Na₃Pb₂(SO₄)₃Cl mit Apatitstruktur // Neues Jahrb. fuer Mineral. 1967. P. 284–289.
- 494. Knyazev A.V., Bulanov E.N., Korokin V.Z. Thermal expansion of solid solutions in apatite binary systems // Mater. Res. Bull. 2014. Vol. 61. P. 47–53.
- 495. Chandran L., Cataldo R. Lead poisoning: Basics and new developments // Pediatr. Rev. 2010. Vol. 31, № 10. P. 399–406.
- 496. Основные научные выводы в отношении свинца [Electronic resource]. URL: https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/22871/Key_Scientific_Findings_Lead_ RU.pdf?sequence=5&isAllowed=y.
- 497. Brenner P., Engel G., H. W. Lead apatite with a superstructure // Zeitschrift Fur Krist. Krist. Krist. Krist. 1970. Vol. 131, № 3. P. 206–211.
- 498. He Q. et al. Solid solution between lead fluorapatite and lead fluorvanadate apatite: Mixing behavior, Raman feature and thermal expansivity // Phys. Chem. Miner. 2011. Vol. 38, № 10. P. 741–752.
- 499. Oliva J. et al. Removal of cadmium, copper, nickel, cobalt and mercury from water by Apatite IITM: Column experiments // J. Hazard. Mater. Elsevier B.V., 2011. Vol. 194. P. 312–323.
- 500. Oliva J. et al. Biogenic hydroxyapatite (Apatite IITM) dissolution kinetics and metal removal from acid mine drainage // J. Hazard. Mater. 2012. Vol. 213–214. P. 7–18.
- 501. Oliva J. et al. The use of Apatite IITM to remove divalent metal ions zinc(II), lead(II), manganese(II) and iron(II) from water in passive treatment systems: Column experiments // J. Hazard. Mater. Elsevier B.V., 2010. Vol. 184, № 1–3. P. 364–374.
- 502. Katoh M., Makimura A., Sato T. Removal of lead by apatite and its stability in the presence of organic acids // Environ. Technol. (United Kingdom). Taylor and Francis Ltd., 2016. Vol. 37, № 23. P. 3036–3045.
- 503. Lower S.K. et al. Aqueous Pb sorption by hydroxylapatite: Application of atomic force microscopy to dissolution, nucleation, and growth studies // Am. Mineral. 1998. Vol. 83, № 1–2. P. 147–158.
- 504. Miretzky P., Fernandez-Cirelli A. Phosphates for Pb immobilization in soils: A review // Environ. Chem. Lett. 2008. Vol. 6, № 3. P. 121–133.
- 505. He Q. et al. Solid solutions between lead fluorapatite and lead fluorvanadate apatite: Compressibility determined by using a diamond-anvil cell coupled with synchrotron X-ray diffraction // Phys. Chem. Miner. 2012. Vol. 39, № 3. P. 219–226.
- 506. Zhang Z. et al. Mechanism of iodine release from iodoapatite in aqueous solution // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 8, № 8. P. 3951–3957.
- 507. Elliot J.C. The problems of the composition and structure of the mineral components of the hard tissues // Clin. Orthop. Relat. Res. 1973. Vol. 93. P. 313–345.
- 508. Knyazev A. V. et al. Thermodynamic and thermophysics properties of synthetic britholite SrPr₄(SiO₄)₃O // J. Chem. Thermodyn. 2017. Vol. 108. P. 38–44.
- 509. Knyazev A.V. et al. Low-temperature heat capacity and thermal expansion of synthetic caracolite Na₃Pb₂(SO₄)₃Cl // Thermochim. Acta. 2014. Vol. 596. P. 1–5.

- 510. Lebedev B.V. Application of precise calorimetry in study of polymers and polymerization processes // Thermochim. Acta. 1997. Vol. 297, № 1–2. P. 143–149.
- 511. Тарасов В.В. Теория теплоёмкости цепных и слоистых структур // Журнал физической химии. 1950. Т. 24, № 1. С. 111–128.
- 512. Якубов Т.С. О теплоёмкости твёрдых тел, проявляющих фрактальный характер // Доклады Академии наук СССР. 1990. Т. 310, № 1. С. 145–149.
- 513. Missyul A.B. et al. Double-layered Aurivillius-type ferroelectrics with magnetic moments // Mater. Res. Bull. Elsevier Ltd, 2010. Vol. 45, № 5. P. 546–550.
- 514. Kondo J. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys // Prog. Theor. Phys. 1964. Vol. 32, № 1. P. 37–49.
- 515. Nandiniand R., Kumar N. Resistance Minimum in Dilute "Magnetic" Alloys in the Absence of Impurity Moments // Physica Status Solidi (B). 1974. Vol. 63, № 1. P. 377–384.
- 516. Akiyama K. et al. Low temperature thermodynamic properties of Gd₂SrCo₂O₇ // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. Vol. 81, № 3. P. 583–586.
- 517. Markin A. V. et al. Heat Capacity and Standard Thermodynamic Functions of NaGdTiO₄ and Na₂Gd₂Ti₃O₁₀ over the Range from (6 to 630) K // J. Chem. Eng. Data. 2015. Vol. 60, № 11. P. 3069–3076.
- 518. Wang Y. et al. First-principles lattice dynamics and heat capacity of BiFeO₃ // Acta Mater. Acta Materialia Inc., 2011. Vol. 59, № 10. P. 4229–4234.
- 519. Шаблинский А.П. и др. Получение и исследование стеклокерамики в системе Sr₁₋ _xBa_xBi₂B₂O₇ // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38, № 6. С. 886–889.
- 520. Бубнова Р.С. и др. Кристаллические структуры и термическое расширение твёрдых растовров Sr_{1-x}Ba_xBi₂B₂O₇ // Физика и химия стекла. 2016. Vol. 42, № 4. Р. 469–482.
- 521. Филатов С.К. и др. Формы упорядочения твёрдых растовров при понижении температуры // Журнал структурной химии. 2017. Т. 58, № 1. С. 142–165.
- 522. Дубровина З.В., Сарапульцев И.А. К вопросу об обмене стронция и кальция у человека // Гигиена и санитария. 1967. № 4. С. 43–46.
- 523. Левина Л.И. О расширении номограммы Бернстайна для определения давления в легочной артерии // Врачебное дело. 1974. № 8. С. 19–22.
- 524. Bulanov E.N., Knyazev A.V., Lelet M.I. Thermodynamic modeling of the process of introduction of strontium into hydroxyapatite of bone tissue // Appl. Solid State Chem. 2017. Vol. 1, № 1. P. 42–47.
- 525. Drouet C. Applied predictive thermodynamics (ThermAP). Part 2. Apatites containing Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, or Fe²⁺ ions // J. Chem. Thermodyn. 2019. Vol. 136. P. 182–189.
- 526. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. Москва: Изд-во МГУ, 1992. 256 с.
- 527. Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. 1999. № 6. С. 646–652.
- 528. Борисов М.В. Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования. Москва: Научный мир, 2000. 360 с.
- 529. Биохимия крови. Плазма крови. Метаболизм эритроцитов. [Electronic resource]. 2017. URL: http://dendrit.ru/page/show/mnemonick/biohimiya-krovi-plazma-krovi-metabolizm/.
- 530. Suetsugu Y., Ikoma T., Tanaka J. Single crystal growth and structure analysis of monoclinic hydroxyapatite // Key Eng. Mater. 2001. Vol. 192–195. P. 287–290.
- 531. Kluger N. Nickel and tattoos: Where are we? // Contact Dermatitis. 2021. Vol. 85, № 2. P. 136–140.
- 532. Schreiver I. et al. Distribution of nickel and chromium containing particles from tattoo needle wear in humans and its possible impact on allergic reactions // Part. Fibre Toxicol. Particle and Fibre Toxicology, 2019. Vol. 16, № 1. P. 1–10.
- 533. Weiß K.T. et al. Tattoos more than just colored skin? Searching for tattoo allergens // JDDG J. Ger. Soc. Dermatology. 2021. Vol. 19, № 5. P. 657–669.

- 534. Bäumler W. Chemical hazard of tattoo colorants // Press. Medicale. Elsevier Masson SAS, 2020. Vol. 49, № 4. P. 104046.
- 535. Ouellette Jennifer. Scientists explore chemistry of tattoo inks amid growing safety concerns [Electronic resource]. 2022.
- 536. Grisafe D.A., Hummel F.A. Pentavalent Ion Substitutions in the Apatite Structure Part A. Crystal Chemistry // J. Solid State Chem. 1970. Vol. 2, № 2. P. 160–166.
- 537. Grisafe D.A., Hummel F.A. Pentavalent Ion Substitutions in the Apatite Structure Part B. Color // J. Solid State Chem. 1970. Vol. 2. P. 167–172.
- 538. Bazuev, G. V., Tyutyunnik, A. P., Kuznetsov, M. V., Samigullina R.P. Apatite-like Complex Oxides in the Ca-Cr-Cu-O System: Synthesis, Crystal Structure, XPS and Magnetic Study // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 2016, № 34. P. 5340–5346.
- 539. Mao L. et al. Occurrence of a leachable pentavalent chromium species in cement co processed with tanning sludge // Environ. Chem. Lett. Springer International Publishing, 2023. № V.
- 540. Mao L. et al. Temperature dependent reduction of Cr(VI) to Cr(V) aroused by CaO during thermal treatment of solid waste containing Cr(VI) // Chemosphere. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 262. P. 127924.
- 541. Оковитый С.В., Ивкин Д.Ю. Препараты висмута фармакологические основы клинического эффекта // Лечащий Врач. 2015. Т. 10. С. 1–7.
- 542. Плотникова Е.Ю. Препараты висмута в практике врача // Российский биотерапевтический журнал. 2015. № 1. С. 55–59.
- 543. Хомерики Н.М., Морозов И.А. Особенности цитопротекции в желудке и некоторые аспекты фармакологического действия препаратов висмута // Медицинский Совет. 20117. № 11. С. 110–114.
- 544. Швайкова М.Д. Токсикологическая химия. Москва: Медицина, 1975. 376 с.
- Bagchi D., McGinn T.R., Ye X. Mechanism of gastroprotection by bismuth subsalicylate against chemically-induced oxidative injury in human gastric mucosal cells // Gastroenterology. 1998. Vol. 114. P. 62–65.
- 546. Sumathi S., Gopal B. In vitro degradation of multisubstituted hydroxyapatite and fluorapatite in the physiological condition // J. Cryst. Growth. Elsevier, 2015. Vol. 422. P. 36–43.
- 547. Shanmugam S., Gopal B. Copper substituted hydroxyapatite and fluorapatite: Synthesis, characterization and antimicrobial properties // Ceram. Int. Elsevier, 2014. Vol. 40, № 10. P. 15655–15662.
- 548. ООО«Интермедапатит». Коллапан [Electronic resource]. 2024. URL: https://collapan.ru/.
- 549. ООО«ЛИОСЕЛЛ». Костные материалы и ТМО Лиопласт [Electronic resource]. 2024. URL: https://lyoplast.com/.
- 550. ООО«Конектбиофарм». Костный материал Остеоматрикс, Биоматрикс, Биоимплант ГАП для стоматологии, травматологии [Electronic resource]. URL: https://bioimplantat.ru/.
- 551. Князев А.В. et al. Синтез и исследование нано-размерного гидроксиапатита на модели in vitro // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2012. № 5. Р. 88–94.
- 552. ООО«Интермедапатит». КоллапАн Д [Electronic resource]. 2024. URL: https://collapan.ru/catalog/granuli/kollapan-d-granuly-min/.
- 553. ООО«Интермедапатит». КоллапАн О [Electronic resource]. 2024. URL: https://collapan.ru/catalog/granuli/kollapan-o-granuly-min/.
- 554. ООО«Интермедапатит». Костный материал Коллапан [Electronic resource]. 2024. URL: https://collapan.ru/kostnyy-material-kollapan/.
- 555. Sakai S. et al. Comparative study on the resorbability and dissolution behavior of octacalcium phosphate, β-tricalcium phosphate, and hydroxyapatite under physiological conditions // Dent. Mater. J. 2016. Vol. 35, № 2. P. 216–224.
- 556. Wu V.M., Uskoković V. Is there a relationship between solubility and resorbability of different calcium phosphate phases in vitro? // Biochim. Biophys. Acta Gen. Subj. 2016. Vol. 1860, №

10. P. 2157–2168.

- 557. Князев А.В., Буланов Е.Н., Власова Е.В. Синтез вискеров из гидроксиапатита // Перспективные материалы. 2012. № 2. С. 42–45.
- 558. Zhou Y. et al. Application and development of bone tissue engineering scaffolds with bone immune regulatory properties in repairing bone defects // Chinese J. Tissue Eng. Res. 2024. Vol. 28, № 29. P. 4734–4740.
- 559. Gu Y.W. et al. Spark plasma sintering of hydroxyapatite powders // Biomaterials. 2002. Vol. 23, № 1. P. 37–43.
- 560. Kim B.N. et al. Transparent hydroxyapatite ceramics consolidated by spark plasma sintering // Scr. Mater. Acta Materialia Inc., 2013. Vol. 69, № 5. P. 366–369.
- 561. Bulanov E.N. et al. Obtaining Ceramic Materials from Hydroxyapatite Using Spark-Plasma Sintering // High Temp. Mater. Process. 2018. Vol. 37, № 7. P. 613–618.
- 562. de Leeuw N.H. Local ordering of hydroxy groups in hydroxyapatite. // Chem. Commun. (Camb). 2001. № 17. P. 1646–1647.
- 563. De Leeuw N.H. Density functional theory calculations of local ordering of hydroxy groups and fluoride ions in hydroxyapatite // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. Vol. 4, № 15. P. 3865–3871.
- 564. Poorraeisi M., Afshar A. Synthesizing and comparing HA–TiO2 and HA–ZrO2 nanocomposite coatings on 316 stainless steel // SN Appl. Sci. 2019. Vol. 1, № 2. P. article number 155.
- 565. Milić M. et al. Impact of TiO₂ nanomaterials with different morphologies and their calcium phosphate composites on hemostasis and immunocompatibility // Bull. Mater. Sci. 2023. Vol. 46, № 4. P. 187.
- 566. Qin F.X. et al. Formation of Hydroxyapatite on Ti-Coated Ti-Zr-Cu-Pd Bulk Metallic Glass // Mater. Trans. 2009. Vol. 50, № 3. P. 605–609.
- 567. Niu J. et al. The in vivo degradation and bone-implant interface of Mg-Nd-Zn-Zr alloy screws: 18 months post-operation results // Corros. Sci. 2016. Vol. 113. P. 183–187.
- 568. Say Y., Aksakal B. Effects of hydroxyapatite/Zr and bioglass/Zr coatings on morphology and corrosion behaviour of Rex-734 alloy // . J Mater Sci Mater Med. 2016. Vol. 27. P. 105–116.
- 569. Vasilescu C. et al. Microstructure, surface characterization and long-term stability of new quaternary Ti-Zr-Ta-Ag alloy for implant use // Mater. Sci. Eng. C. 2017. Vol. 71. P. 322–334.
- 570. Bulanov E.N. et al. Hydroxyapatite/zirconium oxide ceramics obtained by spark-plasma sintering // Appl. Solid State Chem. 2018. Vol. 2, № 1. P. 23–28.
- 571. Henning P.A. et al. Elucidation of the crystal structure of oxyapatite by high-resolution electron microscopy // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 1999. Vol. 55, № 2. P. 170–176.
- 572. Boudin S. et al. Redetermination of the beta-Ca₂P₂O₇ structure // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 1993. Vol. 49. P. 2062–2064.
- 573. Wu H. et al. First-principles study of phase transition and band structure of ZrO₂ under pressure // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 645. P. 352–357.
- 574. Thian E.S., Huang J., Aizawa M. Nanobioceramics for Healthcare Applications // World Sci. 2016. P. 316–325.
- 575. El-Sherbiny I.M., El-Baz N.M. A review on bionanocomposites based on chitosan and its derivatives for biomedical applications // Adv. Struct. Mater. 2015. Vol. 74. P. 173–208.
- 576. Кузнецова Д.С. и др. Костные имплантаты на основе скаффолдов и клеточных систем в тканевой инженерии // Современные технологии в медицине. 2014. Т. 6, № 4. С. 201–212.
- 577. Croisier F., Jérôme C. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering // Eur. Polym. J. 2013. Vol. 49, № 4. P. 780–792.
- 578. Cui Y. et al. The nanocomposite scaffold of poly(lactide-co-glycolide) and hydroxyapatite surface-grafted with l-lactic acid oligomer for bone repair // Acta Biomater. 2009. Vol. 5, № 7. P. 2680–2692.
- 579. Wu L., Ding J. In vitro degradation of three-dimensional porous poly(D,L-lactide-co- glycolide) scaffolds for tissue engineering // Biomaterials. 2004. Vol. 25, № 27. P. 5821–5830.
- 580. Lao L. et al. Poly(lactide-co-glycolide)/hydroxyapatite nanofibrous scaffolds fabricated by

electrospinning for bone tissue engineering // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2011. Vol. 22, № 8. P. 1873–1884.

- 581. Lao L. et al. Chitosan modified poly(l-lactide) microspheres as cell microcarriers for cartilage tissue engineering // Colloids Surfaces B Biointerfaces. 2008. Vol. 66, № 2. P. 218–225.
- 582. Ma L. et al. Collagen/chitosan porous scaffolds with improved biostability for skin tissue engineering // Biomaterials. 2003. Vol. 24, № 26. P. 4833–4841.
- 583. Madihally S.V., Matthew H.W.T. Porous chitosan scaffolds for tissue engineering // Biomaterials. 1999. Vol. 20, № 12. P. 1133–1142.
- 584. Best S.M. et al. Bioceramics: Past, present and for the future // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. Vol. 28, № 7. P. 1319–1327.
- 585. Teterina A.Y. et al. Octacalcium phosphate for bone tissue engineering: Synthesis, modification, and in vitro biocompatibility assessment // Int. J. Mol. Sci. 2021. Vol. 22, № 23. P. article number 12747.
- 586. Fadeeva I.S. et al. Biomimetic Remineralized Three-Dimensional Collagen Bone Matrices with an Enhanced Osteostimulating Effect // Biomimetics. 2023. Vol. 8, № 1. P. article number 91.
- 587. Minaychev V.V. et al. Low-Temperature Calcium Phosphate Ceramics Can Modulate Monocytes and Macrophages Inflammatory Response In Vitro // Biomedicines. 2024. Vol. 12, № 2. P. article number 263.
- 588. Minaychev V.V. et al. Composite Remineralization of Bone-Collagen Matrices by Low-Temperature Ceramics and Serum Albumin: A New Approach to the Creation of Highly Effective Osteoplastic Materials // J. Funct. Biomater. 2024. Vol. 15, № 2. P. article number 27.
- 589. Иванов А.Н., Норкин И.А., Пучиньян Д.М. Возможности и перспективы использования скаффолд-технологий для регенерации костной ткани // Цитология. 2014. Т. 56, № 8. С. 543–548.
- 590. Новочадов В.В., Семенов П.С., Лябин М.П. Инновационные подходы к оптимизации скаффолд-технологий на основе хитозана в тканевой инженерии суставного хряща // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10 инновационная деятельность. 2013. Т. 2, № 9. С. 135–143.
- 591. Bulanov E. et al. Study of physicochemical properties of nanohydroxyapatite–chitosan composites // Bull. Mater. Sci. Indian Academy of Sciences, 2020. Vol. 43, № 1. P. 1–6.
- 592. Heidari F. et al. Mechanical properties of natural chitosan/hydroxyapatite/magnetite nanocomposites for tissue engineering applications // Mater. Sci. Eng. C. 2016. Vol. 65. P. 338– 344.
- 593. Gomathy M., Paul A.J., Krishnakumar V. A Systematic Review of Fish-Based Biomaterial on Wound Healing and Anti-Inflammatory Processes // Adv. Wound Care. 2024. Vol. 13, № 2. P. 83–96.
- 594. Gaikwad S., Kim M.J. Fish By-Product Collagen Extraction Using Different Methods and Their Application // Mar. Drugs. 2024. Vol. 22, № 2. P. 1–20.
- 595. Heidari F. et al. Investigation of mechanical properties of natural hydroxyapatite samples prepared by cold isostatic pressing method // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 693. P. 1150–1156.
- 596. Zahn D. et al. Towards an atomistic understanding of apatite-collagen biomaterials: Linking molecular simulation studies of complex-, crystal- and composite-formation to experimental findings // J. Mater. Sci. 2007. Vol. 42, № 21. P. 8966–8973.
- 597. ООН. Конвенция по предотвращению загрязнения моря сбросами отходов и других материалов [Electronic resource]. 1972. URL: https://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/dumping.shtml.
- 598. Корокин В.Ж., Буланов Е.Н., А.В. К. Получение биомиметических материалов на основе коллагена и гидроксиапатита // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92, № 3. С. 365–369.
- 599. Семенычева Л.Л. и др. Способ получения укксусной дисперсии высокомолекулярного рыбного коллагена: патент 2567171С1 РФ. Роспатент, 2014.
- 600. de Campos Vidal B. Fluorescence, aggregation properties and FT-IR microspectroscopy of

elastin and collagen fibers // Acta Histochem. 2014. Vol. 116, № 8. P. 1359–1366.

- 601. Lacerda C., Plepis A.M.D.G., Goissis G. Selective hydrolysis of carboxyamides of asparagine and glutamine residues of collagen: Preparation and characterization of anionic collagen matrices for biomaterial applications // Quim. Nova. 1998. Vol. 23, № 3. P. 267–271.
- 602. Zapanta-Legeros R. Effect of Carbonate on the Lattice Parameters of Apatite // Nature. 1965. Vol. 206, № 4982. P. 403–404.
- 603. Yao F., LeGeros J.P., LeGeros R.Z. Simultaneous incorporation of carbonate and fluoride in synthetic apatites: Effect on crystallographic and physico-chemical properties // Acta Biomater. Acta Materialia Inc., 2009. Vol. 5, № 6. P. 2169–2177.
- 604. Sakae T., Nakada H., LeGeros J.P. Historical review of biological apatite crystallography // J. Hard Tissue Biol. 2015. Vol. 24, № 2. P. 111–122.
- 605. Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. London: Wiley, 2001. 347 p.
- 606. Alonso-Sierra S. et al. Interconnected porosity analysis by 3D X-ray microtomography and mechanical behavior of biomimetic organic-inorganic composite materials // Mater. Sci. Eng. C. 2017. Vol. 80. P. 45–53.
- 607. Wang J., Liu C. Biomimetic collagen/hydroxyapatite composite scaffolds: Fabrication and characterizations // J. Bionic Eng. 2014. Vol. 11, № 4. P. 600–609.
- 608. Aparicio C., Ginebra M.P. Biomineralization and Biomaterials: Fundamentals and Applications. UK: Woodhead Publishing, 2015. 482 p.
- 609. Bulanov E.N. et al. Making bioceramics from CaBiPO-apatite // Bull. Mater. Sci. 2021. Vol. 44, № 1. P. article number 17.
- 610. Bayazit V., Bayazit M., Bayazit E. Evaluation of bioceramic materials in biology and medicine // Dig. J. Nanomater. Biostructures. 2010. Vol. 5, № 1. P. 267–278.
- 611. Lock J., Nguyen T.Y., Liu H. Nanophase hydroxyapatite and poly(lactide-co-glycolide) composites promote human mesenchymal stem cell adhesion and osteogenic differentiation in vitro // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2012. Vol. 23, № 10. P. 2543–2552.
- 612. Selvakumar M. et al. On-Demand Guided Bone Regeneration with Microbial Protection of Ornamented SPU Scaffold with Bismuth-Doped Single Crystalline Hydroxyapatite: Augmentation and Cartilage Formation // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8, № 6. P. 4086–4100.
- 613. Duffin R.N., Werrett M. V., Andrews P.C. Antimony and bismuth as antimicrobial agents // Advances in Inorganic Chemistry. 1st ed. Elsevier Inc., 2020. Vol. 75. 207–255 p.
- 614. Šupová M. Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review // Ceram. Int. 2015. Vol. 41, № 8. P. 9203–9231.
- 615. Kim S.J. et al. Effect of fluoride additive on the mechanical properties of hydroxyapatite/alumina composites // Ceram. Int. 2009. Vol. 35, № 4. P. 1647–1650.
- 616. Champion J.A., Mitragotri S. Role of target geometry in phagocytosis // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2006. Vol. 103, № 13. P. 4930–4934.
- 617. Champion J.A., Katare Y.K., Mitragotri S. Particle Shape: A New Design Parameter for Microand Nanoscale Drug Delivery Carriers // J Control Release. 2007. Vol. 12, № 10. P. 3–9.
- 618. Paul D. et al. Phagocytosis dynamics depends on target shape // Biophys. J. Biophysical Society, 2013. Vol. 105, № 5. P. 1143–1150.
- 619. Richards D.M., Endres R.G. Target shape dependence in a simple model of receptor-mediated endocytosis and phagocytosis // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2016. Vol. 113, № 22. P. 6113–6118.
- 620. Bulanov E.N. et al. Crystal-Chemical and Thermodynamic Aspects of Isomorphic Substitutions in Bioceramic Materials // Bioceramics: Advances in Applications and Research / ed. Heidelberg M.B. 2022. P. 65–108.
- 621. Bulanov E.N. et al. Synthesis, crystal structure and biological activity of bismuth-sodiumoxoapatite // Ceram. Int. 2024. Vol. 50, № 7. Part A. P. 11150–11157.
- 622. White T. et al. Apatite an adaptive framework structure // Micro- Mesoporous Miner. Phases.

Walter de Gruyter GmbH, 2018. Vol. 57. P. 307–401.

- 623. Kolmas J., Groszyk E., Kwiatkowska-Rozycka D. Substituted Hydroxyapatites with Antibacterial Properties // Biomed Res. Int. 2014. Vol. 410. P. 178123.
- 624. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: СО РАН, 2001. 360 с.
- 625. Webster T.J. et al. Osteoblast response to hydroxyapatite doped with divalent and trivalent cations // Biomaterials. 2004. Vol. 25, № 11. P. 2111–2121.
- 626. Ahmed M.K. et al. Structural, mechanical and thermal features of Bi and Sr co-substituted hydroxyapatite // J. Mater. Sci. Springer US, 2019. Vol. 54, № 3. P. 1977–1991.
- 627. Targonska S. et al. Theranostic Applications of Nanostructured Silicate-Substituted Hydroxyapatite Codoped with Eu³⁺ and Bi³⁺ Ions-A Novel Strategy for Bone Regeneration // ACS Biomater. Sci. Eng. 2020. Vol. 6, № 11. P. 6148–6160.
- 628. Paul D. et al. Phagocytosis dynamics depends on target shape // Biophys. J. Biophysical Society, 2013. Vol. 105, № 5. P. 1143–1150.
- 629. Roy P.M. et al. Dangers of bismuth iodoform paraffin paste // Lancet. 1994. Vol. 344, № 8938. P. 1708.
- 630. Sharma R.R. et al. Extradural application of bismuth iodoform paraffin paste causing relapsing bismuth encephalopathy: A case report with CT and MRI studies // J. Neurol. Neurosurg. Psychiatry. 1994. Vol. 57, № 8. P. 990–993.
- 631. Borbinha C. et al. Bismuth encephalopathy- a rare complication of long-standing use of bismuth subsalicylate // BMC Neurol. BMC Neurology, 2019. Vol. 19, № 1. P. 1–5.
- 632. Guiard E. et al. Bismuth Concentrations in Patients Treated in Real-Life Practice with a Bismuth Subcitrate-Metronidazole-Tetracycline Preparation: The SAPHARY Study // Drug Saf. Springer International Publishing, 2019. Vol. 42, № 8. P. 993–1003.
- 633. Krüger G. et al. Disturbed oxidative metabolism in organic brain syndrome caused by bismuth in skin creams // Lancet. 1976. № 1. P. 485–487.
- 634. Supino-Viterbo V. et al. Toxic encephalopathy due to ingestion of bismuth salts: Clinical and EEG studies of 45 patients // J. Neurol. Neurosurg. Psychiatry. 1977. Vol. 40, № 8. P. 748–752.
- 635. Le Quesne P.M. Toxic substances and the nervous system: The role of clinical observation // J. Neurol. Neurosurg. Psychiatry. 1981. Vol. 44, № 1. P. 1–8.
- 636. Stoltenberg M. et al. Autometallographic tracing of bismuth in human brain autopsies // J. Neuropathol. Exp. Neurol. 2001. Vol. 60, № 7. P. 705–710.
- 637. Larsen A. et al. In vivo distribution of bismuth in the mouse brain: Influence of long-term survival and intracranial placement on the uptake and transport of bismuth in neuronal tissue // Basic Clin. Pharmacol. Toxicol. 2005. Vol. 97, № 3. P. 188–196.
- 638. Marciano M.A. et al. Bismuth release from endodontic materials : in vivo analysis using Wistar rats // Sci. Rep. Nature Publishing Group UK, 2023. P. 1–23.
- 639. Rubino F.M. Toxicity of glutathione-binding metals: A review of targets and mechanisms // Toxics. 2015. Vol. 3, № 1. P. 20–62.



Рисунок 1.



Рисунок 2.

Обозначение	Номинальный	Обозначение	Номинальный
точки на	химический состав	точки на	химический состав
тройной	синтезируемого	тройной	синтезируемого
диаграмме	вещества	диаграмме	вещества
Α	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	А	Sr ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂
В	$Ca_{10}(P_{0,80}Mn_{0,20}O_4)_6F_2$	В	Sr ₁₀ (P _{0,8} V _{0,2} O ₄) ₆ F ₂
С	$Ca_{10}(P_{0,60}Mn_{0,40}O_4)_6F_2$	С	Sr ₁₀ (P _{0,6} V _{0,4} O ₄) ₆ F ₂
D	$Ca_{10}(P_{0,40}Mn_{0,60}O_4)_6F_2$	D	Sr ₁₀ (P _{0,4} V _{0,6} O ₄) ₆ F ₂
E	$Ca_{10}(P_{0,20}Mn_{0,80}O_4)_6F_2$	Е	$Sr_{10}(P_{0,2}V_{0,8}O_4)_6F_2$
F	$Ca_{10}(MnO_4)_6F_2$	F	$Sr_{10}(VO_4)_6F_2$
G	$Ca_{10}(P_{0,80}Cr_{0,20}O_4)_6F_2$	G	$Sr_{10}(P_{0,8}Cr_{0,2}O_4)_6F_2$
Н	$Ca_{10}(P_{0,60}Cr_{0,40}O_4)_6F_2$	Н	$Sr_{10}(P_{0,6}Cr_{0,4}O_4)_6F_2$
Ι	$Ca_{10}(P_{0,40}Cr_{0,60}O_4)_6F_2$	Ι	$Sr_{10}(P_{0,4}Cr_{0,6}O_4)_6F_2$
J	$Ca_{10}(P_{0,20}Cr_{0,80}O_4)_6F_2$	J	$Sr_{10}(P_{0,2}Cr_{0,8}O_4)_6F_2$
Κ	$Ca_{10}(CrO_4)_6F_2$	Κ	$Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$
S	$Ca_{10}(Mn_{0,80}Cr_{0,20}O_4)_6F_2$	L	Sr ₁₀ (V _{0,8} Cr _{0,2} O ₄) ₆ F ₂
Т	$Ca_{10}(Mn_{0,60}Cr_{0,40}O_4)_6F_2$	М	$Sr_{10}(V_{0,6}Cr_{0,4}O_4)_6F_2$
U	$Ca_{10}(Mn_{0,40}Cr_{0,60}O_4)_6F_2$	Ν	$Sr_{10}(V_{0,4}Cr_{0,6}O_4)_6F_2$
V	$Ca_{10}(Mn_{0,20}Cr_{0,80}O_4)_6F_2$	0	$Sr_{10}(V_{0,2}Cr_{0,8}O_4)_6F_2$
L	$Ca_{10}(P_{0,25}Mn_{0,25}Cr_{0,50}O_4)_6F_2$	Р	$Sr_{10}(P_{0,25}V_{0,25}Cr_{0,50}O_4)_6F_2$
М	$Ca_{10}(P_{0,25}Mn_{0,50}Cr_{0,25}O_4)_6F_2$	Q	$Sr_{10}(P_{0,25}V_{0,50}Cr_{0,25}O_4)_6F_2$
Ν	$Ca_{10}(P_{0,50}Mn_{0,25}Cr_{0,25}O_4)_6F_2$	R	$Sr_{10}(P_{0,50}V_{0,25}Cr_{0,25}O_4)_6F_2$
0	$Ca_{10}(P_{0,35}Mn_{0,35}Cr_{0,30}O_4)_6F_2$	S	Sr10(P0,35V0,35Cr0,30O4)6F2
Р	$Ca_{10}(P_{0,15}Mn_{0,70}Cr_{0,15}O_4)_6F_2$	Т	$Sr_{10}(P_{0,15}V_{0,70}Cr_{0,15}O_4)_6F_2$
Q	$Ca_{10}(P_{0,10}Mn_{0,60}Cr_{0,30}O_4)_6F_2$	U	$Sr_{10}(P_{0,10}V_{0,60}Cr_{0,30}O_4)_6F_2$
R	$Ca_{10}(P_{0,30}Mn_{0,60}Cr_{0,10}O_4)_6F_2$	V	$Sr_{10}(P_{0,30}V_{0,60}Cr_{0,10}O_4)_6F_2$

Таблица 1. Составы твёрдых растворов в системах с тройным изоморфизмом

Приложение 2

Таблица 1. Заряды, координационные числа и ионные радиусы катионов в исследованных апатитах [389]

Атом	Заряд	КЧ	Ионный радиус, Å	Атом	Заряд	КЧ	Ионный радиус, Å
Na	1+	7	1,12	Eu	3+	7	1,01
		8	1,18			8	1,066
		9	1,24			9	1,12
	2+	7	1,06	Gd	3+	7	1,00
Ca		8	1,12			8	1,053
		9	1,18			9	1,107
Sr	2+	7	1,21	Tb	3+	7	0,98
		8	1,26			8	1,04
		9	1,31			9	1,095
Ba	2+	7	1,38	Dy	3+	7	0,97
		8	1,42			8	1,027
		9	1,47			9	1,083
Cd	2+	7	1,03	Но	3+	8	1,015
		8	1,10			9	1,072
	2+	7	1,23	Er	3+	7	0,945
Pb		8	1,29			8	1,004
		9	1,35			9	1,062
Bi	3+	8	1,17	τ	2	8	0,977
La	3+	7	1,10	Lu	3+	9	1,032
		8	1,16	Th	4+	8	1,05
		9	1,216			9	1,09
Pr	3+	8	1,126	Si	4+	4	0,26
		9	1,179	Ge	4+	4	0,39
Nd	3+	8	1,109	Р	5+	4	0,17
		9	1,163	V	5+	4	0,355
Sm	3+	7	1,02	Cr	5+	4	0,345
		8	1,079	Mn	5+	4	0,33
		9	1,132	S	6+	4	0,12

Таблица 2. Координаты, заселённости позиций и изотропные тепловые

параметры ионов в кристаллической структуре впервые синтезированных

апатитов

Атом	Позиция	x	У	Z	Заселённость	B_{eq} , Å ²	
	Вайкоффа						
			Sr ₁₀ (VO ₄) ₆ B	r ₂			
Sr1	4f	1/3	2/3	0,0024(4)	1	1,05(4)	
Sr2	6 <i>h</i>	0,2572(2)	-0,0029(3)	1/4	1	0,97(3)	
V	6 <i>h</i>	0,4084(3)	0,3730(3)	1/4	1	1,07(7)	
01	6 <i>h</i>	0,3332(9)	0,4886(9)	1/4	1	1,3(3)	
O2	6 <i>h</i>	0,5947(9)	0,4650(9)	1/4	1	0,4(2)	
O3	12 <i>i</i>	0,3523(7)	0,2556(7)	0,0637(7)	1	1,4(2)	
Br	2b	0	0	0	1	1,97(6)	
			Ba10(PO4)6F	2			
Ba1	4f	1/3	2/3	0,00026(77)	1,0000(43)	1	
Ba2	6 <i>h</i>	0,26009(32)	0,01803(35)	1/4	1,00000(36)	1	
Р	6 <i>h</i>	0,0354(14)	0,6318(15)	1/4	1	1	
01	6 <i>h</i>	-0,1239(31)	0,5293(25)	1/4	1	1	
O2	6 <i>h</i>	0,1060(28)	0,5428(28)	1/4	1	1	
O3	12 <i>i</i>	0,0755(16)	0,7312(16)	0,0824(16)	1	1	
F	2a	0	0	1/4	1,000(28)	1	
			Ba9,48(PO4)6Cl	0,96			
Ba1	4f	1/3	2/3	0,00108(60)	0,9575(22)	1	
Ba2	6 <i>h</i>	0,25743(22)	0,01746(26)	1/4	0,9411(20)	1	
Р	6 <i>h</i>	0,36911(99)	0,39878(90)	1/4	1	1	
01	6 <i>h</i>	0,4915(18)	0,3578(21)	1/4	1	1	
O2	6 <i>h</i>	0,4728(19)	0,5800(19)	1/4	1	1	
O3	12 <i>i</i>	0,2745(11)	0,3563(10)	0,0787(13)	1	1	
C1	2b	0	0	0	0,477(15)	1	
			Ba9,27(PO4)6Br	0,54			
Ba1	4f	1/3	2/3	-0,00021(59)	0,9463(23)	1	
Ba2	6 <i>h</i>	0,26150(24)	0,01770(26)	1/4	0,9142(20)	1	
Р	6 <i>h</i>	0,03407(99)	0,63122(99)	1/4	1	1	
01	6 <i>h</i>	-0,1327(23)	0,5190(18)	1/4	1	1	
O2	6 <i>h</i>	0,1142(22)	0,5385(20)	1/4	1	1	
O3	12 <i>i</i>	0,0761(11)	0,7223(11)	0,0711(13)	1	1	
Br	4 <i>e</i>	0	0	0,3760(13)	0,1352(75)	1	
Ba9,04(PO4)6I0,08							
Bal	4f	1/3	2/3	-0,0001(13)	0,8871(43)	1	
Ba2	6 <i>h</i>	0,24113(50)	-0,01859(52)	1/4	0,9152(29)	1	
Р	6 <i>h</i>	0,3974(19)	0,3632(21)	1/4	1	1	
01	6 <i>h</i>	0,3446(40)	0,4772(35)	1/4	1	1	
O2	6 <i>h</i>	0,5808(38)	0,4778(36)	1/4	1	1	
O3	12 <i>i</i>	0,3579(19)	0,2752(20)	0,0698(25)	1	1	
Ι	2b	0	0	0	0,040(24)	1	
	Ba9,67(VO4)6F1,34						
Ba1	4f	1/3	2/3	-0,0037(11)	0,9845(55)	1	
Ba2	6 <i>h</i>	0,25518(41)	0,01546(49)	1/4	0,9547(53)	1	
V	6 <i>h</i>	0,0277(12)	0,6255(12)	1/4	1	1	
-----------------	------------------	---------------------------	---	--------------------------	---------------------------------	--------	
01	6 <i>h</i>	-0,1339(40)	0,5301(32)	1/4	1	1	
02	6 <i>h</i>	0,1222(41)	0,5350(36)	1/4	1	1	
O3	12 <i>i</i>	0,0872(18)	0,7306(21)	0,0681(24)	1	1	
F	2 <i>a</i>	0	0	1/4	0,683(39)	1	
			Ba9,98(VO4)6C	1,96			
Bal	4 <i>f</i>	1/3	2/3	1,00127(71)	0,9951(23)	1	
Ba2	6 <i>h</i>	0,24640(26)	0,98942(35)	1/4	1,0005(27)	1	
V	6 <i>h</i>	0,40387(69)	0,37145(70)	1/4	1	1	
01	6 <i>h</i>	0,3352(20)	0,4656(20)	1/4	1	1	
02	6 <i>h</i>	0,5688(21)	0,4516(19)	1/4	1	1	
03	12 <i>i</i>	0,3570(12)	0,2678(12)	0,0687(13)	1	1	
Cl	2b	0	0	0	0,983(19)	1	
	Γ	-	Ba9,98(VO4)6B1	1,96			
Ba1	4 <i>f</i>	1/3	2/3	-0,00064(70)	0,9907(21)	1	
Ba2	6i	0,26418(27)	0,01233(35)	1/4	1,0037(22)	1	
V	6 <i>h</i>	0,03548(73)	0,63153(73)	1/4	1	1	
01	6 <i>h</i>	-0,1249(23)	0,5371(19)	1/4	1	1	
02	6 <i>h</i>	0,1094(20)	0,5428(20)	1/4	1	1	
03	12i	0,0971(11)	0,7393(12)	0,0760(14)	1	1	
Br	2b	0	0	1/2	0,985(15)	1	
			Ba _{9,87} (MnO ₄) ₆ l	F1,90		[
Bal	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,00244(75)	1,0216(41)	1	
Ba2	6 <i>h</i>	0,25608(29)	0,01641(37)	1/4	0,9787(37)	1	
Mn	6 <i>h</i>	0,02795(87)	0,62922(82)	1/4	1	1	
01	6 <i>h</i>	-0,1329(30)	0,5278(24)	1/4	1	1	
02	6 <i>h</i>	0,1144(27)	0,5253(24)	1/4	1	1	
03	12i	0,0884(14)	0,7415(16)	0,0814(15)	1	1	
F	2a	0	0	1/4	0,959(28)	l	
5.4		1 (2	Ba10(MnO4)60				
Bal	<u>4f</u>	1/3	2/3	0,00184(84)	0,9988(30)	1	
Ba2	6 <i>h</i>	0,25742(32)	0,1136(42)	1/4	0,9997(34)	1	
Mn	6 <i>h</i>	0,37063(83)	0,40391(81)	1/4	1	1	
	6 <i>h</i>	0,4757(24)	0,3382(25)	1/4	1	1	
$\frac{02}{2}$	6 <i>h</i>	0,4/08(25)	0,5798(26)	1/4	1	1	
03	121	0,2577(15)	0,3368(15)	0,0/2/(17)	1	1	
Cl	26	0		0	0,994(24)	1	
D - 1		1 /2	$\frac{Ba_{9,91}(NINO_4)_6B}{2^{1/2}}$	$5r_{1,82}$	0.000((20)	1	
	4 <i>f</i>	1/3	$\frac{2/5}{0.01254(44)}$	0,00520(71)	0,9886(28)	1	
Ba2	0 <i>h</i>	0,20313(30)	0,01334(44)	1/4	0,9931(28)	1 1	
	0 <i>h</i>	0,04339(89)	0,03088(84)	1/4	<u>l</u> 1	1	
	0 <i>N</i>	-0,1218(33) 0.1257(20)	0,3280(23)	1/4	<u>l</u> 1	1	
$\frac{02}{02}$	0 <i>n</i>	-0,1337(29)	0,4288(27) 0.7276(16)	1/4	<u> </u>	1	
D.	$1 \angle l$	0,0031(13)	0,7270(10)	0,0007(18) 0.4022(62)	1	1	
Dľ	4 0	U		0,4923(03)	0,430(10)	1	
Dh1	Λf	1/2	1 U9,13(F U4)610,2		0.000(22)	1	
PUI Dh7	4 <u>7</u> 6h	1/5	2/3	1/1	$\frac{0,9090(22)}{0.0152(16)}$	1	
102 D	6h	0,24003(33) 0.3011(12)	-0,00024(37) 0.3603(15)	1/4 1//	1	1	
r 01	6h	0,3711(12) 0.3446(28)	0,5005(15) 0.5118(24)	1/4 1//	1	1	
01	011	0,3440(28)	0,2110(24)	1/4	1		

O2	6 <i>h</i>	0,5792(26)	0,4796(28)	1/4	1	1
03	12 <i>i</i>	0,3508(15)	0,2670(17)	0,0716(18)	1	1
Ι	2 <i>b</i>	0	0	0	0,127(13)	1
			Pb9,16(PO4)6I0,3	2(p)		
Pb1	4f	1/3	2/3	0,01250(74)	0,9498(30)	1
Pb2	6 <i>h</i>	0,24646(37)	-0,00620(59)	1/4	0,8940(21)	1
Р	6 <i>h</i>	0,3859(16)	0,3412(21)	1/4	1	1
01	6 <i>h</i>	0,3942(38)	0,4796(26)	1/4	1	1
O2	6 <i>h</i>	0,6095(44)	0,4803(33)	1/4	1	1
O3	12 <i>i</i>	0,3337(17)	0,2403(18)	0,0672(24)	1	1
Ι	2b	0	0	0	0,163(18)	1
		С	a _{6,00} Pb _{2,02} Bi _{1,98} (P	$O_4)_6O_2$		
Ca1	٨£	1/2	$\gamma/2$	-0,0162(1)	0,872(5)	1
Pb1	4)	1/5	2/3		0,128(4)	1
Ca2					0,418(3)	1
Bi	6h	0,2259(3)	0,9923(5)	1/4	0,330(3)	1
Pb2					0,252(3)	1
Р	6 <i>h</i>	0,4223(1)	0,3863(1)	1/4	1	1
01	6 <i>h</i>	0,3633(3)	0,5878(2)	1/4	1	1
O2	6 <i>h</i>	0,5481(2)	0,4336(2)	1/4	1	1
03	12 <i>i</i>	0,3709(1)	0,2582(1)	0,0842(1)	1	1
04	4 <i>e</i>	0	0	0,1594(2)	1/2	1
		С	a4,00Pb4,02Bi1,98(P	PO ₄) ₆ O ₂		
Cal	1.0	1/2	2/2	0.0277(1)	0,806(6)	1
Pb1	45	1/3	2/3	0,0377(1)	0,194(5)	1
Ca2					0,130(4)	1
Bi	6h	0,2321(3)	1,0021(5)	1/4	0,330(4)	1
Pb2					0,540(4)	1
Р	6 <i>h</i>	0,4156(2)	0,3803(2)	1/4	1	1
01	6h	0,4354(3)	0,5898(3)	1/4	1	1
O2	6 <i>h</i>	0,5624(3)	0,3490(3)	1/4	1	1
O3	12 <i>i</i>	0,4045(2)	0,3089(2)	0,0716(2)	1	1
O4	4 <i>e</i>	0	0	0,1189(2)	1/2	1
		С	a _{2,02} Pb _{6,00} Bi _{1,98} (P	$(O_4)_6O_2$		
Cal	Λf	1/3	2/3	0.0254(2)	0,472(6)	1
Pb1	Ţ	1/5	215	0,0234(2)	0,528(6)	1
Ca2					0,022(4)	1
Bi	6h	0,2335(5)	0,9973(1)	1/4	0,333(4)	1
Pb2					0,648(4)	1
Р	6 <i>h</i>	0,4190(4)	0,3774(4)	1/4	1	1
01	6 <i>h</i>	0,1880(5)	0,5847(6)	1/4	1	1
O2	6 <i>h</i>	0,4952(5)	0,3760(1)	1/4	1	1
O3	12 <i>i</i>	0,3686(3)	0,2735(4)	0,0489(4)	1	1
O4	4 <i>e</i>	0	0	0,1216(4)	1/2	1
			Pb _{8,00} Bi _{2,00} (PO ₄) ₆ O ₂		
Bi	4 <i>c</i>	0,2290(6)	3/4	0,3051(6)	1	1
Pb1	8 <i>d</i>	0,4308(5)	0,4474(6)	0,1982(2)	1	1
Pb2	4 <i>c</i>	0,9817(3)	1/4	0,9653(1)	1	1
Pb3	4 <i>c</i>	0,2248(7)	1/4	0,3452(7)	1	1
P1	8d	0,1474(3)	0,4506(5)	0,0341(4)	1	1

P2	4 <i>c</i>	0,9824(4)	3/4	0,4242(7)	1	1
01	4 <i>c</i>	0,4136(7)	1/4	0,3100(2)	1	1
O2	8 <i>d</i>	0,1784(5)	0,6094(6)	0,1242(7)	1	1
O3	4 <i>c</i>	-0,0178(6)	1/4	0,4600(3)	1	1
O4	8 <i>d</i>	0,3397(6)	0,5659(7)	0,4227(2)	1	1
05	8 <i>d</i>	0,1087(5)	0,4225(6)	0,1767(4)	1	1
06	8 <i>d</i>	0,2341(6)	0,4349(5)	0,1566(1)	1	1
O7	4 <i>c</i>	0,3989(7)	3/4	0,1190(1)	1	1
08	8 <i>d</i>	-0,0153(6)	0,6157(5)	0,4000(5)	1	1
	·		Sr _{2,00} Eu _{8,00} (SiO	4) ₆ O ₂		
Eu1	1.0	1 /2	2/2	0.00(2(22)	0,60(13)	0,26(15)
Sr1	47	1/3	2/3	0,0063(22)	0,37(19)	0,26(15)
Eu2	(1	0.00406((1)	0.00(0(11)	1/4	0,932(84)	0,434(92)
Sr2	6 <i>h</i>	0,23496(61)	0,9960(11)	1/4	0,09(13)	0,434(92)
Si	6 <i>h</i>	0,3861(21)	0,3611(24)	1/4	1	1,00(46)
01	6 <i>h</i>	0,3546(35)	0,5111(38)	1/4	1	1,00(44)
O2	6 <i>h</i>	0,5617(38)	0,4523(32)	1/4	1	1,00(44)
03	12 <i>i</i>	0,3407(20)	0,2655(20)	0,0656(23)	1	1,00(44)
O4	2b	0	0	1/4	1	1,00(44)
			Ca6.63Th3.37(SiO	4)6 O 2		
Cal	1.0	1/2	0/2	0.0012(14)	0,9594(28)	1,65(14)
Th1	4 <i>f</i>	1/3	2/3	-0,0012(14)	0,0406(28)	1,65(14)
Ca2			0.01010(00)	1/4	0,4647(62)	0,343(26)
Th2	6 <i>h</i>	0,23321(16)	-0,01312(20)	1/4	0,5353(62)	0,343(26)
Si	6 <i>h</i>	0,4039(78)	0,37940(87)	1/4	1	0,77(15)
01	6 <i>h</i>	0,3153(14)	0,4824(13)	1/4	1	1
O2	6 <i>h</i>	0,5913(16)	0,4761(16)	1/4	1	1
O3	12 <i>i</i>	0,34000(76)	0,2529(10)	0,0717(19)	1	1
O4	2 <i>a</i>	0	0	1/4	1	1
	•		Ca8,30Bi1,70(PO4)	6 O 1,85		
Cal	1.0	1 /2	2/2	0.0050(0)	0,971(2)	1 ((1)
Bi1	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,0059(9)	0,029(2)	1,6(1)
Ca2	(1	0.0071(0)	0.00((2))	1/4	0,736(2)	1.2(1)
Bi2	6 <i>h</i>	0,2271(2)	0,9966(3)	1/4	0,264(2)	1,2(1)
Р	6 <i>h</i>	0,4034(5)	0,3722(5)	1/4	1	0,63(1)
01	6 <i>h</i>	0,3348(11)	0,4935(9)	1/4	1	0,97(2)
O2	6 <i>h</i>	0,5886(11)	0,4628(10)	1/4	1	0,97(2)
03	12 <i>i</i>	0,3461(5)	0,2624(6)	0,0641(7)	1	0,97(2)
O4	4 <i>a</i>	0	0	0,209(3)	0,23(4)	0,97(2)
	•	Ca	17,79Na0,90Bi1,00(P	$O_4)_6F_{1,48}$		
Na					0,225	
Cal	4 <i>f</i>	1/3	2/3	-0,00631(92)	0,7284(11)	1
Bi1					0,0466(11)	
Ca2	(1	0.000(7(01)	0.00500(42)	1 / 4	0,81274(71)	1
Dia	6 <i>h</i>	0,23967(31)	0,00522(43)	1/4	0,13560(71)	1
DIZ		0.2(401(62))	0.39493(63)	1/4	1	1
P P	6 <i>h</i>	0,30491(03)			-	-
P 01	6 <i>h</i> 6 <i>h</i>	0,36491(63)	0,5716(13)	1/4	1	1
Bl2 P O1 O2	6h 6h 6h	0,36491(63) 0,4524(12) 0,4889(11)	0,5716(13) 0,3330(11)	1/4 1/4	<u> </u>	1
B12 P O1 O2 O3	6h 6h 6h 12i	$\begin{array}{c} 0,36491(63) \\ 0,4524(12) \\ 0,4889(11) \\ 0,26326(68) \end{array}$	0,5716(13) 0,3330(11) 0,34187(67)	1/4 1/4 0,06569(78)	1 1 1	1 1 1 1

Ca5.80Na2.00Bi1.94(PO4)6F1.42						
Na					0,5	
Cal	4f	1/3	2/3	-0,0114(10)	0,4264(10)	1
Bi1	5			, , ,	0.0736(10)	
Ca2					0.68237(69)	
Bi2	6 <i>h</i>	0,23717(22)	0,00025(33)	1/4	0.27429(69)	1
P	6 <i>h</i>	0.36912(63)	0.39980(62)	1/4	1	1
01	6h	0.4627(11)	0.5868(12)	1/4	1	1
02	6h	0,1027(11) 0,49381(99)	0.3320(10)	1/4	1	1
03	12 <i>i</i>	0.25684(65)	0.33788(60)	0.05498(71)	1	1
F	$\frac{12i}{2a}$	0	0,55700(00)	1/4	0.71	1
1	20		$\frac{0}{0}$	1/7	0,71	1
Na		Ca	13,901 (A 3,00 D 13,00(1)	0.0110(20)	0.75	
	4f	1/3	2/3	-0,0110(20)	0,73 0.7122(72)	1
					0,7133(72) 0.1745(48)	
D:	6 <i>h</i>	0,23724(36)	-0,00122(60)	1/4	0,1/43(48)	1
Bl	(1	0.2714(12)	0.4012(12)	1 / 4	0,5	1
P	6 <i>h</i>	0,3/14(13)	0,4012(12)	1/4	1	1
01	<u>6h</u>	0,4553(20)	0,5679(24)	1/4	1	1
02	<u>6h</u>	0,4941(21)	0,3407(21)	1/4	1	1
03	12 <i>i</i>	0,2543(14)	0,3468(12)	0,0656(14)	1	1
F	2 <i>a</i>	0	0	1/4	0,9	1
		Ca	1,92Na4,00Bi3,92(PC	$O_4)_6F_{1,60}$		
Na	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,008(12)	1	1
Ca Bi	6 <i>h</i>	0,24170(73)	-0,0033(13)	1/4	0,32	1
DI D	6 <i>h</i>	0.3627(27)	0.3068(20)	1//	1	1
01	6h	0,3027(27) 0.3918(58)	0,5908(27)	1/4	1	1
$\frac{01}{02}$	6h	0,5918(58) 0.5474(57)	0,3908(78)	1/4	1	1
02	$\frac{0n}{12i}$	0,3474(37)	0,3400(01)	1/4	1	1
- U3 E	$\frac{12l}{2\pi}$	0,2001(27)	0,3743(27)	0,1040(29)	1	1
Г	20	0	$\frac{0}{\mathbf{N}_{2} - \mathbf{P}_{1}^{2} - (\mathbf{P}_{2})}$	1/4	0,8	1
NT 1			Na _{3,14} Bl _{5,62} (PO ₄)	6 F 2,00	0.5002(74)	
	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,03218(67)	0,5203(74)	1
Bil					0,4/9/(/4)	
Na2	6 <i>h</i>	0.23030(35)	-0.01572(45)	1/4	0,3855(88)	1
B12	<i>c</i> 1	, , , ,			0,6145(88)	4
P	<u>6h</u>	0,3/35(17)	0,4064(16)	1/4	l	1
01	6 <i>h</i>	0,5056(28)	0,6057(32)	1/4	1	1
02	6 <i>h</i>	0,5084(28)	0,3577(33)	1/4	1	1
O3	12 <i>i</i>	0,2494(18)	0,3327(16)	0,0409(20)	1	1
F	2a	0	0	1/4	1	1
		Ca	_{7,80} Na _{0,80} Bi _{1,00} (PC	O ₄) ₆ O _{0,80}		
Cal	Лf	1/3	2/2	0.0054(15)	0,8682(55)	1
Na	- - y	1/3	213	0,0034(13)	1/5	1
Ca2	6 h	0.23580(42)	0.00647(60)	1 / /	0,7212(37)	1
Bi	011	0,23300(43)	0,33047(00)	1/4	1/6	1
Р	6 <i>h</i>	0,3940(11)	0,3662(10)	1/4	9/10	1
01	6 <i>h</i>	0,3352(16)	0,4899(17)	1/4	9/10	1
O2	6 <i>h</i>	0,5798(20)	0,4575(19)	1/4	9/10	1
O3	12 <i>i</i>	0,3374(10)	0,2555(11)	0,0640(12)	9/10	1
O4	4 <i>e</i>	0	0	0,2028(44)	1/5	1

	Ca8,2Bi1,0Na0,8(PO4)5,4(VO4)0,7O1,1					
Cal	٨£	1/2	2/2	0.0038(17)	4/5	1
Na	4)	1/5	2/3	0,0038(17)	1/5	1
Ca2	64	0.22257(AA)	0.00682(61)	1/4	5/6	1
Bi	01	0,23337(44)	0,99082(01)	1/4	1/6	1
Р	64	0.20182(06)	0 26258(02)	1/4	0,8833	1
V	01	0,39182(90)	0,30338(93)	1/4	0,1167	1
01	6 <i>h</i>	0,3336(17)	0,4900(16)	1/4	1	1
O2	6 <i>h</i>	0,5718(19)	0,4407(18)	1/4	1	1
O3	12 <i>i</i>	0,3454(11)	0,2620(11)	0,0723(12)	1	1
O4	4 <i>e</i>	0	0	0,233(21)	0,275	1
	1		Ca10(P0,90Mn0,10	O ₄) ₆ O		1
Cal	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,0131(12)	1,07(89)	1,41(15)
Ca2	6 <i>h</i>	0,2493(52)	0,9964(69)	1/4	1,08(73)	1,48(10)
Р	6h	0 4013(89)	0 3600(87)	1/4	0,90	1 44(17)
Mn	01	0,4015(07)	0,3077(07)	1/7	0,10	1,44(17)
01	6 <i>h</i>	0,3429(18)	0,4898(16)	1/4	0,94(16)	1,13(41)
O2	6 <i>h</i>	0,5810(17)	0,4639(16)	1/4	0,99(15)	0,23(38)
O3	12 <i>i</i>	0,3316(97)	0,2499(11)	0,0625(13)	0,99(11)	1,10(25)
O4	4 <i>e</i>	0,0000	0,0000	0,1781(29)	0,65(11)	1,00(59)
			Ca10(P0,80Cr0,20C	D ₄) ₆ O		
Cal	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,0039(13)	0,99(84)	1,29(16)
Ca2	6 <i>h</i>	0,2433(57)	0,9919(79)	1/4	1,05(65)	1,28(10)
Р	64	0.4010(70)	0.2722(70)	1/4	0,80	2.02(16)
Cr	01	0,4010(79) 0,3723(79)	1/4	0,20	2,03(10)	
01	6 <i>h</i>	0,3199(15)	0,4732(15)	1/4	1,05(14)	1,48(41)
O2	6h	0,5865(16)	0,4546(15)	1/4	1,02(14)	0,42(37)
O3	12 <i>i</i>	0,3348(10)	0,2497(12)	0,0593(12)	1,01(12)	2,18(32)
O4	4 <i>e</i>	0,0000	0,0000	0,1880(25)	0,53(12)	1,36(77)
			Pb10(SiO4)2(PC	D ₄) ₄		
Pb1	4 <i>f</i>	1/3	2/3	-0,0013(18)	1	0,461(31)
Pb2	6 <i>h</i>	0,24952(50)	-0,00140(89)	1/4	1	0,461(31)
Р	64	0.3805(25)	0.2050(21)	1/4	2/3	0.52(25)
Si	01	0,3803(23)	0,3930(21)	1/4	1/3	0,52(55)
01	6 <i>h</i>	0,4444(35)	0,3274(33)	1/4	1	0,46(38)
O2	6 <i>h</i>	0,4778(30)	0,5619(29)	1/4	1	0,46(38)
O3	12 <i>i</i>	0,2700(19)	0,3494(14)	0,0685(22)	1	0,46(38)
			Pb10(GeO4)2(P	O ₄) ₄		
Pb1	4 <i>f</i>	1/3	2/3	-0,0077(14)	1	0,538(28)
Pb2	6 <i>h</i>	0,24943(37)	-0,00306(63)	1/4	1	0,538(28)
Р	64	0.3824(17)	0.2006(15)	1/4	2/3	0.68(18)
Ge	01	0,3824(17)	0,3900(13)	1/4	1/3	0,08(18)
01	6 <i>h</i>	0,4503(30)	0,3336(29)	1/4	1	1,16(36)
02	6 <i>h</i>	0,4946(24)	0,5730(24)	1/4	1	1,16(36)
03	12 <i>i</i>	0,2593(16)	0,3432(13)	0,0715(18)	1	1,16(36)
		SI	r10(P0,25V0,25Cr0,5	$_{0}O_{4})_{6}F_{2}$		
Sr1	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,00194(90)	1,0	1
Sr2	6 <i>h</i>	0,24833(40)	0,01157(56)	1/4	1,0	1
Р	61	0.26714(72)	0 20020(74)	1 / 4	0,25	1
V	01	0,30/14(73)	0,39030(74)	1/4	0,25	1

Cr					0,50	
01	6 <i>h</i>	0,4574(19)	0,3286(18)	1/4	1,00	1
O2	6 <i>h</i>	0,4591(21)	0,5663(21)	1/4	1,00	1
03	12 <i>i</i>	0,2420(12)	0,33796(97)	0,0650(13)	1,00	1
F	2b	0	0	1/4	1,0	1
	•	S	r10(P0,25V0,50Cr0,2	25O4)6F2		
Sr1	4 <i>f</i>	1/3	2/3	-0,0015(11)	1,00	1
Sr2	6 <i>h</i>	0,24681(43)	0,01008(60)	1/4	1,00	1
Р					0,25	
V	6 <i>h</i>	0,36278(87)	0,38877(86)	1/4	0,50	1
Cr					0,25	
01	6 <i>h</i>	0,4646(23)	0,3348(23)	1/4	1,00	1
02	6 <i>h</i>	0,4730(25)	0,5650(24)	1/4	1,00	1
03	12 <i>i</i>	0,2445(15)	0,3331(13)	0,0617(16)	1,00	1
F	2 <i>b</i>	0	0	1/4	1,00	1
	•	S	r ₁₀ (P _{0,50} V _{0,25} Cr _{0,2}	$(50_4)_6F_2$		
Sr1	4 <i>f</i>	1/3	2/3	-0,00307(89)	1,00	1
Sr2	6 <i>h</i>	0,24687(33)	0,00969(47)	1/4	1,00	1
Р			`````````````````````````````````		0,50	
V	6 <i>h</i>	0,36302(74)	0,38864(73)	1/4	0,25	1
Cr					0,25	
01	6 <i>h</i>	0,4660(17)	0,3303(17	1/4	1,00	1
02	6 <i>h</i>	0,4489(19)	0,5599(19)	1/4	1,00	1
03	12 <i>i</i>	0,2482(10)	0,34156(93)	0,0670(12)	1,00	1
F	2 <i>b</i>	0	0	1/4	1,00	1
		S	r ₁₀ (P _{0,35} V _{0,35} Cr _{0,3}	$(004)_{6}F_{2}$		
Sr1	4f	1/3	2/3	-0,0266(14)	1,00	1
Sr2	6 <i>h</i>	0,24231(85)	0,0039(13)	1/4	1,00	1
Р					0,35	
V	6 <i>h</i>	0,3607(11)	0,3850(11)	1/4	0,35	1
Cr					0,30	
01	6 <i>h</i>	0,4750(28)	0,3374(29)	1/4	1,00	1
O2	6 <i>h</i>	0,4689(30)	0,5543(29)	1/4	1,00	1
03	12 <i>i</i>	0,2442(18)	0,3443(16)	0,0387(21)	1,00	1
F	2b	0	0	1/4	1,00	1
		S	r ₁₀ (P _{0,15} V _{0,70} Cr _{0,1}	5O4)6F2		
Sr1	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,00304(77)	1,00	1
Sr2	6 <i>h</i>	0,76071(32)	0,01139(44)	1/4	1,00	1
Р					0,15	
V	6 <i>h</i>	0,60614(64)	0,63138(65)	1/4	0,70	1
Cr					0,15	
01	6 <i>h</i>	0,4250(18)	0,5264(19)	1/4	1,00	1
02	6 <i>h</i>	0,6705(16)	0,5340(16)	1/4	1,00	1
03	12 <i>i</i>	0,66559(88)	0,7542(12)	0,0615(13)	1,00	1
F	2 <i>b</i>	0	0	1/4	1,00	1
		S	r10(P0,10V0,60Cr0,	3O4)6F2		
Sr1	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,00347(71)	1,00	1
Sr2	6 <i>h</i>	0,76146(29)	0,01014(42)	1/4	1,00	1
Р	6 <i>h</i>	0.60412(56)	0 62888(56)	1/4	0,10	1
V	011	0,00712(30)	0,02000(00)	1/7	0,60	T

Cr					0,30	
01	6 <i>h</i>	0,4225(16)	0,5251(17)	1/4	1,00	1
O2	6 <i>h</i>	0,68370(13)	0,5371(13)	1/4	1,00	1
03	12 <i>i</i>	0,66935(76)	0,75695(90)	0,0666(10)	1,00	1
F	2b	0	0	1/4	1,00	1

Связь	d. Å	Связь	d. Å
	Sr10(V	O4)6Br2	,
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,576(6)	$M^{6h} - O2$	2,474(8)
M^{4f} – O1×3	2,607(6)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,487(6)
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,955(6)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,699(6)
Среднее	2.713	$\frac{M^{6h} - O1}{M^{6h} - O1}$	3.011(9)
T – O2	1,658(9)	M^{6h} – Br×2	3,228(9)
T-01	1,711(9)	Среднее	2,789
$T - O3 \times 2$	1,718(6)		
Среднее	1,701		
	Ba ₁₀ (P	O4)6F2	
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,782(17)	$M^{6h} - O2$	2,663(26)
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,829(16)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,676(13)
M^{4f} – O1×3	3,072(19)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,869(13)
Среднее	2,894	$M^{6h} - O1$	2,934(34)
T – O2	1,409(35)	$M^{6h} - F$	2,558(18)
T – O1	1,422(24)	Среднее	2,749
$T - O3 \times 2$	1,566(15)		
Среднее	1,491		
	Ba9,48(PC	O4)6Cl0,96	
M^{4f} – O1×3	2,727(16)	$M^{6h} - O2$	2,541(17)
M^{4f} – O1×3	2,781(18)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,684(16)
M^{4f} – O1×3	2,969(11)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,910(10)
Среднее	2,857	$M^{6h} - O1$	3,072(17)
T - O2	1,604(8)	M^{6h} – Cl×2	3,187(15)
T – O1	1,500(26)	Среднее	2,897
$T - O3 \times 2$	1,563(11)		
Среднее	1,558		
	Ba9,27(PC	D4)6Br0,54	
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,738(13)	$M^{6h} - O2$	2,606(19)
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,757(12)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,610(10)
M^{4f} – O1×3	2,997(13)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,974(45)
Среднее	2,831	$M^{6h} - O1$	2,970(25)
T - O2	1,527(26)	M^{6h} – Br×2	2,757(65)
T – O1	1,501(17)	Среднее	2,782
$T - O3 \times 2$	1,597(11)		
Среднее	1,556		
	Ba9,04(P	O4)6I0,08	
$M^{4j} - O1 \times 3$	2,771(30)	$M^{6h} - O2$	2,487(31)
$M^{4j} - O1 \times 3$	2,817(33)	$M^{\circ h} - O3 \times 2$	2,618(19)
M ⁴ – O1×3	2,944(21)	$M^{on} - O1$	2,929(32)
Среднее	2,844	$\frac{M^{\circ n} - O3 \times 2}{M^{\circ n} - O3 \times 2}$	2,956(19)
T - O2	1,504(45)	$M^{on} - I \times 2$	3,190(18)
<u> </u>	1,593(21)	Среднее	2,469
$T - O3 \times 2$	1,634(31)		

Таблица 3. Межатомные расстояния в кристаллической структуре впервые синтезированных апатитов

Среднее	1,581		
4.6	Ba _{9,67} (V	$(O_4)_6 F_{1,34}$	
$M^{4y} - O1 \times 3$	2,769(23)	$M^{6n} - O2$	2,667(33)
$M^{4j} - O1 \times 3$	2,828(20)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,668(20)
$M^{4j} - O1 \times 3$	3,008(23)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,952(18)
Среднее	2,868	$M^{6h} - O1$	2,947(44)
T - O2	1,669(51)	$M^{6h} - F$	2,582(11)
T – O1	1,466(35)	Среднее	2,777
$T - O3 \times 2$	1,716(20)	_	
Среднее	<u>1,642</u>		
$M^{4f} = 01 \times 2$	Ba9,98(V	U4)6Cl1,96	2.7(0(17))
$\frac{M^{4} - O1 \times 3}{M^{4} - O1 \times 3}$	2,7/3(18)	$M^{6n} - O2$	2,/68(1/)
$M^{-y} - OI \times 3$	2,872(18)	$M^{6n} - O3 \times 2$	2,649(11)
$M^{4y} - O1 \times 3$	3,029(13)	$M^{on} - O3 \times 2$	2,919(12)
Среднее	2,891	$M^{6n} - Ol$	3,004(17)
T – O2	1,493(27)	$M^{6h} - Cl \times 2$	3,075(24)
T-01	1,507(19)	Среднее	2,882
$T - O3 \times 2$	1,694(11)		
Среднее	1,597		
4.6	Ba9,98(V	$O_{4}_{6}Br_{1,96}$	
$M^{4y} - O1 \times 3$	2,836(13)	$M^{on} - O2$	2,686(19)
$M^{4j} - O1 \times 3$	2,922(12)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,704(11)
M^{4f} – O1×3	3,028(15)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,868(11)
Среднее	2,929	$M^{6h} - O1$	3,017(27)
T - O2	1,497(27)	M^{6h} – Br×2	3,105(14)
T – O1	1,482(21)	Среднее	2,882
$T - O3 \times 2$	1,678(12)		
Среднее	1,584		
	Ba _{9,87} (M	nO ₄) ₆ F _{1,90}	
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,783(16)	$M^{6h} - O2$	2,560(22)
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,849(16)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,745(13)
M^{4f} – O1×3	3,058(18)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,814(13)
Среднее	2,897	$M^{6h} - O1$	2,946(34)
T - O2	1,707(34)	$M^{6h} - F$	2,567(11)
T – O1	1,456(25)	Среднее	2,742
$T - O3 \times 2$	1,665(14)		
Среднее	1,623		
	Ba ₁₀ (M	$nO_4)_6Cl_2$	
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,745(2)	$M^{6h} - O2$	2,511(2)
$M^{4j} - O1 \times 3$	2,815(2)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,657(1)
$M^{4j} - O1 \times 3$	2,960(2)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,816(1)
Среднее	2,840	$M^{6h} - O1$	3,019(2)
T - O2	1,657(2)	$M^{6n} - C1 \times 2$	3,272(2)
T – O1	1,669(3)	Среднее	2,878
$T - O3 \times 2$	1,754(1)	4	
Среднее	1,709		
Af of a	Ba 9,91(M)	$nO_4)_6Br_{1,82}$	0.545/0.0
$\frac{M^{4} - O1 \times 3}{M^{4} - O1 \times 3}$	2,683(19)	$M^{on} - O2$	2,747(36)
$M^{-\gamma} - O1 \times 3$	2,922(18)	$M^{on} - O3 \times 2$	2,567(15)

M^{4f} – O1×3	3,040(19)	$M^{6h} - O3 \times 2$	3,023(14)
Среднее	2,882	$M^{6h} - O1$	3,091(37)
T – O2	2,053(21)	$M^{6h} - Br \times 2$	3,113(23)
T – O1	1,535(27)	Среднее	2,906
$T - O3 \times 2$	1,688(15)		
Среднее	1,741		
•	Pb _{9,13} (PC	$(4)_6 I_{0,26}(T)$	
M^{4f} – O1×3	2,433(20)	$M^{6h} - O2$	2,376(22)
M^{4f} – O1×3	2,755(25)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,571(14)
M^{4f} – O1×3	2,902(15)	$M^{6h} - O1$	3,087(21)
Среднее	2,697	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,658(16)
T – O1	1,628(23)	$M^{6h} - I \times 2$	3,060(26)
$T - O3 \times 2$	1,549(15)	Среднее	2,755
T – O2	1,772(34)	•	
Среднее	1,625		
•	Pb _{9,16} (PO	$(4)_6 I_{0,32}(p)$	
M^{4f} – O1×3	2,651(30)	$M^{6h} - O2$	2,335(28)
M^{4f} – O1×3	2,824(28)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,494(18)
M^{4f} – O1×3	2,996(17)	$M^{6h} - O1$	2,531(18)
Среднее	2,824	$M^{6h} - O3 \times 2$	3,168(27)
T – O1	1,327(37)	$M^{6h} - I \times 2$	3,083(12)
$T - O3 \times 2$	1,607(20)	Среднее	2,794
T – O2	1,930(37)	•	
Среднее	1,618		
•	Ca6,00Pb2,02B	i1,98(PO4)6O2	
M^{4f} – O1×3	2,081(1)	$M^{6h} - O4 \times 2$	2,279(4)
M^{4f} – O1×3	2,438(2)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,484(2)
M^{4f} – O1×3	2,581(1)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,621(1)
Среднее	2,367	$M^{6h} - O1$	2,562(2)
$T - O3 \times 2$	1,548(2)	$M^{6h} - O2$	2,846(2)
T - 01	1,573(4)	Среднее	2,522
T – O2	1,454(3)	•	
Среднее	1,531		
•	Ca _{4,00} Pb _{4,02} B	i _{1,98} (PO ₄) ₆ O ₂	
M^{4f} – O1×3	2,120(2)	$M^{6h} - O4 \times 2$	2,408(5)
M^{4f} – O1×3	2,310(1)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,704(1)
M^{4f} – O1×3	2,532(2)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,855(1)
Среднее	2,321	$M^{6h} - O1$	2,787(2)
T – O1	1,525(4)	$M^{6h} - O2$	2,669(3)
T - O2	1,583(4)	Среднее	2,673
$T - O3 \times 2$	1,517(2)		
Среднее	1,536		
	Ca2,02Pb6,00B	i1,98(PO4)6O2	
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,326(2)	$M^{6h} - O4 \times 2$	2,455(3)
M^{4f} – O1×3	2,698(3)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,435(2)
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,745(6)	$M^{6h} - O1$	2,926(5)
Среднее	2,590	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,731(3)
T – 01	1,505(8)	$M^{6h} - O2$	2,585(3)
T - O2	1,546(8)	Среднее	2,594
$T - O3 \times 2$	1,589(3)		

Среднее	1.558		
1	Pb8.00Bi2.0	$(PO_4)_6O_2$	
$Bi - O2 \times 2$	2,307(6)	Pb1–O1×2	2,666(1)
Bi-O4×3	2,631(7)	Pb1-O2×2	2,703(5)
Bi-O7×2	2,830(1)	Pb1-O4×2	3,061(7)
Среднее	2,595	Среднее	2,810
Pb2 – O8	2,080(5)	Pb2 – O4	2,688(8)
Pb2 – O1	2,290(5)	Pb2 – O8	3,037(3)
Pb2 – O3	2,589(7)		
Pb2 – O5	2,642(8)		
Pb2 – O6	2,646(8)		
	Среднее	2,567	
T - O4	1,554(7)	T – O3	1,570(2)
T – O5	1,439(8)	T - O7	1,581(2)
T – O6	1,621(7)	$T - O8 \times 2$	1,499(5)
T – O2	1,578(6)	Среднее	1,537
Среднее	1,548	1	,
1	Sr _{2.00} Eu _{8.00}	$(SiO_4)_6O_2$	
M^{4f} – O1×3	2,336(30)	$M^{6h} - O4$	2,251(25)
M^{4f} – O1×3	2,577(31)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,378(17)
M^{4f} – O1×3	2,874(19)	$M^{6h} - O2$	2,605(25)
Среднее	2,596	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,582(17)
T – O2	1,445(36)	$M^{6h} - O1$	3,028(27)
T – O1	1,595(43)	$M^{6h} - O3 \times 2$	3,018(23)
$T - O3 \times 2$	1,516(16)	Среднее	2,980
Среднее	1,518	*	
•	Ca6,63Th3,3	7(SiO4)6O2	
M^{4f} – O1×3	2,423(12)	$M^{6h} - O4$	2,281(13)
M^{4f} – O1×3	2,518(13)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,351(7)
M^{4f} – O1×3	2,837(8)	$M^{6h} - O2$	2,398(12)
Среднее	2,593	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,550(9)
T - O2	1,542(13)	$M^{6h} - O1$	2,550(9)
T – O1	1,578(19)	$M^{6h} - O3 \times 2$	3,318 (11)
$T - O3 \times 2$	1,654(9)	Среднее	2,958
Среднее	1,607	•	
•	Ca _{8,30} Bi _{1,70}	$(PO_4)_6O_{0,93}$	
M^{4f} – O1×3	2,354(8)	$M^{6h} - O1$	2,858(7)
M^{4f} – O1×3	2,463(1)	$M^{6h} - O2$	2,544(8)
M^{4f} – O1×3	2,792(5)	$M^{6h} - O3$	2,379(5); 2,527(5)
Среднее	2,536	$M^{6h} - O4$	2,176(5)
T – O1	1,571(12)	Среднее	2,497
T – O2	1,513(10)		
$T - O3 \times 2$	1,569(5)		
Среднее	1,556		
	Ca7,79Na0,90Bi	1,00(PO ₄) ₆ F _{1,48}	
M^{4f} – O1×3	2,368(6)	$M^{6h} - F$	2,226(3)
M^{4f} – O1×3	2,485(10)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,341(5)
M^{4f} – O1×3	2,823(4)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,539(4)
Среднее	2,559	$M^{6h} - O1$	2,565(1)
T – O1	1,437(1)	$M^{6h} - O2$	2,783(3)

$T - O3 \times 2$	1,517(6)	Среднее	2,848			
T - O2	1,540(1)	*				
Среднее	1,502					
	Ca _{5,80} Na _{2,00} Bi	1,94(PO ₄) ₆ F _{1,42}				
M^{4f} – O1×3	2,319(3)	$M^{6h} - F$	2,236(2)			
M^{4f} – O1×3	2,505(1)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,288(5)			
M^{4f} – O1×3	2,849(5)	$M^{6h} - O1$	2,466(4)			
Среднее	2,557	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,512(5)			
T – O1	1,525(1)	$M^{6h} - O2$	2,842(3)			
T – O2	1,595(1)	Среднее	2,449			
$T - O3 \times 2$	1,633(4)					
Среднее	1,596					
•	Ca3,90Na3,00Bi	3,00(PO4)6F1,80				
M^{4f} – O1×3	2,357(2)	$M^{6h} - F$	2,252(2)			
M^{4f} – O1×3	2,566(2)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,401(1)			
M^{4f} – O1×3	2,784(1)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,446(1)			
Среднее	2,569	$M^{6h} - O1$	2,543(2)			
T – O1	1,367(2)	$M^{6h} - O2$	2,920(2)			
T – O2	1,531(2)	Среднее	2,487			
$T - O3 \times 2$	1,603(1)	1				
Среднее	1,526					
$Ca_{1.92}Na_{4.00}Bi_{3.92}(PO_4)_{6}F_{1.60}$						
M^{4f} – O1×3	2,023(4)	$M^{6h} - F$	2,310(2)			
M^{4f} – O1×3	2,145(1)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,555(2)			
M^{4f} – O1×3	2,672(3)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,715(2)			
Среднее	2,280	$M^{6h} - O1$	2,988(5)			
$T - O3 \times 2$	1,195(2)	$M^{6h} - O2$	3,098(4)			
T-01	1,720(7)	Среднее	2,705			
T – O2	2,071(6)	1				
Среднее	1,545					
^	Na _{3.14} Bi _{5.62}	$(PO_4)_6F_{2.00}$				
M^{4f} – O1×3	2,505(3)	$M^{6h} - O1$	2,076(2)			
M^{4f} – O1×3	2,561(2)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,250(2)			
M^{4f} – O1×3	2,856(2)	$M^{6h} - F$	2,263(3)			
Среднее	2,641	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,431(2)			
T - O2	1,563(4)	$M^{6h} - O2$	3,188 (2)			
T-01	1,666(3)	Среднее	2,413			
$T - O3 \times 2$	1,788(2)	1				
Среднее	1,701					
1	Ca7.80Na0.80Bi	$1.00(PO_4)_6O_{0.80}$				
M^{4f} – O1×3	2,383(14)	$M^{6h} - O4 \times 2$	2,2626(61)			
M^{4f} – O1×3	2,476(17)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,3349(89)			
M^{4f} – O1×3	2,850(10)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,490(10)			
Среднее	2,570	$M^{6h} - O2$	2,516(15)			
T - O2	1,516(19)	$M^{6h} - O1$	2,822(13)			
T – O2	1,520(22)	Среднее	2,439			
$T - O3 \times 2$	1,5747(96)		· ·			
Среднее	1,546					
	Ca8.2Bi1.0Na0.8(PC	$(VO_4)_{0.7}O_{1.1}$				
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,390(14)	$M^{6h} - O4 \times 2$	2,2259(67)			

$M^{4f} - O1 \times 3$	2.417(17)	M^{6h} – O3×2	2,4185(89)				
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,812(11)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,504(10)				
Среднее	2,540	$M^{6h} - O2$	2,680(14)				
T - O2	1,479(16)	$M^{6h} - O1$	2,830(13)				
$T - O3 \times 2$	1,4870(96)	Среднее	2,476				
T-01	1,545(18)	1					
Среднее	1,500						
-	Ca ₁₀ (P _{0.90} N	In _{0.10} O ₄) ₆ O					
M^{4f} – O1×3	2,366(13)	$M^{6h} - O1$	2,839(13)				
M^{4f} – O1×3	2,537(13)	$M^{6h} - O2$	2,350(12)				
M^{4f} – O1×3	2,893(93)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,276(89)				
Среднее	2,599	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,473(94)				
T – O1	1,483(21)	$M^{6h} - O4 \times 2$	2,417(36)				
T – O2	1,467(15)	Среднее	2,440				
$T - O3 \times 2$	1,623(93)	•					
Среднее	1,549						
$Ca_{10}(P_{0,80}Cr_{0,20}O_4)_6O$							
M^{4f} – O1×3	2,446(11)	$M^{6h} - O1$	2,617(11)				
M^{4f} – O1×3	2,405(12)	$M^{6h} - O2$	2,468(12)				
M^{4f} – O1×3	2,850(99)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,258(89)				
Среднее	2,567	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,506(10)				
T – O1	1,488(18)	$M^{6h} - O4 \times 2$	2,372(20)				
T – O2	1,517(15)	Среднее	2,420				
$T - O3 \times 2$	1,651(94)						
Среднее	1,577						
	Pb ₁₀ (SiO	4)2(PO4)4					
M^{4f} – O1×3	2,807(28)	$M^{6h} - O2$	2,357(24)				
M^{4f} – O1×3	2,813(30)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,496(16)				
M^{4f} – O1×3	2,892(15)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,659(18)				
Среднее	2,837	$M^{6h} - O1$	2,803(27)				
T - 01	1,415(49)	Среднее	2,578				
$T - O3 \times 2$	1,627(21)						
T - O2	1,421(29)						
Среднее	1,523						
	Pb5(GeO	4)2(PO4)4					
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,882(22)	$M^{6h} - O2$	2,222(18)				
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,802(25)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,521(14)				
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,950(13)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,580(15)				
Среднее	2,878	$M^{6h} - O1$	2,897(24)				
T – O1	1,471(40)	Среднее	2,554				
$T - O3 \times 2$	1,685(17)						
T – O2	1,573(23)						
Среднее	1,604						
4.0	Sr10(P0,25V0,2	$5Cr_{0,50}O_{4})_{6}F_{2}$					
$\frac{M^{4j} - O1 \times 3}{M^{4j} - O1 \times 3}$	2,780(15)	$\frac{M^{on} - O2}{M^{on} - O2}$	2,643(17)				
$\frac{M^{4j} - O1 \times 3}{M^{4j} - O1 \times 3}$	2,682(19)	$\frac{M^{\circ n} - O3 \times 2}{M^{\circ n} - O3 \times 2}$	2,490(99)				
$M^{+y} - O1 \times 3$	2,962(98)	$\frac{M^{on} - Ol}{M^{oh} - Ol}$	2,779(14)				
Среднее	2,808	$M^{\circ n} - O3 \times 2$	2,592(11)				
T - O1	1,318(23)	$M^{on} - F$	2,416(47)				
$T - O3 \times 2$	1,747(99)	Среднее	2,572				

T - O2	1,518(18)							
Среднее	1,583							
	Sr ₁₀ (P _{0,25} V _{0,5}	$_{0}Cr_{0,25}O_{4})_{6}F_{2}$						
M^{4f} – O1×3	2,737(19)	$M^{6h} - O2$	2,546(20)					
M^{4f} – O1×3	2,804(23)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,454(12)					
M^{4f} – O1×3	3,023(13)	$M^{6h} - O1$	2,861(18)					
Среднее	2,855	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,624(13)					
T-01	1,367(29)	$M^{6h} - F$	2,415(38)					
$T - O3 \times 2$	1,730(13)	Среднее	2,568					
T – O2	1,539(21)							
Среднее	1,592							
	$Sr_{10}(P_{0,50}V_{0,2})$	$5Cr_{0,25}O_4)_6F_2$	1					
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,680(14)	$M^{6h} - O2$	2,710(15)					
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,664(16)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,497(91)					
M^{4f} – O1×3	2,931(93)	$M^{6h} - O1$	2,804(13)					
Среднее	2,758	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,598(94)					
T – O1	1,398(22)	$M^{6h} - F$	2,393(40)					
$T - O3 \times 2$	1,671(89)	Среднее	2,585					
T - O2	1,465(16)							
Среднее	1,551							
$Sr_{10}(P_{0,35}V_{0,35}Cr_{0,30}O_4)_6F_2$								
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,543(24)	$M^{6h} - O2$	2,588(22)					
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,964(26)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,356(16)					
M^{4f} – O1×3	2,912(16)	$M^{6h} - O1$	2,951(23)					
Среднее	2,806	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,657(16)					
T – O1	1,435(35)	$M^{6h} - F$	2,394(38)					
$T - O3 \times 2$	1,868(16)	Среднее	2,566					
T - O2	1,479(23)							
Среднее	1,663							
	Sr10(P0,15V0,7	$_{0}Cr_{0,15}O_{4})_{6}F_{2}$						
M^{4f} – O1×3	2,729(17)	$M^{6h} - O2$	2,810(12)					
M^{4f} – O1×3	2,734(13)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,448(94)					
M^{4f} – O1×3	3,012(90)	$M^{6h} - O1$	2,504(15)					
Среднее	2,825	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,650(10)					
T-01	1,574(14)	$M^{6h} - F$	2,450(40)					
$T - O3 \times 2$	1,757(97)	Среднее	2,566					
T - O2	1,409(20)							
Среднее	1,624							
	Sr10(P0,10V0,6	$_{0}Cr_{0,30}O_{4})_{6}F_{2}$						
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,719(15)	$M^{6h} - O2$	2,719(49)					
$M^{4f} - O1 \times 3$	2,713(10)	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,480(78)					
M^{4f} – O1×3	3,045(77)	$M^{6h} - O1$	2,498(14)					
Среднее	2,826	$M^{6h} - O3 \times 2$	2,601(88)					
T - O1	1,577(14)	$M^{6h} - F$	2,435(37)					
$T - O3 \times 2$	1,755(82)	Среднее	2,545					
T - O2	1,484(14)							
Среднее	1.643							

Приложение 3

Таблица 1. Тепловое расширение гексагональных модификаций изученных соединений со структурой апатита (a = b, $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_{11} = \alpha_{22}$, $\alpha_c = \alpha_{33}$, $\mu_{a1} = 30$, $\mu_{b2} = \mu_{c3} = 0$)

T, K	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	$V, Å^3$	$\alpha_a, K^{-1} \cdot 10^6$	$\alpha_c, K^{-1} \cdot 10^6$	$\alpha_V, K^{-1} \cdot 10^6$	α_a / α_c		
			Ca ₁₀	(PO ₄) ₆ F ₂					
298	9,3757(8)	6,887(1)	524,3(1)	8,7(4)	8,3(8)	25,7(2)	1,0		
373	9,383(1)	6,890(1)	525,3(1)	9,6(4)	9,2(7)	28,3(1)	1,0		
473	9,390(1)	6,900(1)	526,8(1)	10,7(3)	10,3(5)	31,6(7)	1,0		
573	9,402(1)	6,904(1)	528,5(1)	11,8(2)	11,4(4)	34,9(5)	1,0		
673	9,413(1)	6,914(1)	530,5(1)	12,9(1)	12,6(2)	38,3(6)	1,0		
773	9,4257(9)	6,924(1)	532,7(1)	14,0(1)	13,7(2)	47,6(7)	1,0		
873	9,4409(8)	6,933(1)	535,2(1)	15,0(2)	14,8(3)	44,9(5)	1,0		
973	9,456(1)	6,942(1)	537,5(1)	16,1(3)	15,9(5)	48,2(6)	1,0		
1073	9,469(1)	6,954(1)	540,0(1)	17,2(4)	17,0(7)	51,4(1)	1,0		
1173	9,4871(9)	6,968(1)	543,1(1)	18,3(4)	18,1(8)	54,7(2)	1,0		
		α	-Ca10(PO4)6	$Cl_2 (T_{tr} = 95)$	3 K)				
298	9,6184(9)	6,7979(8)	544,6(1)	6,3(8)	8,2(2)	20,7(6)	0,8		
373	9,6222(9)	6,8039(8)	545,5(1)	7,6(6)	9,2(1)	24,3(3)	0,8		
473	9,631(1)	6,809(1)	546,9(2)	9,3(3)	10,5(8)	29,1(1)	0,9		
573	9,640(1)	6,815(1)	548,5(1)	11,0(3)	11,9(7)	33,8(2)	0,9		
673	9,653(1)	6,828(1)	551,1(1)	12,7(5)	13,2(2)	38,6(2)	1,0		
773	9,667(2)	6,833(2)	553,0(2)	14,4(8)	14,5(2)	43,3(2)	1,0		
873	9,678(2)	6,845(2)	555,3(3)	16,1(1)	15,8(3)	48,0(6)	1,0		
β-Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂									
973	9,688(2)	6,863(2)	557,9(2)	-15,0(1)	40,1(2)	10,1(2)	-0,4		
1073	9,679(2)	6,888(2)	558,9(2)	-3,6(2)	32,7(3)	25,4(3)	-0,1		
1173	9,681(1)	6,908(1)	560,7(1)	7,7(3)	25,3(3)	40,9(6)	0,3		
			Ca ₁₀	(VO4)6F2					
298	9,697(1)	7,011(1)	570,9(1)	12,3(3)	3,3(3)	27,9(8)	3,7		
373	9,717(1)	7,023(1)	574,3(1)	13,6(2)	6,0(2)	33,3(7)	2,3		
473	9,732(1)	7,029(1)	576,5(1)	15,5(2)	9,4(2)	40,4(5)	1,6		
573	9,7499(9)	7,0372(9)	579,34(8)	17,3(1)	12,9(1)	47,5(3)	1,3		
673	9,763(1)	7,045(1)	581,5(1)	19,1(8)	16,4(8)	54,5(3)	1,2		
773	9,7832(9)	7,054(1)	584,7(1)	20,9(8)	19,8(8)	61,6(2)	1,1		
873	9,799(1)	7,069(1)	587,8(1)	22,6(1)	23,3(1)	68,5(3)	1,0		
973	9,8179(9)	7,084(1)	591,4(1)	24,4(2)	26,7(2)	75,5(5)	0,9		
1073	9,846(1)	7,108(1)	596,8(1)	26,2(2)	30,0(2)	82,3(7)	0,9		
1173	9,887(1)	7,137(1)	604,2(1)	27,9(2)	33,4(3)	89,2(8)	0,8		
		a	-Ca ₁₀ (VO ₄)	$\frac{Cl_2(T_{tr}=79)}{Cl_2(T_{tr}=79)}$	4 K)				
298	10,129(1)	6, 815(2)	605,6(1)	-2,7(2)	22,3(7)	17,0(2)	-0,1		
373	10,1257(9)	6,830(1)	606,4(1)	-3,1(1)	25,2(5)	19,1(1)	-0,1		
473	10,125(1)	6,845(1)	607,7(1)	-3,6(6)	29,0(3)	21,8(8)	-0,1		
573	10,121(2)	6,865(2)	609,0(2)	-4,1(5)	32,7(2)	24,5(7)	-0,1		
673	10,113(1)	6,897(1)	610,8(1)	-4,6(1)	36,4(3)	27,2(1)	-0,1		
773	10,111(1)	6,916(1)	612,3(1)	-5,1(2)	40,1(6)	29,8(2)	-0,1		
			β-Ca 10	$(VO_4)_6Cl_2$					
873	10,114(1)	6,932(1)	614,1(1)	0,5(5)	44,5(2)	45,4(8)	0,0		

973	10,1133(8)	6,960(1)	615,5(1)	2,3(2)	34,7(6)	39,2(4)	0,1				
1073	10,120(1)	6,980(1)	619,0(1)	4,0(3)	25,0(1)	33,1(4)	0,2				
1173	10,120(2)	6,995(2)	620,3(2)	5,8(7)	15,4(2)	27,0(8)	0,4				
		α	-Ca ₁₀ (CrO ₄)	$_{6}F_{2}\left(T_{tr}=73\right)$	<u>6 K)</u>						
298	9,667(1)	7,017(1)	567,9(1)	26,2(2)	28,3(6)	80,8(5)	0,9				
373	9,683(1)	7,036(1)	571,3(1)	24,5(1)	22,1(4)	71,1(3)	1,1				
473	9,709(1)	7,044(1)	575,0(1)	22,2(7)	19,9(2)	58,2(1)	1,1				
573	9,727(1)	7,050(1)	577,7(1)	19,8(1)	5,7(3)	45,3(2)	3,5				
673	9,746(1)	7,054(1)	580,3(1)	17,5(2)	-2,5(6)	32,5(5)	-7,0				
	$\beta-Ca_{10}(CrO_4)_{6}F_2$										
773	9,775(1)	7,062(1)	584,4(1)	-3,7(6)	19,5(3)	12,0(7)	-0,2				
873	9,783(1)	7,074(1)	586,3(1)	6,5(3)	22,3(2)	35,4(6)	0,3				
973	9,789(1)	7,094(1)	588,7(1)	16,8(2)	25,1(8)	58,6(3)	0,7				
1073	9,808(1)	7,112(1)	592,5(1)	26,9(5)	27,8(2)	81,7(6)	1,0				
1173	9,850(2)	7,132(1)	599,3(1)	37,0(8)	30,6(3)	105,0(5)	1,2				
	α -Ca ₁₀ (CrO ₄) ₆ Cl ₂ (T _{tr} = 907 K)										
298	9,7377(9)	7,007(1)	575,4(1)	14,6(8)	4,9(1)	34,1(2)	3,0				
373	9,751(1)	7,010(1)	577,2(1)	15,5(6)	5,7(9)	36,6(1)	2,7				
473	9,7654(9)	7,012(1)	579,1(1)	16,6(4)	6,7(6)	39,9(8)	2,5				
573	9,781(1)	7,019(1)	581,5(1)	17,7(2)	7,7(3)	43,2(5)	2,3				
673	9,799(1)	7,026(1)	584,3(1)	18,9(3)	8,7(5)	46,5(7)	2,2				
773	9,8197(8)	7,031(1)	587,2(1)	20,0(6)	9,8(8)	49,7(1)	2,0				
873	9,8388(9)	7,038(1)	590,0(1)	21,1(8)	10,8(1)	53,0(2)	2,0				
0.50	0.0640(0)	(1)	β -Ca ₁₀	$CrO_4)_6Cl_2$							
973	9,8640(9)	7,055(1)	594,5(1)	-4,8(1)	22,7(1)	13,1(2)	-0,2				
1073	9,8593(8)	7,071(1)	595,2(1)								
(72)	0.46(1)	α -Ca ₁₀ (PC	J ₄) ₆ (OH) ₂ (0	<u>саждение) (</u>	$T_{tr} = 992 \text{ K}$	10 0 (1)	0.4				
673	9,46(1)	6,96(2)	539(1)	31,0(1)	-74,9(1)	-13,0(1)	-0,4				
773	9,489(5)	6,948(9)	541,8(7)	30,9(1)	-26,2(1)	35,5(1)	-1,2				
873	9,512(3)	6,912(3)	541,6(3)	30,8(1)	22,8(1)	84,4(1)	1,4				
973	9,519(2)	6,954(3)	545,6(3)	30,7(1)	71,6(1)	133,0(1)	0,4				
1072	0.550(2)	β-(2 a 10(PO4)6(C	<u>))2 (осажд</u>	ение)	107.0	1 1				
10/3	9,550(2)	6,968(3)	550,3(2)	63,9	58,8	187,0	1,1				
11/3	9,580(3)	6,995(5)	336,0(3)	I)						
208	0 4272(0)	$Ca_{10}(P)$	$J_{4}_{6}(OH)_{2}(1)$	11 о(9)	<u>ыи метод)</u>	20.6(1)	17				
298	9,4273(9)	0,0002(9)	530,2(1)	$\frac{11,9(8)}{12,2(7)}$	0,9(1)	30,0(1)	1,/				
373 172	9,4334(9)	0,090(1)	531,2(1) 532 7(1)	$\frac{12,2(7)}{12,7(5)}$	7,9(9)	32,4(1) 34,7(8)	1,3				
473 572	9,444(1)	0,090(1)	532,7(1) 535 0(1)	$\frac{12,7(3)}{12,2(3)}$	9,3(7)	34,7(6)	1,4				
673	9,4389(9) 9,4727(8)	6,904(1)	535,0(1) 537 15(9)	$\frac{13,2(3)}{13,7(2)}$	10,0(3) 12.0(4)	37,0(0) 39,4(4)	1,2				
773	9,4727(8) 0.4833(0)	6.0245(0)	537,13(9) 530 3(1)	$\frac{13,7(2)}{14,2(2)}$	12,0(4) 13 3(4)	39,4(4)	1,1				
873	9,4035(9) 0.4086(7)	6,9243(9)	539,3(1) 541 43(8)	$\frac{14,2(2)}{14,7(4)}$	13,3(4) 14.7(5)	41,7(4)	1,1				
073	9,4980(7)	6.030(1)	541,43(8) 544 0(1)	$\frac{14,7(4)}{15,1(5)}$	14,7(3) 16.0(7)	44,0(3)	1,0				
1073	9,31+(1) 9,530(1)	6.952(1)	546 8(1)	15,1(3) 15.6(7)	17 3(0)	485(1)	0,9				
1173	9,550(1)	6.967(1)	549 1(1)	$\frac{15,0(7)}{16,1(8)}$	17,3(9) 18 7(1)	50.8(1)	0,9				
11/5	,,,,,,(1)	0,707(1)	Sr10	$\mathbf{PO}_{4}\mathbf{F}_{2}$	10,7(1)	50,0(1)	0,9				
298	9,7608(8)	7,284(1)	601 0(1)	10 4(3)	10.0(6)	30.8(7)	1.0				
373	9,7684(9)	7.290(1)	602 5(1)	$\frac{10, 1(3)}{11, 0(3)}$	10.6(5)	32 5(6)	1,0				
473	9,779(1)	7.299(1)	604.4(1)	11.7(2)	11.3(4)	34,7(5)	1.0				
573	9,7906(8)	7.305(1)	606.4(1)	12.4(2)	12.1(3)	37.0(3)	1.0				
	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	.,(-)		, .(-)	,-(-)		-,~				

673	9,8045(9)	7,314(1)	608,9(1)	13,2(1)	12,9(2)	39,2(2)	1,0		
773	9,817(1)	7,326(1)	611,5(2)	13,9(1)	13,7(2)	41,5(2)	1,0		
873	9,8323(9)	7,335(1)	614,1(1)	14,6(2)	14,4(3)	43,7(3)	1,0		
973	9,8454(9)	7,3476(9)	616,8(1)	15,4(2)	15,2(4)	45,9(4)	1,0		
1073	9,860(1)	7,358(1)	619,4(1)	16,1(3)	16,0(5)	48,1(6)	1,0		
1173	9,8781(9)	7,369(1)	622,7(1)	16,8(3)	16,7(6)	50,3(7)	1,0		
			Sr ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂					
298	9,7670(7)	7,2806(8)	601,47(9)	10,8(8)	9,3(7)	30,8(1)	1,2		
373	9,7756(8)	7,2859(9)	603,0(1)	11,2(7)	9,9(6)	32,3(1)	1,1		
473	9,783(1)	7,295(1)	604,6(1)	11,8(5)	10,7(4)	34,3(9)	1,1		
573	9,7983(8)	7,3027(9)	607,2(1)	12,4(3)	11,5(3)	36,3(6)	1,1		
673	9,808(1)	7,311(1)	609,1(1)	13,0(2)	12,4(2)	38,3(4)	1,0		
773	9,8238(9)	7,319(1)	611,7(1)	13,6(3)	13,2(2)	40,3(4)	1,0		
873	9,8399(8)	7,3292(9)	614,6(1)	14,2(4)	14,0(3)	42,3(6)	1,0		
973	9,850(1)	7,339(1)	616,7(1)	14,7(5)	14,8(4)	44,3(9)	1,0		
1073	9,8642(9)	7,354(1)	619,7(1)	15,3(7)	15,6(6)	46,2(1)	1,0		
1173	9,882(1)	7,363(1)	622,7(1)	15,9(8)	16,4(7)	48,2(1)	1,0		
Sr ₁₀ (PO ₄) ₆ Br ₂									
298	9,7542(9)	7,271(1)	599,1(1)	16,0(4)	16,0(7)	48,0(2)	1,0		
373	9,763(1)	7,276(1)	600,6(1)						
473	9,774(1)	7,279(1)	602,3(1)						
573	9,789(1)	7,289(1)	605,0(1)						
673	9,805(1)	7,302(1)	607,9(2)						
773	9,8325(9)	7,317(1)	612,7(1)						
873	9,840/(7)	7,3327(9)	615,0(1)						
973	9,8567(7)	7,3422(8)	617,8(1)						
10/3	9,8/08(9)	7,3559(9)	620, /(1)						
11/3	9,88/1(8)	/,36/1(8)	623, /(1)						
200	10.0172(9)	7 425(1)	$Sr_{10}($	$VO_4)_6F_2$	((5))	22.0(2)	1.0		
298	10,01/2(8)	7,433(1)	646,1(1)	$\frac{12, 7(7)}{12, 2(5)}$	6,6(5)	32,0(2)	1,9		
3/3	10,0281(6)	7,4390(7)	64/,86(8)	13,3(5)	7,6(4)	31,1(1)	1,/		
4/3	10,0394(9)	7,444(1)	649,8(1)	14,1(4)	8,8(3)	36,9(1)	1,0		
5/5	10,0536(8) 10,0701(0)	7,431(1)	652,2(1)	14,8(3)	10,1(2)	39,7(7)	1,5		
0/3	10,0701(9)	7,401(1)	655,2(1)	15,6(2)	11,3(2) 12,5(2)	42,4(5)	1,4		
113	10,080(1)	7,400(1)	0.38,0(1)	10,3(2) 17.1(2)	12,3(2) 12.8(2)	43,2(3)	1,3		
0/3	10,100(1) 10.122(1)	7,400(1)	664.5(1)	179(4)	13,0(2)	$\frac{47,3(7)}{50.6(7)}$	1,2		
1072	10,123(1) 10,140(1)	7,409(1)	667.8(1)	1/,0(4) 18.6(6)	13,0(3) 16 2(4)	50,0(7)	1,2		
10/3	10,140(1) 10.157(1)	7,500(1)	671.2(1)	10,0(0) 10,2(7)	10,2(4) 17 $A(5)$	55,4(1)	1,1		
11/3	10,137(1)	7,314(1)	0/1,3(1) Sm/	13,3(7)	1/,4(3)	30,0(2)	1,1		
208	10 2003(8)	7 305(1)	658 2(1)	12 6(7)	7 5(8)	32 8(3)	17		
273	10,2003(0) 10,2113(8)	7,303(1) 7 310(1)	660.1(1)	12,0(7) 13 $4(6)$	91(8)	32,0(3) 36 0(2)	1,7		
Δ72	10,2113(0) 10,2256(0)	7,310(1) 7,320(1)	662 8(1)	13, +(0) 14.5(A)	11.3(5)	$\frac{30,0(2)}{42,2(2)}$	1,3		
572	10,2230(9) 10,242(1)	7,320(1)	665 6(1)	14,3(4) 15 5(3)	11,3(3) 13 $1(3)$	$\frac{42,2(2)}{44,4(1)}$	1,5		
672	10,242(1) 10,2577(7)	7,327(1)	668 64(0)	15,5(5) 16 6(2)	15, +(5) 15 5(2)	$\frac{1}{48} 6(8)$	1,2		
773	10,2377(7) 10.2761(8)	7 3400(0)	$672\ 2(1)$	17.6(2)	13,3(2) 17.6(4)	$\frac{10,0(0)}{52,8(8)}$	1,1		
873	10,2701(8) 10,2010(8)	7.361(1)	675.3(1)	17,0(2) 18 7(3)	10,0(4)	52,0(0) 57.0(1)	0.0		
073	10,2919(0) 10,200/(0)	7 375(1)	678 8(1)	10,7(3) 10 7(5)	$\frac{19,7(0)}{21,8(0)}$	57,0(1) 61 1(2)	0,9		
1073	10,307(9) 10,3357(0)	7307(1)	684 3(1)	20.7(6)	21,0(9) 23.8(1)	65 2(2)	0,9		
1173	10,337(9) 10 357(1)	7 416(2)	689 0(2)	20,7(0) 21,7(7)	25,0(1) 25 $9(1)$	693(2)	0,9		
111/3	10,337(1)	/,+10(2)	002,0(2)	∠1,/(/)	∠J,7(1)	0,5(5)	0,0		

Sr ₁₀ (VO ₄) ₆ Br ₂										
298	10,2793(2)	7,3209(8)	669,92(2)	14,2(7)	9,8(6)	38,3(2)	1,4			
373	10,292(1)	7,325(1)	672,0(2)	14,4(5)	11,1(5)	39,9(1)	1,3			
473	10,304(1)	7,336(1)	674,5(1)	14,6(4)	12,8(4)	42,0(1)	1,1			
573	10,318(1)	7,346(1)	677,3(2)	14,9(2)	14,5(2)	44,2(7)	1,0			
673	10,3345(9)	7.357(1)	680,5(1)	15,1(2)	16,2(2)	46,4(5)	0,9			
773	10,350(1)	7,369(1)	683,6(1)	15,3(3)	17,9(2)	48,5(5)	0,9			
873	10,372(1)	7,382(2)	687,7(2)	15,6(4)	19,5(2)	50,6(7)	0,8			
973	10,3863(9)	7,397(1)	691,0(1)	15,8(6)	21,2(4)	52,7(7)	0,7			
1073	10,400(1)	7,413(1)	694,4(2)	16,0(8)	22,8(5)	54,8(1)	0,7			
1173	10,415(1)	7,433(1)	698,3(1)	16,2(9)	24,5(5)	56,9(2)	0,7			
			Sr ₁₀ ($CrO_4)_6F_2$						
298 9.9745(9) 7.428(1) 640.0(1) 11.6(7) 8.4(1) 31.7(1) 1.4										
373	9,983(1)	7,433(2)	641,5(2)	12,2(6)	9,1(1)	33,5(1)	1,3			
473	9,9948(8)	7,439(1)	643,5(1)	13,0(4)	10,0(7)	36,1(8)	1,3			
573	10,010(1)	7,444(1)	646,0(2)	13,8(3)	11,0(5)	38,6(6)	1,3			
673	10,025(1)	7,452(2)	648,7(2)	14,6(2)	11,9(4)	41,0(4)	1,2			
773	10,0378(9)	7,467(1)	651,6(1)	15,4(3)	12,8(5)	43,5(4)	1,2			
873	10,056(1)	7,476(1)	654,7(2)	16,1(4)	13,7(7)	46,0(6)	1,2			
973	10,0687(8)	7,485(1)	657,2(1)	16,9(6)	14,6(9)	48,4(8)	1,2			
1073	10,091(2)	7,494(2)	660,9(2)	17,7(8)	15,5(1)	50,9(1)	1,1			
1173	10,109(2)	7,507(2)	664,3(2)	18,4(9)	16,4(2)	53,3(1)	1,1			
α -Sr ₁₀ (CrO ₄) ₆ Cl ₂ (T _{tr} = 750 K)										
298	10,126(1)	7,363(2)	653,7(2)	17,2(3)	12,9(2)	47,3(8)	1,3			
373	10,140(2)	7,369(2)	655,9(2)	18,1(1)	15,5(1)	51,7(5)	1,2			
473	10,156(2)	7,383(3)	658,0(3)	19,3(9)	18,9(7)	57,5(2)	1,0			
573	10,181(2)	7,399(2)	662,7(2)	20,4(2)	22,4(1)	63,2(4)	0,9			
673	10,198(3)	7,415(3)	667,9(3)	21,6(4)	25,8(3)	69,0(7)	0,8			
	• • • • •		Sr ₁₀ (C	$CrO_4)_6Br_2$	• • • •	· · · · ·				
298	10,0141(8)	7,431(1)	645,3(1)	14,8(3)	7,4(1)	37,1(6)	2,0			
373	10,023(1)	7,437(1)	647,0(2)	16,7(2)	8,3(7)	41,6(5)	2,0			
473	10,038(1)	7,441(1)	649,4(1)	19,1(2)	9,5(7)	47,6(4)	2,0			
573	10,056(1)	7,450(1)	652,4(2)	21,4(1)	10,6(5)	53,5(3)	2,0			
673	10,079(2)	7,463(2)	656,6(3)	23,8(7)	11,8(3)	59,4(2)	2,0			
773	10,113(2)	7,470(2)	661,7(3)	26,2(8)	13,0(4)	65,3(2)	2,0			
873	10,150(2)	7,478(2)	667,3(3)	28,5(1)	14,1(6)	71,2(2)	2,0			
973	10,174(1)	7,487(1)	671,1(2)	30,8(2)	15,3(9)	77,0(4)	2,0			
1073	10,199(1)	7,499(2)	675,5(2)	33,1(3)	16,5(1)	82,7(5)	2,0			
1173	10,219(2)	7,517(2)	679,8(3)	35,4(3)	17,6(1)	88,4(6)	2,0			
	· · · ·		Ba ₁₀	$(PO_4)_6F_2$	· · · ·	• • • •				
298	10,1901(9)	7,724(1)	694,6(1)	8,5(8)	7,9(8)	24,9(2)	1,1			
373	10,1944(9)	7,7301(9)	695,7(1)	9,3(7)	8,9(8)	27,5(2)	1,0			
473	10,2058(9)	7,741(1)	698,3(1)	10,4(5)	10,2(6)	30,9(1)	1,0			
573	10,2191(9)	7,7443(9)	700,4(1)	11,4(3)	11,5(4)	34,4(9)	1,0			
673	10,2315(9)	7,756(1)	703,1(1)	12,5(2)	12,8(3)	37,8(6)	1,0			
773	10,2438(9)	7,7668(9)	705,8(1)	13,6(2)	14,1(3)	41,2(6)	1,0			
873	10,256(1)	7,775(1)	708,3(1)	14,6(3)	15,4(4)	44,6(8)	0,9			
973	10,2708(9)	7,789(1)	711,6(1)	15,7(5)	16,6(6)	48,0(1)	0,9			
1073	10,2884(9)	7,804(1)	715,4(1)	16,7(6)	17,9(8)	51,4(2)	0,9			
1173	10.310(1)	7.818(1)	719.7(1)	17.8(8)	19.2(9)	54.7(2)	0.9			

	Ba10(PO4)6Cl2										
298	10,215(1)	7,696(2)	695,4(2)	7,0(1)	7,6(2)	21,7(1)	0,9				
373	10,220(1)	7,704(2)	696,9(2)	7,9(1)	8,8(2)	24,7(9)	0,9				
473	10,226(1)	7,714(1)	698,6(2)	9,1(8)	10,4(1)	28,6(7)	0,9				
573	10,237(1)	7,722(2)	700,7(2)	10,3(5)	11,9(9)	32,6(5)	0,9				
673	10,247(1)	7,734(2)	703,2(2)	11,5(4)	13,5(6)	36,5(3)	0,9				
773	10,265(2)	7,736(2)	706,0(2)	12,7(4)	15,1(5)	40,4(3)	0,8				
873	10,280(1)	7,751(2)	709,4(2)	13,8(6)	16,6(8)	44,3(5)	0,8				
973	10,292(2)	7,765(2)	712,3(2)	15,0(9)	18,1(1)	48,1(7)	0,8				
1073	10,303(1)	7,785(2)	715,3(2)	16,2(1)	19,7(2)	52,0(9)	0,8				
1173	10,325(2)	7,799(2)	720,0(3)	17,3(1)	21,2(2)	55,8(1)	0,8				
$Ba_{10}(VO_4)_6F_2$											
298	10,435(1)	7,859(1)	741,1(1)	11,7(7)	6,7(2)	30,1(2)	1,8				
373	10,441(1)	7,867(1)	742,7(1)	12,6(6)	7,6(1)	32,8(1)	1,7				
473	10,457(1)	7,870(1)	745,3(1)	13,7(4)	8,8(9)	36,3(6)	1,5				
573	10,474(1)	7,877(1)	748,4(1)	14,9(3)	10,0(6)	39,8(6)	1,5				
673	10,489(1)	7,890(1)	751,8(1)	16,1(2)	11,2(4)	43,3(4)	1,4				
773	10,505(1)	7,894(1)	754,4(1)	17,2(3)	12,4(5)	46,8(6)	1,4				
873	10,523(1)	7,908(1)	758,4(1)	18,4(4)	13,6(8)	50,3(9)	1,3				
973	10,545(1)	7,915(1)	762,2(1)	19,5(6)	14,7(1)	53,8(1)	1,3				
1073	10,566(1)	7,931(1)	766,8(1)	20,7(7)	15,9(2)	57,2(2)	1,3				
			Ba 10(VO ₄) ₆ Cl ₂							
298	10,558(1)	7,759(1)	749,0(1)	13,0(6)	6,5(9)	32,5(1)	2,0				
373	10,5685(8)	7,762(1)	750,8(1)	13,8(5)	7,7(7)	35,3(1)	1,8				
473	10,5833(7)	7,7682(9)	753,5(1)	14,8(4)	9,4(6)	39,1(9)	1,6				
573	10,597(1)	7,779(1)	756,6(2)	15,9(3)	11,0(4)	42,8(7)	1,4				
673	10,6169(9)	7,788(1)	760,2(1)	16,9(2)	12,7(3)	46,5(4)	1,3				
773	10,6383(9)	7,798(1)	764,3(1)	17,9(2)	14,3(3)	50,2(4)	1,3				
873	10,6550(9)	7,808(1)	767,7(1)	18,9(2)	15,9(4)	53,8(6)	1,2				
973	10,6753(8)	7,819(1)	771,7(1)	20,0(3)	17,6(5)	57,5(9)	1,1				
1073	10,6975(8)	7,837(1)	776,6(1)	21,0(5)	19,2(7)	61,1(1)	1,1				
1173	10,721(1)	7,853(1)	781,6(1)	22,0(5)	20,8(8)	64,7(1)	1,1				
	1	ſ	Ba 10(1	MnO ₄) ₆ F ₂	ſ	ſ					
298	10,3532(8)	7,8758(9)	731,1(1)	8,6(6)	7,3(1)	24,5(2)	1,2				
373	10,3616(7)	7,8819(9)	732,8(1)	9,8(5)	8,1(1)	27,6(1)	1,2				
473	10,3737(8)	7,892(1)	735,5(1)	11,3(4)	9,3(8)	31,9(1)	1,2				
573	10,383(1)	7,897(2)	737,2(2)	12,9(2)	10,4(5)	36,1(8)	1,2				
673	10,3974(8)	7,905(1)	740,1(1)	14,4(2)	11,5(3)	40,3(6)	1,3				
773	10,414(1)	7,914(2)	743,3(2)	15,9(2)	12,7(4)	44,5(7)	1,2				
873	10,4326(7)	7,922(1)	746,7(1)	17,5(4)	13,8(7)	48,7(1)	1,3				
973	10,4523(9)	7,937(1)	750,8(1)	19,0(5)	14,9(1)	52,8(2)	1,3				
1073	10,4705(9)	7,9498(9)	754,8(1)	20,5(7)	16,0(1)	57,0(2)	1,3				
	Ba ₁₀ (MnO ₄) ₆ Cl ₂										
298	10,4811(9)	7,772(1)	739,4(1)	10,1(7)	6,8(1)	27,0(2)	1,5				
373	10,4895(8)	7,779(1)	741,2(1)	11,5(6)	8,8(1)	31,8(1)	1,3				
473	10,5052(9)	7,786(1)	744,1(1)	13,3(4)	11,4(8)	38,1(9)	1,2				
573	10,5188(7)	7,797(1)	747,1(1)	15,2(3)	14,0(5)	44,3(6)	l,l				
673	10,5329(7)	7,8101(9)	750,4(1)	17,0(2)	16,6(4)	50,6(4)	1,0				
773	10,555(1)	7,819(1)	754,5(1)	18,8(3)	19,2(5)	56,8(6)	1,0				
873	10,5744(9)	7,835(1)	758,7(1)	20,6(4)	21,8(7)	63,0(9)	0,9				

973	10,598(1)	7,857(1)	764,2(2)	22,4(6)	24,3(1)	69,1(1)	0,9			
1073	10,622(1)	7,877(1)	769,7(1)	24,4(7)	26,9(1)	75,2(2)	0,9			
• • • •				$PO_4)_6Cl_2$			0.1			
298	9,612(2)	6,510(2)	520,9(2)	1,5(2)	24,0(6)	26,9(7)	0,1			
373	9,613(2)	6,525(2)	522,2(2)							
473	9,615(1)	6,537(1)	523,4(1)							
573	9,617(1)	6,547(2)	524,3(2)							
673	9,617(2)	6,567(2)	526,0(2)							
773	9,621(2)	6,581(2)	527,6(2)							
873	9,620(1)	6,600(1)	528,9(1)							
973	9,624(2)	6,615(2)	530,6(2)							
			Cd ₁₀ ($VO_4)_6Cl_2$	1		[
298	10,1100(9)	6,550(1)	579,8(1)	2,7(9)	13,7(1)	19,1(2)	0,2			
373	10,1126(9)	6,555(1)	580,5(1)	2,8(7)	15,2(1)	20,8(1)	0,2			
473	10,118(1)	6,564(1)	581,9(1)	2,9(5)	17,2(8)	23,0(9)	0,2			
573	10,116(1)	6,578(1)	583,0(1)	3,0(3)	19,2(5)	25,1(5)	0,2			
673	10,121(1)	6,594(1)	584,9(1)	3,1(3)	21,2(4)	27,3(5)	0,1			
773	10,1253(9)	6,606(1)	586,5(1)	3,2(5)	23,2(7)	29,5(8)	0,1			
873	10,128(1)	6,622(1)	588,2(1)	3,2(7)	25,1(1)	31,6(1)	0,1			
973	10,131(1)	6,639(1)	590,1(1)	3,3(9)	27,1(1)	33,7(2)	0,1			
$\alpha - Pb_{10}(PO_4)_6F_2 (T_{tr} = 1073 \text{ K})$										
298	9,843(2)	7,404(2)	621,3(3)	9,7(3)	10,592)	30,0(7)	0,9			
373	9,852(2)	7,413(2)	623,4(3)	10,9(3)	13,0(2)	34,8(6)	0,8			
473	9,865(2)	7,428(2)	626,0(2)	12,5(2)	16,3(1)	41,2(4)	0,8			
573	9,889(1)	7,439(1)	630,1(1)	14,0(1)	19,5(9)	47,6(3)	0,7			
673	9,8965(9)	7,4558(9)	632,4(1)	15,6(9)	22,8(6)	53,9(2)	0,7			
773	9,908(1)	7,472(1)	635,2(1)	17,1(9)	26,0(6)	60,2(2)	0,7			
873	9,9257(9)	7,488(1)	638,8(1)	18,7(1)	29,2(5)	66,5(3)	0,6			
973	9,947(1)	7,516(1)	644,0(1)	20,2(2)	32,3(1)	72,7(5)	0,6			
1023	9,961(1)	7,529(1)	647,0(2)	21,0(2)	33,9(2)	75,8(6)	0,6			
1073	9,980(2)	7,546(2)	651,0(2)	21,7(3)	35,4(2)	78,9(6)	0,6			
		α-	Pb10(PO4)6	$Cl_2 (T_{tr} = 108)$	81 K)					
298	9,9538(9)	7,3693(9)	632,3(1)	13,5(6)	12,0(7)	39,1(9)	1,1			
373	9,9624(9)	7,3772(9)	634,1(1)	13,8(5)	13,9(6)	41,6(8)	1,0			
473	9,9770(7)	7,3866(7)	636,76(9)	14,2(3)	16,5(4)	45,0(5)	0,9			
573	9,9898(9)	7,4017(9)	639,7(1)	14,6(2)	19,0(3)	48,3(4)	0,8			
673	10,0067(9)	7,416(1)	643,1(1)	15,0(2)	21,5(2)	51,6(3)	0,7			
773	10,022(1)	7,434(1)	646,6(1)	15,4(2)	24,0(3)	54,9(3)	0,6			
873	10,039(1)	7,450(1)	650,2(1)	15,8(3)	26,5(4)	58,1(5)	0,6			
973	10,0532(8)	7,4721(9)	654,0(1)	16,2(4)	28,9(6)	61,4(7)	0,6			
1073	10,069(1)	7,495(1)	658,1(1)	16,6(6)	31,4(7)	64,6(9)	0,5			
	· · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Pb ₁₀	$(VO_4)_6F_2$	• • • • •	· · · · · ·				
298	10,1574(9)	7,4405(9)	664,8(1)	12,4(2)	9,9(3)	34,8(8)	1,3			
373	10,1698(9)	7,445(1)	666,8(1)	13,0(2)	11,8(3)	37,8(6)	1,1			
473	10,1886(9)	7,464(1)	671,0(1)	13,7(1)	14,4(2)	41,9(4)	1,0			
573	10,2007(9)	7,471(1)	673,2(1)	14,5(7)	16,9(1)	45,9(3)	0,9			
673	10,2107(9)	7,4788(9)	675,3(1)	15,2(7)	19,5(1)	49,9(2)	0,8			
773	10,224(1)	7,497(1)	678,6(1)	15,9(1)	22,0(2)	53,8(4)	0,7			
873	10,2442(8)	7,5151(9)	683,0(1)	16,6(2)	24,5(3)	57,8(6)	0,7			
973	10,267(1)	7,542(2)	688,6(2)	17,4(2)	27,0(4)	61,7(8)	0,6			

	α -Pb ₁₀ (VO ₄) ₆ Cl ₂ (T _{tr} = 1031 K)										
298	10,315(1)	7,349(1)	677,1(1)	13,5(4)	25,6(1)	52,5(2)	0,5				
473	10,335(2)	7,382(1)	682,9(2)								
673	10,366(1)	7,415(1)	690,0(2)								
873	10,395(1)	7,459(1)	698,1(2)								
Pb10(VO4)6I2											
298	9,874(1)	7,430(2)	627,4(2)	-1,0(4)	2,8(1)	0,7(8)	-0,4				
373	9,885(1)	7,435(1)	629,1(2)	1,6(3)	6,2(9)	9,3(6)	0,3				
473	9,8919(9)	7,439(1)	630,4(1)	5,0(2)	10,8(7)	20,8(5)	0,5				
573	9,896(1)	7,449(1)	631,8(1)	8,5(1)	15,4(4)	32,3(3)	0,6				
673	9,9034(8)	7,4647(9)	634,0(1)	11,9(9)	19,9(3)	43,7(2)	0,6				
773	9,9148(9)	7,480(1)	636,8(1)	15,3(1)	24,4(4)	55,0(3)	0,6				
873	9,9269(8)	7,498(1)	639,9(1)	18,7(2)	28,9(6)	66,3(4)	0,6				
973	9,9461(9)	7,523(1)	644,5(1)	22,1(3)	33,3(9)	77,5(6)	0,7				
1073	9,987(1)	7,551(2)	652,2(2)	25,4(4)	37,7(1)	88,6(8)	0,7				

Таблица 2. Тепловое расширение гексагональных модификаций изученных твёрдых растворов со структурой апатита (a = b, $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_{11} = \alpha_{22}$, $\alpha_c = \alpha_{33}$, $\mu_{a1} = 30$, $\mu_{b2} = \mu_{c3} = 0$)

	٥	0	92	1(1(1(α_a /
Т, К	<i>a</i> , A	<i>c</i> , Å	V, A^3	$\alpha_a, \mathbf{K}^{-1} \cdot 10^{6}$	$\alpha_c, K^{-1} \cdot 10^{6}$	$\alpha_{V}, K^{-1} \cdot 10^{\circ}$	ac
	/		Ca ₂ Pr ₈ (SiC	$(0_4)_6O_2$			
298	9,567(1)	7,059(1)	559,5(1)	10,3(1)	7,8(2)	28,3(5)	1,3
373	9,577(2)	7,061(2)	560,9(1)				
473	9,585(2)	7,066(2)	562,2(1)				
573	9,592(2)	7,071(2)	563,4(1)				
673	9,602(2)	7,077(2)	565,1(1)				
773	9,613(2)	7,083(2)	566,8(1)				
873	9,623(2)	7,089(2)	568,5(1)				
973	9,634(2)	7,094(2)	570,2(1)				
1073	9,644(2)	7,102(2)	572,0(1)				
1173	9,654(2)	7,107(2)	573,6(1)				
			Ca ₂ Sm ₈ (SiC	D ₄) ₆ O ₂	1	1	
298	9,483(2)	6,968(2)	542,7(1)	6,4(6)	5,5(2)	18,2(2)	1,2
373	9,488(1)	6,977(1)	543,9(1)	6,9(5)	5,8(1)	19,6(1)	1,2
473	9,493(1)	6,982(1)	544,9(1)	7,7(3)	6,2(1)	21,5(1)	1,2
573	9,499(2)	6,986(1)	545,9(1)	8,4(2)	6,6(7)	23,3(7)	1,3
673	9,509(2)	6,987(2)	547,1(1)	9,1(2)	6,9(5)	25,1(5)	1,3
773	9,520(1)	6,992(1)	548,8(1)	9,8(2)	7,3(5)	27,0(5)	1,3
873	9,529(1)	6,999(1)	550,4(1)	10,5(3)	7,7(8)	28,8(7)	1,4
973	9,539(1)	7,008(1)	552,2(1)	11,3(4)	8,1(1)	30,6(8)	1,4
1073	9,550(2)	7,012(2)	553,8(1)	12,0(5)	8,5(2)	32,4(1)	1,4
1173	9,561(2)	7,015(2)	555,3(1)	12,7(6)	8,9(2)	34,2(2)	1,4
			Ca ₂ Eu ₈ (SiC	D ₄) ₆ O ₂	P		
298	9,461(2)	6,949(1)	538,7(1)	4,6(9)	4,3(3)	13,5(1)	1,1
373	9,465(1)	6,951(1)	539,3(1)	5,4(8)	4,6(3)	15,3(1)	1,2
473	9,471(3)	6,955(2)	540,3(1)	6,4(6)	4,9(2)	17,8(9)	1,3
573	9,480(1)	6,958(1)	541,5(1)	7,5(4)	5,3(1)	20,3(6)	1,4
673	9,484(2)	6,962(2)	542,3(1)	8,6(3)	5,6(9)	22,7(4)	1,5
773	9,490(2)	6,967(2)	543,4(1)	9,6(3)	6,0(1)	25,2(4)	1,6
873	9,502(2)	6,971(2)	545,1(1)	10,7(4)	6,3(2)	27,6(6)	1,7
973	9,514(1)	6,974(1)	546,7(1)	11,7(6)	6,7(3)	30,1(9)	1,7
1073	9,526(2)	6,980(2)	548,5(1)	12,7(8)	7,0(3)	32,5(1)	1,8
1173	9,540(2)	6,985(2)	550,5(1)	13,8(1)	7,3(4)	34,9(1)	1,9
			Sr ₂ La ₈ (SiO	4)6O2	P		
173	9,6933(13)	7,2302(14)	588,33(19)	5,9(2)	4,9(2)	16,8(3)	1,2
223	9,6963(11)	7,2318(13)	588,83(18)				
248	9,6973(11)	7,2328(14)	589,03(17)				
273	9,6990(11)	7,2336(13)	589,31(17)				
298	9,7006(13)	7,2343(12)	589,56(18)				
323	9,7021(12)	7,2357(11)	589,85(18)				
373	9,7048(12)	7,2373(11)	590,31(18)				
			Sr ₂ Pr ₈ (SiO	4)6 O 2	-		
173	9,5854(12)	7,1208(12)	566,60(19)	7,9(2)	5,7(2)	21,5(3)	1,4

			0				
223	9,5890(13)	7,1228(11)	567,19(18)				
248	9,5909(11)	7,1232(13)	567,45(19)				
273	9,5926(14)	7,1248(12)	567,78(18)				
298	9,5948(11)	7,1256(13)	568,10(17)				
323	9,5970(13)	7,1269(11)	568,46(17)				
373	9,6005(14)	7,1289(12)	569,04(18)				
			Sr ₂ Nd ₈ (SiO	4) ₆ O ₂			
173	9,5524(12)	7,0947(13)	560,65(17)	9,99(2)	6,99(2)	26,7(3)	1,4
223	9,5573(12)	7,0971(14)	561,42(17)				
248	9,5595(14)	7,0980(13)	561,74(18)				
273	9,5612(13)	7,1000(12)	562,10(19)				
298	9,5642(11)	7,1008(14)	562,52(18)				
323	9,5670(11)	7,1023(12)	562,96(18)				
373	9,5713(14)	7,1045(11)	563,65(19)				
	1		Sr ₂ Sm ₈ (SiO	4) ₆ O ₂	1	1	1
173	9,5377(14)	7,0728(13)	557,20(17)	9,69(2)	6,4(2)	25,5(3)	1,5
223	9,5424(13)	7,0750(11)	557,92(18)				
248	9,5436(12)	7,0763(11)	558,16(19)				
273	9,5467(13)	7,0770(12)	558,58(18)				
298	9,5489(14)	7,0782(12)	558,93(17)				
323	9,5516(14)	7,0796(13)	559,36(19)				
373	9,5560(11)	7,0817(14)	560,04(17)				
	1		Sr ₂ Eu ₈ (SiO	4)6 O 2	1	1	1
173	9,4945(14)	7,0200(11)	548,03(17)	6,9(2)	5,9(2)	19,7(3)	1,2
223	9,4978(13)	7,0220(14)	548,57(18)				
248	9,5000(14)	7,0233(13)	548,93(19)				
273	9,5012(11)	7,0241(11)	549,14(17)				
298	9,5023(12)	7,0250(12)	549,33(19)				
323	9,5045(13)	7,0265(14)	549,70(19)				
373	9,5076(13)	7,0283(12)	550,20(17)				
	I		Sr ₂ Gd ₈ (SiO	$(4)_6O_2$	I	I	
173	9,4946(14)	7,0199(11)	548,04(18)	6,3(2)	5,4(2)	18,0(3)	1,2
223	9,4977(13)	7,0219(13)	548,56(18)				
248	9,4993(14)	7,0226(11)	548,80(17)				
273	9,5006(12)	7,0238(13)	549,04(19)				
298	9,5016(13)	7,0247(12)	549,23(19)				
323	9,5033(11)	7,0256(14)	549,49(19)				
373	9,5066(12)	7,0275(13)	550,02(18)				
		1	Sr ₂ Tb ₈ (SiO	4)6 O 2	[[1
173	9,4207(14)	6,9516(13)	534,30(19)	4,9(2)	3,4(2)	11,8(4)	1,4
223	9,4226(13)	6,9528(11)	534,60(18)				
248	9,4241(12)	6,9536(12)	534,84(19)				
273	9,4256(13)	6,9542(13)	535,05(19)				
298	9,4264(11)	6,9545(11)	535,17(17)				
323	9,4278(13)	6,9549(14)	535,36(17)				
373	9,4299(12)	6,9563(14)	535,70(18)				
	0.000		Sr ₂ Dy ₈ (SiO	4)6 O 2		40.01	_
173	9,3894(13)	6,8960(11)	526,51(17)	6,8(2)	5,3(2)	18,9(4)	1,3
223	9,3925(12)	6,8977(14)	526,98(18)				
248	9,3939(12)	6,8988(13)	527,23(18)				

273	9,3958(11)	6,8999(12)	527,52(18)				
298	9,3976(13)	6,9006(14)	527,78(17)				
323	9,3990(14)	6,9013(11)	527,99(17)				
373	9,4022(12)	6,9033(13)	528,50(17)				
			Sr ₂ Ho ₈ (SiO	$(4)_6O_2$			•
173	9,3672(11)	6,8635(11)	521,55(18)	8,2(2)	6,3(2)	22,8(4)	1,3
223	9,3710(11)	6,8657(14)	522,14(18)				
248	9,3732(14)	6,8668(13)	522,47(19)				
273	9,3748(13)	6,8678(14)	522,73(17)				
298	9,3768(13)	6,8689(12)	523,04(17)				
323	9,3782(13)	6.8700(12)	523,27(17)				
373	9,3826(14)	6.8722(12)	523,93(17)				
	-) ()		Sr ₂ Er ₈ (SiO	4)6 O 2		1	
173	9,3526(12)	6,8302(14)	517,40(18)	8,4(2)	7,1(2)	23.8(3)	1,2
223	9,3566(12)	6,8327(14)	518,04(19)				,
248	9,3586(11)	6.8338(13)	518,34(19)				
273	9,3601(11)	6,8353(12)	518,62(18)				
298	9.3626(14)	6.8366(12)	519,00(17)				
323	9,3643(13)	6.8377(11)	519.27(17)				
373	9.3682(13)	6.8399(14)	519,87(19)				
	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		Sr ₂ Lu ₈ (SiO	4)6 O 2	I	I	
173	9,6679(11)	7.2053(13)	583,24(17)	6.0(2)	4,9(2)	17.0(3)	1.2
223	9,6705(13)	7.2072(12)	583,71(17)				
248	9.6725(14)	7,2081(12)	584.02(18)				
273	9,6739(14)	7.2086(11)	584.23(19)				
298	9,6755(11)	7,2097(13)	584,52(19)				
323	9,6768(12)	7,2108(14)	584,76(19)				
373	9,6795(11)	7,2124(12)	585,22(19)				
			Ca ₆ Th ₄ (SiO	$(4)_6 O_2$			
298	9,5265(9)	7,0014(8)	550,3(1)	7,6(3)	5,1(6)	20,4(7)	1,5
373	9,5319(7)	7,0061(6)	551,3(1)	8,0(2)	5,7(5)	21,7(6)	1,4
473	9,539(1)	7,009(1)	552,3(1)	8,6(2)	6,4(4)	23,5(4)	1,3
573	9,547(1)	7,014(1)	553,6(1)	9,1(1)	7,1(2)	25,2(3)	1,3
673	9,557(1)	7,020(1)	555,3(1)	9,6(7)	7,8(2)	27,0(2)	1,2
773	9,567(1)	7,023(1)	556,7(1)	10,1(7)	8,5(2)	28,7(2)	1,2
873	9,5768(7)	7,0316(7)	558,591)	10,6(1)	9,2(3)	30,4(3)	1,1
973	9,5868(9)	7,0380(9)	560,2(1)	11,2(2)	9,9(4)	32,2(4)	1,1
1073	9,597(1)	7,046(1)	562,0(1)	11,7(2)	10,6(5)	33,9(5)	1,1
1173	9,6092(9)	7,0524(9)	564,0(1)	12,2(2)	11,3(6)	35,6(6)	1,1
		((Ca _{0,25} Pb _{0,75}) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
298	9,798(1)	7,224(1)	600,6(1)	10,8(9)	9,3(2)	31,0(4)	1,2
373	9,809(1)	7,233(1)	602,7(1)	11,5(8)	11,3(2)	34,3(4)	1,0
473	9,817(1)	7,239(1)	604,2(1)	12,4(6)	13,9(1)	38,7(3)	0,9
573	9,8302(9)	7,251(1)	606,8(1)	13,3(4)	16,5(9)	43,1(2)	0,8
673	9,846(1)	7,265(1)	609,9(1)	14,2(3)	19,1(7)	47,5(1)	0,7
773	9,860(1)	7,282(1)	613,1(1)	15,1(3)	21,7(9)	51,9(1)	0,7
873	9,877(1)	7,297(1)	616,5(1)	16,0(4)	24,3(1)	56,2(2)	0,7
973	9,889(1)	7,308(1)	618,9(1)	16,9(5)	26,8(2)	60,5(3)	0,6
1073	9,905(1)	7,333(2)	623,0(1)	17,7(7)	29,4(2)	64,8(3)	0,6
1173	9,928(1)	7,368(2)	628,9(1)	18,6(9)	31,9(3)	69,1(4)	0,6

		(Ca0,50Pb0,50)10	PO ₄) ₆ Cl ₂			
298	9,675(1)	7,107(1)	576,1(1)	6,4(9)	4,3(5)	17,2(4)	1,5
373	9,686(1)	7,1118(9)	577,8(1)	9,7(7)	9,5(4)	28,8(4)	1,0
473	9,693(1)	7,129(1)	580,1(1)	13,9(5)	16,4(3)	44,3(3)	0,8
573	9,709(1)	7,139(1)	582,8(1)	18,2(4)	23,3(2)	59,7(2)	0,8
673	9,731(1)	7,149(1)	586,3(1)	22,4(2)	30,2(1)	75,0(1)	0,7
773	9,754(2)	7,169(1)	590,7(1)	26,6(3)	36,9(1)	90,2(1)	0,7
873	9,780(1)	7,209(1)	597,1(1)	30,8(4)	43,6(2)	105,2(2)	0,7
973	9,813(1)	7,257(1)	605,2(1)	34,9(6)	50,3(3)	120,1(3)	0,7
1073	9,851(1)	7,276(1)	611,5(1)	39,0(8)	56,8(4)	134,8(3)	0,7
1173	9,890(2)	7,323(1)	620,3(1)	43,1(1)	63,2(5)	149,3(4)	0,7
	•	((Ca _{0,70} Pb _{0,30})10(PO ₄) ₆ Cl ₂		· · · ·	
298	9,5557(9)	6,934(1)	548,33(1)	15,3(2)	7,6(2)	38,3(2)	2,0
373	9,5697(9)	6,937(1)	550,17(1)	15,4(2)	9,4(1)	40,3(2)	1,6
473	9,5797(9)	6,946(1)	552,04(1)	15,691)	11,9(1)	43,1(2)	1,3
573	9,5941(9)	6,959(1)	554,74(1)	15,8(9)	14,3(8)	45,8(1)	1,1
673	9,6047(9)	6,969(1)	556,76(1)	15,9(6)	16,7(5)	48,6(7)	1,0
773	9,627(1)	6,978(1)	560,07(1)	16,1(6)	19,1(5)	51,3(7)	0,8
873	9,6457(9)	6,992(1)	563,38(1)	16,2(8)	21,5(7)	54,0(1)	0,8
973	9,6637(9)	7,004(1)	566,45(1)	16,4(1)	23,9(1)	56,7(1)	0,7
1073	9,6767(9)	7,025(1)	569,68(1)	16,6(2)	26,2(1)	59,3(2)	0,6
1173	9,6847(9)	7,049(1)	572,57(1)	16,7(2)	28,6(2)	62,0(2)	0,6
	• • • •		Ca ₈ Bi ₂ (PO	4)6 O 2		• • • •	
298	9,42994(14)	6,92098(12)	532,99(1)	10,7(1)	10,4(5)	31,7(6)	1,0
373	9,4551(8)	6,937(1)	537,07(1)	11,1(1)	11,1(8)	33,4(3)	1,0
473	9,4663(7)	6,946(1)	539,05(1)	11,8(9)	12,1(7)	35,6(2)	1,0
573	9,4785(9)	6,954(1)	541,06(1)	12,4(6)	13,0(5)	37,9(1)	1,0
673	9,4901(8)	6,965(1)	543,24(1)	13,1(4)	14,0(3)	40,1(9)	0,9
773	9,504(1)	6,974(1)	545,54(1)	13,7(3)	15,0(3)	42,4(9)	0,9
873	9,5169(9)	6,984(1)	547,80(1)	14,3(6)	15,9(5)	44,6(1)	0,9
973	9,5266(7)	6,9944(9)	549,74(1)	15,0(9)	16,8(7)	46,8(2)	0,9
1073	9,5463(7)	7,0093(9)	553,19(1)	15,6(1)	17,8(9)	49,0(3)	0,9
			Ca ₆ Pb ₂ Bi ₂ (P	$O_4)_6O_2$			-
298	9,52476(17)	6,99730(14)	549,755(23)	11,1(1)	10,2(5)	32,4(5)	1,1
373	9,5472(5)	7,0148(7)	553,73(6)	11,6(1)	11,4(8)	34,7(2)	1,0
473	9,5581(5)	7,0245(7)	555,76(6)	12,3(7)	13,3(6)	37,9(2)	0,9
573	9,5710(5)	7,0344(7)	558,05(6)	13,1(5)	15,1(4)	41,2(1)	0,9
673	9,5833(5)	7,0451(7)	560,34(6)	13,8(3)	16,9(2)	44,4(6)	0,8
773	9,5982(4)	7,0574(6)	563,07(5)	14,5(3)	18,7(2)	47,7(6)	0,8
873	9,6121(4)	7,000727(6)	565,92(5)	15,2(5)	20,5(4)	50,9(1)	0,7
973	9,6246(3)	7,0861(4)	568,46(4)	15,9(7)	22,3(6)	54,0(2)	0,7
1073	9,6442(5)	7,1047(8)	572,29(7)	16,6(8)	24,1(8)	57,2(2)	0,7
			Ca ₄ Pb ₄ Bi ₂ (P	O4)6O2			
298	9,61214(22)	7,08564(19)	566,957(30)	12,5(7)	9,7(1)	34,7(8)	1,3
373	9,6344(6)	7,1018(9)	570,89(8)	13,1(3)	11,7(3)	37,9(9)	1,1
473	9,6344(6)	7,1018(9)	570,89(8)	13,8(2)	14,6(2)	42,2(6)	0,9
573	9,6594(6)	7,1237(9)	575,62(8)	14,6(1)	17,4(2)	46,6(4)	0,8
673	9,6737(6)	7,1348(9)	578,22(8)	15,3(9)	20,2(8)	50,9(3)	0,8
773	9,6875(6)	7,1494(8)	581,07(8)	16,1(9)	23,0(1)	55,2(3)	0,7
873	9,7026(6)	7,1663(8)	584,26(8)	16,8(1)	25,8(2)	59,5(4)	0,7

973	9,7168(6)	7,1829(8)	587,33(8)	17,6(2)	28,6(2)	63,7(6)	0,6
1073	9,7378(7)	7,210(1)	592,10(9)	18,3(3)	31,3(3)	67,9(9)	0,6
	· · ·	· · · ·	Ca ₂ Pb ₆ Bi ₂ (P	$O_4)_6O_2$	· · · ·	• • • •	
298	9,6848(12)	7,1965(10)	584,560(17)	12,6(1)	13,2(5)	38,2(1)	1,0
373	9,694(1)	7,186(2)	584,8(2)	13,1(1)	14,5(2)	40,7(6)	0,9
473	9,708(1)	7,195(2)	5872(2)	13,9(9)	16,5(1)	44,2(4)	0,8
573	9,723(1)	7,208(2)	590,1(2)	14,6(5)	18,5(8)	47,7(3)	0,8
673	9,736(1)	7,224(1)	593,0(1)	15,4(3)	20,4(6)	51,2(2)	0,8
773	9,751(1)	7,237(2)	596,0(2)	16,1(5)	22,4(7)	54,7(2)	0,7
873	9,768(1)	7,256(2)	599,5(2)	16,9(8)	24,3(1)	58,1(3)	0,7
973	9,783(1)	7,272(2)	602,7(2)	17,6(1)	26,2(2)	61,5(4)	0,7
1073	9,812(3)	7,303(6)	608,9(4)	18,4(1)	28,1(2)	64,9(6)	0,7
		<u>α-N</u>	$a_6Ca_4(SO_4)_6F_2$	$(T_{tr} = 897K)$		ſ	
298	9,410(1)	6,903(1)	529,4(1)	14,8(1)	14,6(2)	44,3(3)	1,0
373	9,422(1)	6,914(1)	531,6(1)	16,8(8)	17,3(1)	50,9(2)	1,0
423	9,4321(9)	6,920(1)	533,2(1)	18,1(6)	19,1(9)	55,2(2)	0,9
473	9,440(1)	6,930(1)	534,8(1)	19,4(5)	20,8(7)	59,6(1)	0,9
523	9,450(1)	6,933(1)	536,2(1)	20,7(4)	22,6(5)	63,9(1)	0,9
573	9,460(1)	6,940(1)	537,9(1)	22,0(3)	24,3(4)	68,2(8)	0,9
623	9,469(1)	6,950(1)	539,7(1)	23,3(3)	26,0(4)	72,5(9)	0,9
673	9,480(1)	6,960(1)	541,7(1)	24,5(4)	27,8(6)	76,8(1)	0,9
723	9,493(1)	6,970(1)	544,0(1)	25,8(5)	29,5(8)	81,1(1)	0,9
773	9,503(1)	6,980(1)	545,9(1)	27,1(6)	31,2(9)	85,4(2)	0,9
823	9,5183(9)	6,991(1)	548,5(1)	28,4(8)	32,9(1)	89,6(2)	0,9
873	9,535(1)	7,005(1)	551,5(1)	29,6(5)	34,6(1)	93,8(3)	0,9
200	0.5(0(1)	α -Na	$_{6}Cd_{4}(SO_{4})_{6}Cl_{2}$	$(T_{tr} = 494 \text{ K})$		(0,0)	0.7
298	9,560(1)	6, 79(1)	536,6(1)	20,0(3)	29,1(6)	69,0(2)	0,/
323	9,565(2)	6,/84(2)	53/,5(1)	21,2(2)	26,5(4)	68,9(8)	0,8
3/3	9,574(2)	6,790(2)	539,0(1)	23, 7(7)	21,2(2)	68,6(4)	1,1
423	9,588(1)	6,800(2)	541,4(1)	26,1(2)	16,0(4)	68,3(7)	1,6
4/3	9,000(2)	0,802(2)	342,9(1)	28,3(4)	10,8(7)	08,0(2)	2,0
208	0.800(3)	7 100(2)	1000000000000000000000000000000000000	$\frac{4}{6}$	14.1(2)	56 2(1)	15
290	9,800(3) 9,810(2)	7,100(3)	590,3(1) 501 7(1)	21,0(2) 21.6(1)	14,1(2) 16.2(2)	50,2(4)	1,3
323	9,810(2) 9,821(2)	7,100(2)	591,7(1) 593 9(1)	21,0(1) 22.7(1)	$\frac{10,2(2)}{20,4(2)}$	65 8(3)	1,3
423	9,821(2) 9,830(2)	7,110(2) 7 114(2)	595,9(1)	22,7(1) 23.8(6)	20,4(2) 24 6(1)	72 2(2)	1,1 1.0
473	9,830(2) 9,844(2)	7,114(2) 7 124(2)	597 9(1)	23,8(0) 24.9(7)	24,0(1) 28.8(9)	72,2(2) 78.6(2)	0.9
523	9.860(3)	7,124(2) 7 140(3)	601 1(1)	24,9(7) 26.0(5)	33.0(7)	85 0(1)	0,9
573	9,800(2)	7,150(2)	603.2(1)	20,0(3) 27.1(4)	37.2(6)	91.3(1)	0.7
623	9,870(2)	7,163(2)	605,2(1)	27,1(1) 28.2(4)	$\frac{37,2(3)}{41,3(7)}$	97.6(1)	0.7
673	9,891(3)	7,180(3)	608.3(1)	29,2(6)	45,4(9)	103.9(2)	0.6
723	9,912(2)	7,197(2)	612.4(1)	30.3(8)	49.5(1)	110.1(2)	0.6
773	9,930(2)	7,210(2)	615,7(1)	31,4(1)	53,5(2)	116.3(3)	0.6
823	9,940(2)	7,233(3)	618,9(1)	32,4(1)	57,5(2)	122,4(4)	0,6
873	9,960(2)	7,260(3)	623,7(1)	33,5(2)	61,5(2)	128,5(4)	0,5
		/	Pb10(P0,25V0.75	O4)6Cl2	· · · · /		
298	10,227(1)	7,356(1)	666,3(1)	4,7(2)	23,4(2)	32,8(4)	0,2
373	10,223(1)	7,373(1)	667,3(1)	6,8(2)	24,0(2)	37,5(3)	0,3
473	10,234(1)	7,385(1)	669,8(1)	9,5(1)	24,7(1)	43,7(2)	0,4
573	10,249(1)	7,407(1)	673,8(1)	12,2(8)	25,5(6)	49,9(1)	0,5

							1
673	10,257(2)	7,428(1)	676,8(1)	14,9(7)	26,3(6)	56,1(1)	0,6
773	10,277(1)	7,445(1)	681,0(1)	17,6(1)	27,1(5)	62,3(2)	0,6
873	10,302(1)	7,462(2)	685,8(1)	20,3(2)	27,9(1)	68,4(3)	0,7
973	10,316(1)	7,488(1)	690,1(1)	22,9(2)	28,6(2)	74,5(4)	0,8
	1		Pb10(P0,50V0,50	$O_4)_6Cl_2$	1	1	1
298	10,116(1)	7,371(1)	653,2(1)	19,0(2)	17,5(1)	55,5(6)	1,1
373	10,136(1)	7,380(1)	656,6(1)	18,2(2)	19,2(1)	55,6(5)	0,9
473	10,158(1)	7,396(1)	660,9(1)	17,2(1)	21,4(8)	55,8(3)	0,8
573	10,172(2)	7,415(1)	664,4(1)	16,2(8)	23,6(5)	55,9(2)	0,7
673	10,182(1)	7,431(1)	667,2(1)	15,1(7)	25,8(4)	56,1(2)	0,6
773	10,1984(9)	7,4508(9)	671,1(1)	14,1(1)	28,0(7)	56,2(3)	0,5
873	10,211(1)	7,470(1)	674,5(1)	13,1(2)	30,1(1)	56,4(4)	0,4
973	10,230(1)	7,498(1)	679,6(1)	12,1(3)	32,3(1)	56,5(6)	0,4
			Pb10(P0,75V0,25	$O_4)_6Cl_2$			
298	10,004(1)	7,356(1)	637,6(1)	13,4(3)	10,8(2)	37,6(7)	1,2
373	10,025(1)	7,368(1)	641,3(1)	14,2(2)	13,8(2)	42,1(6)	1,0
473	10,042(1)	7,3747(9)	644,0(1)	15,2(2)	17,9(1)	48,2(4)	0,8
573	10,051(1)	7,395(1)	647,0(1)	16,2(9)	21,9(7)	54,2(2)	0,7
673	10,065(1)	7,408(1)	649,9(1)	17,2(9)	25,9(7)	60,2(2)	0,7
773	10,082(1)	7,4275(9)	653,8(1)	18,1(2)	29,8(1)	66,1(4)	0,6
873	10,102(1)	7,453(1)	658,7(1)	19,1(2)	33,7(2)	72,0(5)	0,6
973	10,128(1)	7,481(1)	664,6(1)	20,1(3)	37,6(2)	77,8(7)	0,5
	· · ·	• • • • •	Pb10(SiO4)2(PO ₄) ₄	• • • •	· · · ·	
298	9,78782(16)	7,31084(16)	606,555(23)	15,2(1)	16,0(1)	46,4(3)	1,0
373	9,799(1)	7,320(1)	608,7(1)	15,6(3)	17,4(2)	48,6(4)	0,9
473	9,815(1)	7,333(1)	611,8(1)	16,2(2)	19,2(4)	51,5(3)	0,8
573	9,831(1)	7,348(1)	615,0(1)	16,7(3)	21,0(2)	54,4(5)	0,8
673	9,848(1)	7,364(1)	618,5(1)	17,3(4)	22,8(5)	57,3(3)	0,8
773	9,865(2)	7,382(1)	622,1(2)	17,8(2)	24,6(5)	60,2(4)	0,7
873	9,883(2)	7,401(2)	625,9(2)	18,3(5)	26,3(3)	63,0(3)	0,7
			Pb ₁₀ (GeO ₄) ₂	(PO ₄) ₄	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
298	9,87697(12)	7,33136(11)	619,388(17)	14,3(1)	15,1(1)	43,8(4)	0,9
373	9,888(1)	7,340(1)	621,5(1)	14,7(2)	16,4(5)	45,9(5)	0,9
473	9,903(1)	7,353(1)	624,4(1)	15,3(3)	18,1(5)	48,6(3)	0,8
573	9,918(1)	7,367(1)	627,5(1)	15,8(4)	19,8(2)	51,4(5)	0,8
673	9,934(1)	7,382(1)	630,9(1)	16,3(2)	21,5(5)	54,1(4)	0,8
773	9,950(2)	7,398(2)	634,4(1)	16,8(3)	23,2(3)	56,8(3)	0,7
873	9,967(2)	7,416(2)	638,1(2)	17,3(4)	24,9(5)	59,5(5)	0,7
			Pb10(GeO4)4	(SO ₄) ₂			
298	10,03377(16)	7,41164(16)	646,209(18)	16,4(1)	16,3(1)	49,0(2)	1,0
373	10,041(1)	7,427(1)	648,5(1)	17,1(5)	17,8(3)	51,9(3)	1,0
473	10,060(1)	7,442(1)	652,2(1)	18,0(2)	19,8(5)	55,8(4)	0,9
573	10,083(1)	7,454(1)	656,2(1)	18,9(4)	21,9(2)	59,6(3)	0,9
673	10,099(2)	7,472(1)	659,9(2)	19,8(3)	23,9(5)	63,5(3)	0,8
773	10,120(2)	7,482(2)	663,5(2)	20,7(2)	25,9(2)	67,3(4)	0,8
873	10,142(2)	7,513(2)	669,2(2)	21,6(5)	27,9(2)	71.0(4)	0.8
_			Pb10(GeO4)4($\overline{\text{CrO}_4}_2$			
298	10,08606(16)	7,43423(11)	654,952(19)	17.3(1)	19.5(1)	54.1(2)	0.9
373	10.099(1)	7,445(1)	657.7(1)	17.8(3)	20.7(2)	56.3(3)	0.9
473	10.118(1)	7.462(1)	661.5(1)	18.4(3)	22.4(4)	59,1(5)	0.8
.,.	,(1)	.,	~~-,~(-)		,,		5,5

573	10,136(1)	7,479(1)	665,5(1)	19,0(2)	24,0(4)	61,9(5)	0,8
673	10,156(1)	7,497(1)	669,7(1)	19,6(4)	25,(2)	64,7(4)	0,8
773	10,176(1)	7,517(1)	674,2(1)	20,1(3)	27,2(4)	67,5(5)	0,7
873	10,197(2)	7,538(2)	678,8(2)	20,7(2)	28,8(3)	70,2(5)	0,7
			Pb10(PO4)6(F0,	25Cl _{0,75})2			
298	9,905(1)	7,381(1)	627,1(1)	13,6(8)	12,2(1)	39,5(1)	1,1
373	9,917(1)	7,387(1)	629,2(1)	14,1(8)	13,9(5)	42,0(1)	1,0
473	9,933(1)	7,396(1)	632,0(1)	14,6(5)	16,1(6)	45,4(7)	0,9
573	9,944(1)	7,411(1)	634,6(1)	15,2(3)	18,3(4)	48,7(4)	0,8
673	9,961(1)	7,425(1)	638,0(1)	15,8(4)	20,5(4)	52,1(4)	0,8
773	9,976(1)	7,443(1)	641,5(1)	16,4(7)	22,7(6)	55,4(6)	0,7
873	9,995(2)	7,460(1)	645,4(1)	16,9(7)	24,8(9)	58,7(9)	0,7
973	10,012(2)	7,477(1)	649,1(1)	17,5(1)	27,0(1)	62,0(1)	0,6
			$Pb_{10}(PO_4)_6(F_0,$	50Cl _{0,50})2			
298	9,880(1)	7,395(1)	625,1(1)	14,2(2)	10,6(1)	38,9(2)	1,3
373	9,890(1)	7,403(1)	627,1(1)	14,4(1)	12,5(1)	41,4(2)	1,2
473	9,902(1)	7,412(1)	629,4(1)	14,8(9)	15,1(7)	44,7(1)	1,0
573	9,9161(9)	7,426(1)	632,4(1)	15,2(6)	17,6(4)	48,0(8)	0,9
673	9,936(1)	7,439(1)	636,0(1)	15,6(5)	20,2(4)	51,3(7)	0,8
773	9,950(1)	7,454(1)	639,1(1)	16,0(8)	22,7(6)	54,6(1)	0,7
873	9,9693(9)	7,470(1)	643,0(1)	16,3(1)	25,2(9)	57,9(2)	0,6
973	9,979(1)	7,494(1)	646,3(1)	16,7(2)	27,7(1)	61,1(2)	0,6
	1	1	Pb10(PO4)6(F0,	75Cl0,25)2	1	1	
298	9,862(1)	7,408(1)	624,0(1)	13,9(9)	7,3(2)	35,0(2)	1,9
373	9,8756(9)	7,413(1)	626,1(1)	14,6(7)	10,0(1)	39,1(1)	1,5
473	9,8876(9)	7,424(1)	628,6(1)	15,5(5)	13,5(8)	44,4(9)	1,1
573	9,9056(9)	7,434(1)	631,7(1)	16,4(3)	17,0(5)	49,7(6)	1,0
673	9,9216(9)	7,444(1)	634,6(1)	17,3(3)	20,5(5)	55,0(6)	0,8
773	9,9376(9)	7,464(1)	638,4(1)	18,2(4)	23,9(8)	60,3(9)	0,8
873	9,9564(9)	7,485(1)	642,6(1)	19,1(6)	27,4(1)	65,5(1)	0,7
973	9,9776(9)	7,504(1)	647,0(1)	20,0(9)	30,8(2)	70,7(2)	0,7

тапла		mod annadaman		winnight not 10	m) cmh viaint	w11, wo w22,	uc uss, hal h	07 hcs 0)			
T, K	a, Å	<i>b</i> , Å	c, Å	V, \AA^3	$\alpha_a, \mathrm{K}^{\text{-1}} \cdot 10^6$	$\alpha_b, \mathrm{K}^{\text{-1}} \cdot 10^6$	$\alpha_c, \mathrm{K}^{-1} \cdot 10^6$	$\alpha_{V}, \mathrm{K}^{-1} \cdot 10^{6}$	$\alpha_a \mid \alpha_b$	α_a / α_c	α_b / α_c
Pb ₈ Bi ₂ ((PO4)6O2 (cobc	гвенный структ	турный тип)								
298	13,2927(12)	10,28662(89)	9,20851(78)	1259,144(1)	17,2(1)	24,6(1)	20,2(8)	61,9(3)	0,7	6'0	1,2
373	13,337(2)	10,332(1)	9,236(1)	1272,7(1)							
473	13,360(2)	10,352(2)	9,252(1)	1279,6(1)							
573	13,393(2)	10,378(1)	9,268(1)	1288,2(1)							
673	13,386(2)	10,405(1)	9,292(1)	1294,2(1)							
773	13,399(2)	10,428(1)	9,309(1)	1300,7(1)							
873	13,429(2)	10,450(1)	9,327(1)	1308,9(1)							
973	13,464(2)	10,461(1)	9,3360(9)	1314,9(1)							
1073	13,479(2)	10,497(3)	9,357(1)	1323,9							
β-Na ₆ C	'a4(SO4)6F2 (Tm	= 1059 K) (cTpy	ктурный тип а	патита)							
923	13,551(2)	10,445(2)	8,924(2)	1263,1(1)	42,8(2)	47,9(2)	6,7(3)	97,4(4)	0,9	6,4	7,1
973	13,580(4)	10,470(3)	8,927(3)	1269,3(2)							

Таблица 3. Тепловое расширение ромбических модификаций изученных фаз ($\alpha_a = \alpha_1$), $\alpha_b = \alpha_2$, $\alpha_c = \alpha_3$, $\mu_{a1} = \mu_{a2} = 0$)

Таблиц	а 4. Тепловое р	засширение мо	ноклинных м	юдификаций и	азученных соед	цинений со	структуро	й апатита								
T, K	a, Å	<i>b</i> , Å	c,Å	γ, °	V,Å ³	$lpha_a, \mathrm{K}^{-1}$ $\cdot 10^6$	$a_b, \mathrm{K}^{ extsf{-1}} \cdot 10^6$	$lpha_{ m c},{ m K}^{-1}$ $\cdot 10^6$	$rac{lpha_{\gamma}~{ m K}^{-1}}{\cdot 10^6}$	$rac{lpha_{ u}, \mathbf{K}^{-1}}{\cdot 10^6}$	a_{11}, K^{-1} $\cdot 10^{6}$	a_{22}, \mathbf{K}^{-1} $\cdot 10^{6}$	$a_{33}, K^{-1} - 10^6$	µa1	µ _{b2}	μα
β-Sr₁₀(C	rO4)6Cl2															
773	10,260(5)	20,51(1)	7,445(3)	119,70(4)	1360,9(2)	35,0(1)	32,2(3)	-18,1(6)	8,9(2)	38,8(3)	17,5(2)	39,3(4)	-18,1(2)	64,4	34,7	0
873	10,276(1)	20,562(3)	7,444(1)	119,76(3)	1365,4(2)	33,7(8)	25,8(2)	-5,3(6)	8,0(1)	44,8(2)	14,4(6)	35,6(2)	-5,3(2)	72,6	42,8	0
973	10,318(3)	20,607(5)	7,437(3)	119,87(2)	1371,2(2)	32,2(3)	19,5(8)	7,5(2)	7,0(6)	50,9(9)	32,9(6)	10,5(2)	7,5(1)	9,5	39,4	0
1073	10,347(2)	20,647(4)	7,451(2)	119,96(2)	1379,1(2)	30,8(6)	13,2(1)	20,3(3)	6,0(8)	57,0(2)	30,8(9)	5,9(2)	20,3(6)	2,8	32,8	0
1173	10,371(3)	20,663(3)	7,474(1)	120,01(2)	1386,9(2)	29,0(1)	6,9(2)	33,0(7)	5,0(2)	63,1(3)	29,3(1)	0,7(3)	33,0(2)	2,4	27,6	0
β-Pb ₁₀ (F	O4)6F2															
1123	10,029(2)	20,000(3)	7,578(2)	120,48(2)	1309,9(2)	79,8	39,0	87,1	33,2	164,8	-8,1	85,7	87,1	75,4	44,9	0
1173	10,069(2)	20,039(4)	7,611(2)	120,68(2)	1320,7(3)											
β-Pb ₁₀ (F	04)6Cl2															
1123	10,105(2)	20,151(3)	7,516(2)	119,96(2)	1325,9(3)	11,9	24,8	50,6	3,5	87,2	10,9	25,8	50,6	15,0	15,0	0
1173	10,111(2)	20,176(2)	7,535(2)	119,96(1)	1331,7(4)											
β-Pb ₁₀ (V	7 O 4)6Cl2															
973	10,415(7)	20,79(1)	7,507(3)	120,08(4)	1406,6(5)	52,8	67,3	83,9	15,0	185,9	31,0	71,0	83,9	47,6	17,5	0
1073	10,47(1)	20,93(2)	7,57(4)	120,26(7)	1432,8(6)											

	пат
;	оиа
	ĕ
	Ē
	5
	E
	õ
,	z
	HН
	E
	Ξ
	õ
	5
	Ř
	₽
	E
	ž
	Z
;	I
	aH
	Ĕ
-	0
	Ē
	ž
	ň
	峊
	HH
	5
	ē
	õ
	≥ ∩
	ž
	õ
	Ξ
	5
	pa
	Se
	ñ
	Ĕ
c	ē
	-
Ĩ	27 77
	Ï
	-

T, K	a, Å	b, Å	c, Å	۲, °	V,Å ³	$lpha_a, {f K}^{-1} \ \cdot 10^6$	a_b, \mathbf{K}^{-1} $\cdot 10^6$	$lpha_{cs}\mathrm{K}^{-1}$ $\cdot 10^{6}$	$m{lpha}_{\gamma}, \mathbf{K}^{-1} \ \cdot 10^{6}$	a_{V}, \mathbf{K}^{-1} $\cdot 10^{6}$	$lpha_{11}, \mathrm{K}^{-1}$ $\cdot 10^{6}$	a_{22}, K^{-1} $\cdot 10^{6}$	a_{33}, K^{-1} $\cdot 10^{6}$	µa1	µ _{b2}	μα
β- Na ₆ C	d4(SO4)6Cl2 ($T_{m} = 875 \text{ K}$)														
523	9,602(3)	19,597(5)	6,832(3)	119,62(2)	1117,6(3)	42,8(3)	49,3(4)	-8,0(1)	7,1(3)	76,0(1)	32,5(7)	51,0(1)	-8,1(2)	47,9	18,3	0
573	9,622(2)	19,640(6)	6,830(2)	119,68(2)	1121,4(3)	38,6(2)	39,4(2)	10,8(7)	8,1(2)	79,2(9)	24,5(3)	43,9(54)	10,8(1)	58,4	28,7	0
623	9,640(2)	19,670(7)	6,840(2)	119,70(2)	1126,6(4)	34,4(1)	29,6(1)	29,6(4)	9,0(1)	82,8(5)	15,54(9)	37,8(2)	29,6(2)	67,0	37,3	0
673	9,653(3)	19,700(2)	6,853(2)	119,80(3)	1130,9(5)	30,2(1)	19,8(2)	48,4(4)	9,9(1)	86,4(5)	5,7(3)	32,4(2)	48,4(2)	73,2	43,4	0
723	9,672(6)	19,712(2)	6,862(4)	119,84(7)	1134,8(5)	26,0(2)	10,0(3)	67,0(7)	10,9(2)	89,9(9)	27,5(2)	-4,5(4)	67,0(6)	12,5	42,4	0
773	9,680(5)	19,73(1)	6,900(3)	119,90(4)	1145,8(5)	21,8(3)	0,2(4)	85,0(1)	11,8(3)	93,0(1)	22,8(3)	-15,0(2)	85,0(1)	9,5	39,4	0

Приложение 4

Таблица 1. Экспериментальные значения изобарной теплоёмкости Pb₁₀(VO₄)₆Cl₂

	C°p,		C°p,		C°p,		C°p,
Т, К	Дж·К ⁻¹	Т, К	Дж·К ⁻¹	Т, К	Дж·К ⁻¹	Т, К	Дж·К ⁻¹
	•моль ⁻¹		•моль ⁻¹		•моль ⁻¹		•моль ⁻¹
Сер	ия 1	40,78	259,2	135,38	621,2	252,90	817,0
6,6	7,74	43,26	275,2	138,06	626,8	255,47	820,2
7,16	9,90	45,75	291,2	140,74	633,2	258,03	823,0
7,43	11,22	48,23	304,6	143,43	639,0	260,57	826,2
7,7	12,46	50,72	319,2	146,11	644,4	263,11	830,0
8,03	14,24	52,77	331,2	148,79	650,8	265,64	832,4
8,06	14,52	54,71	342,0	151,46	656,4	268,15	835,6
8,24	15,38	56,77	352,8	154,14	662,6	270,66	838,6
8,62	17,36	59,26	365,6	156,82	668,4	273,15	840,6
8,78	18,78	61,61	377,0	159,50	673,0	275,62	843,2
9,0	19,62	63,70	386,4	162,17	677,8	278,08	846,6
9,21	20,78	66,18	397,8	164,92	684,8	280,52	848,6
9,57	22,74	68,28	408,2	167,59	689,0	282,84	851,6
9,76	23,88	70,76	419,4	170,26	694,2	284,80	853,4
10,39	28,06	73,30	431,6	172,93	698,2	287,62	856,0
10,79	30,82	75,71	441,0	175,60	704,0	289,98	858,4
11,27	34,00	78,18	452,2	178,27	708,8	292,32	861,2
11,54	35,84	80,52	460,0	180,93	713,0	294,62	863,6
11,92	38,56	83,00	468,8	183,59	718,0	296,91	866,0
12,63	44,00	84,94	476,0	186,24	721,8	299,16	868,0
13,56	51,22	87,20	483,4	188,90	727,6	302,20	871,2
14,60	59,88	89,73	491,2	191,55	731,0	304,71	874,8
15,38	66,70	Сер	ия 2	194,20	735,2	308,19	878,4
15,53	67,88	78,50	452,6	196,85	739,6	311,02	883,2
16,08	72,54	81,85	464,2	200,04	745,0	313,80	886,2
16,51	76,04	84,20	472,6	203,08	750,2	316,53	889,0
17,06	80,62	87,10	482,6	205,74	753,2	319,22	892,2
17,30	82,54	89,73	493,0	208,39	757,8	321,86	895,4
17,89	87,34	92,37	500,8	211,03	760,6	324,46	898,6
18,06	88,72	95,03	510,6	213,68	765,2	327,00	901,4
18,86	95,00	97,80	519,2	216,32	768,2	329,50	904,6
19,00	96,18	100,37	526,4	218,96	771,8	331,96	907,2
19,84	102,86	102,50	532,8	221,59	775,8	334,36	911,6
19,97	103,84	105,10	540,2	224,22	778,8	336,71	913,6
20,60	108,68	108,30	549,2	226,85	782,8	339,30	917,4
21,70	116,58	111,12	557,0	229,48	786,0	341,26	919,6
24,13	136,40	113,81	564,0	232,10	790,8	343,46	921,2
26,58	155,84	116,49	571,4	234,72	793,6	344,66	923,4
27,83	165,64	119,18	579,4	237,33	796,6	346,78	924,8
29,04	175,78	121,95	586,8	239,94	800,0	349,42	927,4
30,87	190,02	124,64	594,2	242,56	804,2	351,81	929,4
33,33	208,6	127,33	601,0	245,16	807,4		
35,81	226,8	130,01	607,8	247,75	809,8		
38,29	243,6	132,69	614,6	250,33	814,0		

	C ^o n,		C ^o n,		C ^o n,		C ^o n,
T, K	Дж•К ⁻¹	T, K	Дж·К ⁻¹	T, K	Дж·К ⁻¹	T, K	Дж·К ⁻¹
,	•моль ⁻¹	,	•моль ⁻¹	,	•моль ⁻¹	,	•моль ⁻¹
Сер	ия 1	39,22	173,36	139,83	620,8	165,60	682,0
6,03	17,64	41,62	189,72	142,40	627,0	168,39	688,6
6,17	17,52	44,03	206,6	144,98	634,2	171,19	693,0
6,40	17,60	46,47	223,2	147,56	640,6	173,98	699,2
6,63	17,52	48,92	240,6	150,14	646,4	176,76	704,4
6,85	17,52	51,38	257,2	152,71	652,2	179,45	709,8
7,07	17,54	53,85	274,2	154,67	657,0	182,21	716,4
7,29	17,50	56,34	290,2	156,89	662,6	184,97	722,4
7,52	17,50	58,83	306,0	159,96	669,4	187,72	727,0
7,73	17,54	59,39	308,8	162,54	674,8	190,46	732,0
7,95	17,64	62,22	324,4	165,11	680,0	193,19	737,0
8,17	17,58	64,74	337,8	167,69	685,4	195,91	740,8
8,38	17,72	67,27	350,8	170,27	690,4	198,62	744,8
8,59	17,82	69,80	364,0	172,84	695,4	201,32	749,8
8,81	17,90	72,32	376,6	175,42	700,2	204,01	755,4
9,02	17,94	74,84	388,8	177,99	705,8	206,70	759,8
9,23	18,10	77,36	401,2	Сер	ия 3	209,40	764,0
9,43	18,36	79,82	412,4	87,57	445,2	212,08	768,4
9,63	18,50	81,91	421,4	90,55	458,4	214,75	772,6
9,84	18,60	Сер	ия 2	93,51	470,4	217,42	775,8
10,05	18,82	82,08	422,4	96,46	482,4	220,08	779,6
10,46	19,44	83,22	427,6	99,41	494,2	222,60	783,8
11,09	20,38	85,03	435,8	102,35	505,6	225,24	787,0
11,73	21,66	86,17	440,4	105,29	516,0	227,89	791,0
12,37	22,92	88,69	450,8	108,22	526,6	230,54	797,0
13,02	24,40	91,23	460,8	111,15	536,2	233,19	799,8
13,67	25,66	93,76	471,4	114,07	545,8	235,82	805,0
14,33	27,18	96,29	481,6	116,98	555,8	238,46	809,0
14,99	29,22	98,83	491,2	119,89	564,8	241,09	811,6
15,67	31,06	101,37	500,2	122,8	573,6	243,72	815,0
16,34	33,08	103,92	509,4	125,69	582,2	246,32	817,6
17,02	35,82	106,46	518,4	128,59	590,6	Cep	ия 4
17,71	38,62	109,02	527,4	131,47	598,8	243,03	815,0
18,39	41,68	111,57	536,0,	134,32	606,6	245,84	818,8
19,10	44,68	114,13	544,8	137,20	614,6	248,66	822,8
19,80	47,82	116,69	5530	140,08	621,6	251,47	827,8
21,31	56,34	119,25	560,6	142,94	629,4	254,28	832,4
23,31	67,72	121,82	568,8	145,79	637,4	257,09	836,4
25,46	80,28	124,39	576,8	148,64	644,0	259,89	840,4
27,66	94,24	126,96	584,6	151,48	651,0	262,69	842,6
29,90	109,44	129,53	591,6	154,32	657,2	265,43	846,8
32,18	125,30	132,10	599,4	157,14	664,4	268,21	850,2
34,49	141,12	134,68	606,8	159,97	670,4	270,99	853,8
36,84	157,20	137,25	614,2	162,79	675,8	273,76	857.0

Таблица 2. Экспериментальные значения изобарной теплоёмкости Ba₁₀(MnO₄)₆Cl₂

T, K	С° _р , Дж∙К ⁻¹ ∙моль ⁻¹	T, K	С° _р , Дж∙К ⁻¹ ∙моль ⁻¹	T, K	С° _р , Дж∙К ⁻¹ ∙моль ⁻¹	T, K	С° _р , Дж∙К ⁻¹ ∙моль ⁻¹
276,52	860,6	284,76	871,2	292,95	880,2	301,06	889,6
279,27	863,2	287,50	873,6	295,65	883,6		
282,02	866,8	290,23	877,8	298,36	886,6		

Таблица 3. Экспериментальные значения изобарной теплоёмкости

Таблица 4. Экспериментальные значения изобарной теплоёмкости Sr₂Pr₈(SiO₄)₆O₂

	C ^o n,		C ^o n.		C ^o n.		C ^o n.
Т. К	Лж•К ⁻¹	Т. К	Лж•К ⁻¹	Т. К	Лж·К ⁻¹	Т. К	Лж·К ⁻¹
,	·моль ⁻¹	,	•моль-1	,	•моль-1	,	•моль ⁻¹
Cep	ия 1	16,26	33,14	5,38	11,052	17,06	34,66
5,42	11,136	16,95	34,38	5,61	11,648	17,74	35,88
5,58	11,668	17,63	35,70	5,84	12,346	18,43	37,62
5,80	12,406	18,31	37,36	6,06	13,004	19,12	39,02
6,03	13,068	19,00	39,04	6,27	13,828	19,81	40,82
6,24	13,694	19,70	40,58	6,49	14,376	21,17	44,54
6,44	14,286	21,06	44,24	6,70	14,934	23,23	50,70
6,65	14,936	23,13	50,36	6,91	15,496	25,36	57,56
6,85	15,468	25,26	57,32	7,11	16,140	27,52	65,54
7,05	16,002	27,42	65,06	7,32	16,608	29,71	74,34
7,26	16,546	29,61	74,00	7,54	17,238	31,93	84,04
7,46	17,074	31,83	83,50	7,75	17,804	34,19	93,92
7,67	17,610	34,09	93,24	7,95	18,340	36,49	103,92
7,87	18,312	36,38	103,24	8,16	18,904	38,81	114,30
8,08	18,734	38,69	113,62	8,37	19,554	41,15	125,08
8,28	19,486	41,03	124,56	8,58	20,00	43,52	136,18
8,49	19,866	43,40	135,54	8,78	20,62	45,91	147,54
8,69	20,38	45,79	146,86	8,99	21,18	48,32	159,26
8,90	20,94	48,19	158,72	9,20	21,78	50,74	171,18
9,11	21,52	50,61	170,46	9,41	22,20	53,18	183,08
9,31	21,96	53,05	182,32	9,62	22,56	55,63	194,6
9,52	22,48	55,50	193,84	9,82	22,96	58,09	206,8
9,72	22,88	57,96	206,0	10,03	23,52	60,57	218,4
9,93	23,32	60,43	217,8	10,44	24,48	63,05	230,0
10,34	24,20	62,91	229,2	11,07	25,76	65,55	242,0
10,97	25,58	65,41	241,0	11,71	27,10	68,05	253,8
11,61	26,86	67,91	252,8	12,36	28,16	70,56	265,4
12,25	28,16	Cep	ия 2	13,01	29,06	73,06	276,4
12,91	29,04	4,77	8,592	13,68	29,36	75,55	287,8
13,58	29,38	4,86	8,874	14,36	30,08	78,05	298,2
14,25	30,04	4,93	9,314	15,03	31,18	80,55	309,6
14,92	31,02	5,01	9,588	15,70	32,24	83,07	320,4
15,60	32,10	5,16	10,378	16,38	33,52	85,59	330,6

Ва₁₀(MnO₄)₆Cl₂ (продолжение)

	C°_{p} ,		C°_{p} ,		C ^o p,		C°p,
Т, К	Дж∙К ⁻¹						
	•моль ⁻¹		•моль ⁻¹		•моль ⁻¹		•моль ⁻¹
88,11	341,0	181,25	638,6	262,79	795,4	249,70	775,8
90,64	351,8	184,74	647,0	266,40	800,8	252,46	778,2
93,18	361,8	188,23	654,8	270,02	806,8	255,20	784,2
95,72	371,8	191,73	662,2	273,65	812,4	257,94	788,6
98,26	381,6	195,22	670,4	277,27	818,6	260,68	791,6
Сер	ия 3	198,75	678,2	280,89	825,0	263,43	796,8
88,32	342,2	202,25	685,8	284,50	830,4	266,33	803,4
91,69	355,4	205,76	693,2	288,11	835,6	269,09	805,8
95,06	369,4	209,27	699,4	291,71	842,4	271,86	811,0
98,45	382,4	212,78	707,0	295,29	848,0	274,64	816,6
101,84	395,2	216,30	713,4	298,86	853,0	277,41	820,2
105,23	407,8	219,83	720,4	303,03	860,8	280,19	825,6
108,64	420,2	221,10	723,2	307,64	866,6	282,97	829,8
112,05	433,0	223,36	726,6	312,20	873,6	285,76	833,6
115,47	444,8	224,30	729,8	316,71	881,2	288,54	839,0
118,89	456,8	226,84	733,8	321,18	888,2	291,32	843,6
122,32	468,8	226,90	734,0	325,61	895,4	294,10	847,4
125,75	480,2	229,38	738,8	329,98	902,2	296,87	851,0
129,19	491,4	230,44	741,0	334,32	907,6	299,63	856,0
132,64	503,0	231,91	742,8	338,64	915,0	302,94	860,8
136,09	514,0	233,99	746,6	342,92	921,2	306,52	865,2
139,54	525,0	234,44	749,2	347,15	928,4	310,07	872,2
143,02	536,2	236,98	753,0	Сер	ия 4	313,61	877,8
146,49	546,4	237,56	753,2	222,09	723,8	317,12	882,8
149,95	556,2	239,51	757,0	225,40	730,4	320,63	888,2
153,42	566,0	241,13	759,6	228,08	735,2	324,11	893,4
156,89	576,0	242,04	761,8	230,76	742,2	327,57	897,4
160,36	585,6	244,56	766,2	233,45	746,0	331,01	904,2
163,83	594,8	244,70	766,4	236,15	750,6	334,43	907,0
167,31	603,8	248,28	771,6	238,85	755,4	337,85	912,8
170,79	613,0	251,87	777,6	241,55	760,8	341,24	917,8
174,28	621,6	255,57	784,8	244,27	764,4	344,60	924,2
177,76	630,2	259,18	789,6	246,98	768,2		· · ·

Таблица 5. Экспериментальные значения изобарной теплоёмкости Sr₂Pr₈(SiO₄)₆O₂ (продолжение)

Таблица 6. Экспериментальные значения изобарной теплоёмкости Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂

Т, К	С° _р , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	Т, К	С° _р , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	Т, К	С° _р , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	Т, К	С° _р , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
Серия 1		6,8	0,549	7,2	0,459	7,5	0,427
6,4	0,897	6,9	0,519	7,3	0,435	7,7	0,428
6,7	0,607	7,0	0,478	7,4	0,427	7,8	0,433

	C° _p ,		C° _p ,		C ^o _p ,		C°p,
T, K	Дж·К ⁻¹	T, K	Дж·К ⁻¹	T, K	Дж·К ⁻¹	T, K	Дж·К ⁻¹
, ,	•моль ⁻¹		•моль ⁻¹	, ,	•моль ⁻¹	,	•моль ⁻¹
7,9	0,453	18,7	13,72	60,3	172,8	141,5	457,0
8,1	0,491	19,0	14,29	61,3	177,4	144,5	465,1
8,2	0,539	19,3	14,92	62,4	182,2	147,4	474,0
8,4	0,593	19,6	15,58	63,4	186,8	150,4	481,9
8,6	0,635	19,9	16,36	64,4	191,9	153,4	489,6
8,7	0,675	20,5	17,82	65,4	196,9	156,3	496,9
8,9	0,746	21,3	19,69	66,4	201,6	159,3	504,8
9,0	0,802	22,2	22,02	67,4	206,1	162,2	512,0
9,2	0,904	23,4	25,30	68,4	210,3	165,2	518,8
9,4	0,996	24,3	27,84	69,5	214,9	168,2	525,7
9,6	1,105	25,2	30,71	71,0	221,2	171,1	532,1
9,8	1,215	26,1	33,73	73,0	229,9	141,5	457,0
9,9	1,332	27,0	36,46	75,0	238,6	144,5	465,1
10,2	1,497	27,9	39,32	77,1	245,6	147,4	474,0
10,4	1,662	28,9	42,37	79,1	253,9	150,4	481,9
10,7	1,833	29,8	45,59	81,1	262,1	153,4	489,6
10,9	2,031	30,7	48,66	83,1	270,2	156,3	496,9
11,2	2,224	31,7	52,08	85,1	278,6	159,3	504,8
11,4	2,470	32,6	55,72	Сер	ия 2	162,2	512,0
11,7	2,723	33,6	59,22	78,5	251,4	165,2	518,8
12,0	3,019	34,5	63,15	80,9	260,7	168,2	525,7
12,2	3,232	35,5	66,53	82,9	269,3	171,1	532,1
12,5	3,543	36,5	70,32	84,9	278,0	174,1	538,8
12,8	3,811	37,5	74,13	86,9	285,9	177,1	545,1
13,1	4,174	38,4	77,78	88,9	293,3	180,0	551,6
13,3	4,484	39,4	81,32	90,9	299,4	183,0	559,6
13,6	4,823	40,4	84,99	92,9	306,8	186,0	565,0
13,9	5,179	41,4	88,68	94,9	314,1	188,9	571,5
14,2	5,542	42,4	93,54	96,8	320,8	191,9	577,1
14,4	5,885	43,3	96,68	98,8	326,3	194,9	581,9
14,7	6,243	46,0	108,0	100,7	333,0	197,9	588,1
15,0	6,668	47,1	114,0	103,2	341,2	200,8	593,4
15,3	7,146	48,2	118,3	106,1	349,9	203,8	598,9
15,6	7,647	49,2	122,4	109,1	359,4	207,3	606,3
15,9	8,124	50,2	127,2	112,0	368,9	211,2	613,8
10,1	8,393	51,2	131,5	114,9	3/8,8	213,2	621,2
16,4	9,086	52,2	135,9	11/,9	387,7	219,2	629,7
10,/	9,604	54.2	141,4	120,8	<u> </u>	223,1	636,2
17.0	10,08	55.2	145,9	123,8	405,9	221.0	640.2
17.5	10,33	56 D	130,3	120,/	414,/	231,0	657.2
17.0	11,10	57.2	155,1	129,/	423,3	233,1	662.0
1/,9	11,/3	<i>31,3</i> 59.2	162.2	132,0	432,1	239,1	671.5
10,2	12,43	50,5 50,3	105,2	133,0	440,7	243,1	678.6
10,4	15,07	57,5	100,5	1,0,0	0,0דד	∠¬/,∠	0/0,0

Таблица 7. Экспериментальные значения изобарной теплоёмкости Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂
	C°p,		C°p,		C°p,		C°p,
Т, К	Дж·К ⁻¹	Т, К	Дж•К ⁻¹	Т, К	Дж∙К ⁻¹	Т, К	Дж·К ⁻¹
	·МОЛЬ ⁻¹		·МОЛЬ ⁻¹		·МОЛЬ ⁻¹		·МОЛЬ ⁻¹
251,2	685,1	279,7	727,4	303,77	445,8	322,06	454,8
255,2	691,7	283,7	733,1	306,47	447,8	326,50	457,3
259,3	697,6	287,8	738,2	309,08	449,5	330,92	459,4
263,3	703,4	291,9	743,7	311,78	450,3	335,35	460,7
267,4	709,6	296,1	747,8	314,48	451,6	339,75	462,5
271,5	716,0	300,2	752,9	315,20	451,7	344,15	464,6
275,6	722,6	305,0	761,2	317,92	453,3	348,21	466,1

Таблица 8. Экспериментальные значения изобарной теплоёмкости Ca₈Bi₂(PO₄)₆O₂ (продолжение)

Таблица 9. Экспериментальные значения изобарной теплоёмкости

 $Na_6Pb_4(VO_4)_6Cl_2$

	C°p,		C°p,		C ^o p,		C°p,
Т, К	Дж∙К ⁻¹	Т, К	Дж∙К ⁻¹	Т, К	Дж∙К ⁻¹	Т, К	Дж∙К ⁻¹
	•моль ⁻¹		•моль ⁻¹		•моль ⁻¹		•моль ⁻¹
Сер	оия 1	17,12	37,72	58,50	299,4	113,58	506,0
5,98	1,7288	17,81	41,20	60,16	307,6	116,31	511,6
6,21	1,950	18,50	44,72	61,83	316,8	116,78	513,4
6,48	2,136	19,20	48,68	63,50	325,2	116,87	512,6
6,74	2,360	19,91	52,58	65,17	333,6	119,87	520,2
7,01	2,636	20,96	59,04	66,85	341,8	120,35	521,4
7,28	2,914	22,35	66,88	68,53	349,6	120,46	521,8
7,54	3,286	23,76	75,54	70,21	357,4	123,44	528,8
7,81	3,682	25,20	84,52	72,30	367,4	124,03	530,4
8,09	4,164	26,66	93,84	74,82	378,4	127,01	536,6
8,36	4,754	28,14	103,76	77,34	388,4	127,61	537,0
8,63	5,310	29,64	114,10	79,88	399,4	130,59	543,4
8,9	6,058	31,15	124,58	81,26	404,6	131,19	545,6
9,18	6,718	32,68	135,02	84,96	419,2	134,18	552,6
9,47	7,356	34,22	145,56	87,51	428,0	134,77	553,0
9,76	8,062	35,78	156,00	90,06	437,0	137,82	559,6
10,04	8,752	37,34	166,68	Сер	ия 2	138,36	560,4
10,42	9,766	38,92	177,48	82,41	409,2	141,43	567,4
10,8	11,152	40,51	188,00	84,40	416,6	145,03	574,0
11,00	11,712	42,12	198,76	87,94	428,8	148,65	581,2
11,34	12,838	43,72	209,2	89,83	435,6	150,49	584,4
11,95	14,966	45,34	220,0	92,99	445,8	152,27	588,0
12,56	17,448	46,97	230,4	95,02	453,8	153,76	591,4
13,19	19,930	48,60	241,0	96,55	458,6	155,89	595,0
13,82	22,38	50,23	251,4	98,56	464,8	157,39	597,6
14,47	25,04	51,88	261,2	102,10	474,2	159,53	600,8
15,12	27,90	53,52	271,0	105,64	485,0	161,02	602,8
15,78	30,96	55,18	280,4	109,20	494,0	163,17	606,6
16,44	34,38	56,84	289,8	112,75	503,0	164,67	609,8

тк	С°р, Лж.К ⁻¹	тк	С°р, Лж.К ⁻¹	тк	С ^о р, Лж.К ⁻¹	ТК	С°р, Лж.К ⁻¹
1, K	дж∙к ∙моль ⁻¹	1, 1	дж∙к ∙моль ⁻¹	1, 1	дж∙к ∙моль ⁻¹	1, 1	- дж∙к •моль ⁻¹
166,82	613,2	222,61	700,8	268,70	763,2	304,79	811,6
168,33	617,0	224,17	704,2	268,93	763,0	304,89	812,8
170,48	619,8	226,33	706,6	270,89	768,0	306,86	814,2
171,99	623,0	227,90	708,6	272,28	768,2	308,32	816,8
174,14	626,8	230,05	711,4	272,36	767,8	308,41	816,6
175,67	629,6	231,62	713,6	274,55	771,6	310,38	818,2
177,81	632,8	233,77	716,6	275,97	772,8	311,84	820,2
179,34	634,0	235,33	719,6	276,01	773,2	311,91	821,2
181,49	637,4	237,51	721,8	278,19	776,6	313,90	823,8
183,02	641,2	239,05	724,0	279,64	777,2	315,33	824,6
185,17	643,8	241,23	727,8	279,65	776,8	315,39	826,6
186,71	647,2	242,76	728,6	281,82	781,2	317,38	827,8
188,87	649,4	244,93	732,4	283,28	783,6	318,80	829,6
190,42	653,4	246,46	732,4	283,30	783,4	318,83	829,8
192,57	657,2	248,64	736,6	285,44	785,4	320,80	832,8
194,13	657,4	249,92	737,6	286,89	789,2	322,25	834,6
196,45	662,0	250,16	737,4	286,95	788,8	322,26	835,2
197,85	663,8	252,33	740,6	289,04	791,2	324,26	837,4
200,19	667,4	253,25	742,2	290,50	792,0	325,63	840,2
201,59	669,4	253,86	743,8	290,58	793,0	325,66	839,0
203,94	673,2	256,19	747,8	292,64	794,8	329,02	843,4
205,33	675,6	256,94	747,4	294,09	796,4	329,06	842,6
207,68	679,4	257,54	749,0	294,19	798,8	329,83	843,6
209,24	681,8	259,88	752,2	296,21	800,6	332,39	847,8
211,41	684,6	260,61	753,2	297,67	802,0	332,43	846,6
212,98	687,4	261,22	753,6	297,78	803,0	332,82	847,8
215,45	689,8	263,56	756,8	299,78	805,2	335,73	851,2
216,71	692,6	264,28	757,8	301,24	807,0	335,78	850,4
218,88	695,4	264,90	758,6	301,30	807,2	336,16	852,6
220,44	698,8	267,23	762,0	303,33	811,2		

Таблица 10. Экспериментальные значения изобарной теплоёмкости

	Pb10(VO4)6Cl2				
T, K	20-90	78-250	230-350		
порядок полинома	1	2	2		
А	4,51689	357804000	12281,86		
В	1,29707	-697301982	-6584,230		
С	-0,374997	607401959	1443,067		
D	-1,06709	-296505511	-157,5119		
Е	0,133120	902044477	8,672530		
F	$11,1009 \cdot 10^{1}$	-177047227	-0,2017860		
G	$-13,8294 \cdot 10^{1}$	22,462370	0,0006536646		
Н	$-30,7830 \cdot 10^{1}$	-1,7421393			
Ι	88,2812·10 ¹	0,071682760			
J	$-82,0140\cdot10^{1}$	-0,00082654920			
K	$32,4707 \cdot 10^{1}$	-0,000023586376			
L	-4,28440				
	Ba ₁₀ (MnO ₄) ₆ Cl ₂				
Т, К	6-19	18-86	82-344		
порядок полинома	2	2	1		
А	-12,6456193	4,00727071	195,343327		
В	-142,889524	1,85545942	-271,017200		
С	-515,274135	-0,419476809	264,752243		
D	-955,887905	-0,906605509	-108,219789		
Е	-954,822004	0,138225286	26,2835696		
F	-416,595334	6,35239420	-4,08233139		
G	86,7517301	-5,19967873	0,409183900		
Н	182,620199	-13,4926345	$-2,55837036 \cdot 10^{-2}$		
Ι	76,8003153	2,11775087	9,06268850.10-4		
J	11,2434287	-8,16387171	$-1,38727328 \cdot 10^{-5}$		
		Sr ₂ Pr ₈ (SiO ₄) ₆ O ₂			
Т, К	4,7-12,9	12,9-50,0	41-347		
порядок полинома	2	2	1		
А	-252,616814	3,63160394	31,8276890		
В	-1438,17067	1,65394631	108,049405		
С	-3297,29455	0,133759139	-66,2905049		
D	-3757,58373	-1,18040844	28,4614854		
E	-1763,05082	-1,16643008	426,616990		
F	626,339049	3,01472487	-841,268321		
G	1311,32233	8,90739114	739,994187		
Н	741,618089	-0,560961375	-345,293516		
Ι	197,481245	-16,7694814	82,7469201		
J	21,0861194	-11,2527615	-8,00570730		

Таблица 11. Коэффициенты подгоночных полиномов при обработке данных по

теплоёмкости

	Ca8Bi2(PO4)6O2					
T, K	6-15	16-79		80-305		
А	-1480,55	-1480,55 1102,77		17691,8		
В	31591,9	-50801	4	-1094270000		
С	-15398,4	96493,	2	39205000		
D	3463,98	-4536,8	1	-161170		
Е	71,5527	-17045	1	-506927		
F	-2,45404	0,25173	9	0,109905		
G	0,0387734	-0,001172	228	-0,000100432		
		Na6Pb4(SO4)6Cl2				
T, K	6-60			45-336		
A / K	4,06477485 / 92,6	5753505		4,29917923		
B / L	1,78601238 / -135	5,868417	-0,857332569			
C / M	-0,526807973 / -1.	59,700399		11,2194566		
D / N	-1,37586851 / 14,	0713793	-28,2405614			
E / O	0,713944511 / 89,	5624506	40,5380812			
F / P	13,4002828 / 45,2	2813461		-36,3350570		
G / Q	-1,40514458 / 7,3	-1,40514458 / 7,33086418		20,5094607		
Н	-60,367850	-60,3678503		-7,06476888		
Ι	-17,851333	30		1,35487337		
J	136,16043	8		-0.110802194		

Таблица 12. Коэффициенты подгоночных полиномов при обработке данных по теплоёмкости (продолжение)

Объект →		Ca10(P0,9Mn0,1O4)6O		Ca10(P0,8Cr0,2O4)6O	
	Время →	1 сутки	7 суток	1 сутки	7 суток
Контроль (n=8)	Оптическая плотность	0,46 ± 0,01	$0,55 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,03$	0,76 ± 0,03
	ОИР, %	100	100	100	100
	Ранг цитотоксичности	0	0	0	0
Экстракт	Оптическая плотность	$0,\!08 \pm 0,\!01$	$0,\!27 \pm 0,\!01$	$0,\!12 \pm 0,\!01$	$0,\!12\pm0,\!01$
(n-8)	ОИР, %	18	48	19	16
(11-0)	Ранг цитотоксичности	4	3	4	4
Экстракт	Оптическая плотность	$0,\!45 \pm 0,\!02$	$0,\!45 \pm 0,\!02$	0, 11 ± 0,01	0,11 ± 0,01
1:1	ОИР, %	99	81	19	13
(n=8)	Ранг цитотоксичности	1	1	4	4
Экстракт	Оптическая плотность	$0,52 \pm 0,01$	$0{,}52\pm0{,}02$	$0,12\pm0,01$	0,11 ± 0,01
1:2	ОИР, %	113	94	20	15
(n=8)	Ранг цитотоксичности	0	1	4	4
Экстракт	Оптическая плотность	$0,58 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,01$	0,11 ± 0,01	$0,\!09\pm0,\!01$
1:4	ОИР, %	127	96	18	11
(n=8)	Ранг цитотоксичности	0	1	4	4
Экстракт	Оптическая плотность	$0,\!62 \pm 0,\!03$	$0,\!61 \pm 0,\!02$	$0,\!12 \pm 0,\!01$	$0,\!12\pm0,\!01$
1:8	ОИР, %	137	111	21	15
(n=8)	Ранг цитотоксичности	0	0	4	4

Приложение 5 Таблица 1. Результаты МТТ-теста Ca₁₀(P_{0,9}Mn_{0,1}O₄)₆O и Ca₁₀(P_{0,8}Cr_{0,2}O₄)₆O

	Объект →	C8NB	C6N2B2	C4N3B3	C2N4B4
TC	Оптическая плотность	$0,\!28 \pm 0,\!03$	$0,30 \pm 0,02$	$0,\!29 \pm 0,\!02$	0,30 ± 0,023
Контроль	ОИР, %	100	100	100	100
(n=8)	Ранг цитотоксичности	0	0	0	0
Экотракт	Оптическая плотность	$0,32 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,03$	$0,\!29 \pm 0,\!04$	$0,33 \pm 0,05$
(n=8)	ОИР, %	114	97	101	108
(11-0)	Ранг цитотоксичности	0	1	0	0
Экстракт	Оптическая плотность	$0,31 \pm 0,03$	$0{,}29\pm0{,}02$	$0,\!34 \pm 0,\!05$	$0,35 \pm 0,04$
1:1	ОИР, %	109	97	118	115
(n=8)	Ранг цитотоксичности	0	1	0	0
Экстракт	Оптическая плотность	$0{,}29\pm0{,}02$	$0,36 \pm 0,05$	$0,\!29 \pm 0,\!03$	0,31 ± 0,03
1:2	ОИР, %	104	117	102	102
(n=8)	Ранг цитотоксичности	0	0	0	0
Экстракт	Оптическая плотность	$0,25 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,04$	$0,\!25 \pm 0,\!02$	$0,30 \pm 0,04$
1:4	ОИР, %	90	99	89	99
(n=8)	Ранг цитотоксичности	1	1	1	1
Экстракт	Оптическая плотность	$0,\!27 \pm 0,\!03$	$0,33 \pm 0,04$	$0,\!27 \pm 0,\!03$	0,31 ± 0,03
1:8	ОИР, %	97	109	95	101
(n=8)	Ранг цитотоксичности	1	0	1	0

Таблица 2. Результаты МТТ-теста Ca₈BiNa(PO₄)₆F₂ (C8BN), Ca₆Bi₂Na₂(PO₄)₆F₂ (C6B2N2), Ca₄Bi₃Na₃(PO₄)₆F₂ (C4B3N3), Ca₂Bi₄Na₄(PO₄)₆F₂ (C2B4N4) (1 сутки)

	Объект →	C8NB	C6N2B2	C4N3B3	C2N4B4
TC	Оптическая плотность	0,21 ± 0,03	$0,24 \pm 0,03$	$0,\!26 \pm 0,\!05$	$0,25 \pm 0,04$
Контроль	ОИР, %	100	100	100	100
(n=8)	Ранг цитотоксичности	0	0	0	0
Avernour	Оптическая плотность	$0,\!25 \pm 0,\!05$	$0,23 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,04$	$0,\!26\pm0,\!04$
(n-8)	ОИР, %	117	94	124	102
(11-6)	Ранг цитотоксичности	0	0	0	0
Экстракт	Оптическая плотность	$0,\!28 \pm 0,\!03$	$0,\!28 \pm 0,\!02$	$0,\!30 \pm 0,\!04$	$0,\!30\pm0,\!04$
1:1	ОИР, %	133	117	116	120
(n=8)	Ранг цитотоксичности	0	0	0	0
Экстракт	Оптическая плотность	$0,25 \pm 0,03$	$0,\!29 \pm 0,\!02$	$0,\!29 \pm 0,\!03$	0,31 ± 0,03
1:2	ОИР, %	119	120	114	122
(n=8)	Ранг цитотоксичности	0	0	0	0
Экстракт	Оптическая плотность	$0,\!26 \pm 0,\!02$	$0,26 \pm 0,03$	$0,\!25 \pm 0,\!02$	$0,\!27\pm0,\!04$
1:4	ОИР, %	124	107	99	108
(n=8)	Ранг цитотоксичности	0	0	1	0
Экстракт	Оптическая плотность	$0,\!24 \pm 0,\!01$	$0,34 \pm 0,04$	$0,\!27 \pm 0,\!03$	$0,24 \pm 0,02$
1:8	ОИР, %	115	142	106	96
(n=8)	Ранг цитотоксичности	0	0	0	1

Таблица 3. Результаты МТТ-теста Ca₈BiNa(PO₄)₆F₂ (C8BN), Ca₆Bi₂Na₂(PO₄)₆F₂ (C6B2N2), Ca₄Bi₃Na₃(PO₄)₆F₂ (C4B3N3), Ca₂Bi₄Na₄(PO₄)₆F₂ (C2B4N4) (7 сутки)

Объект \rightarrow		Ca ₈ BiNa(PO ₄) ₆ O		Ca8BiNa(PO4)5,5(VO4)0,5O	
	$Время \rightarrow$	1 сутки	7 суток	1 сутки	7 суток
Контроль (n=8)	Оптическая плотность	$0,\!42 \pm 0,\!01$	$0,\!49 \pm 0,\!02$	$0,\!37\pm0,\!01$	0,44 ± 0,013
	ОИР, %	100	100	100	100
	Ранг цитотоксичности	0	0	0	0
D	Оптическая плотность	$0,\!47 \pm 0,\!02$	$0,\!44 \pm 0,\!01$	$0,12\pm0,01$	0,10 ± 0,01
Экстракт	ОИР, %	110	88	32	21
(II-8)	Ранг цитотоксичности	0	1	3	4
Экстракт	Оптическая плотность	$0,50\pm0,01$	$0,\!49\pm0,\!02$	$0,\!17\pm0,\!01$	$0,17 \pm 0,001$
1:1	ОИР, %	117	100	47	39
(n=8)	Ранг цитотоксичности	0	0	3	3
Экстракт	Оптическая плотность	$0,\!42 \pm 0,\!02$	0,51 ± 0,02	$0,\!42 \pm 0,\!02$	0,45 ± 0,01
1:2	ОИР, %	100	103	115	102
(n=8)	Ранг цитотоксичности	0	0	0	0
Экстракт	Оптическая плотность	$0,\!43 \pm 0,\!02$	$0,\!49 \pm 0,\!01$	$0{,}50\pm0{,}02$	$0,58 \pm 0,02$
1:4	ОИР, %	101	100	136	130
(n=8)	Ранг цитотоксичности	0	0	0	0
Экстракт	Оптическая плотность	$0,50 \pm 0,02$	$0,\!49 \pm 0,\!02$	$0,493 \pm 0,02$	0,61 ± 0,02
1:8	ОИР, %	118	100	135	138
(n=8)	Ранг цитотоксичности	0	0	0	0

Таблица 4. Результаты МТТ-теста Ca₈BiNa(PO₄)₆O Ca₈BiNa(PO₄)_{5,5}(VO₄)_{0,5}O

Таблица 5. Результаты исследования антибактериальной активности Ca₈BiNa(PO₄)₆O и Ca₈BiNa(PO₄)_{5.5}(VO₄)_{0.5}O

Время контакта					
микроорганизма с	1		1		
поверхностью образца,	1		4		
Ч					
Вид бактерий	S. aureus	E. coli	S. aureus	E. coli	
Контрольная	387.6 + 91.8	3143+69	350 5 + 68 7	302.5 ± 75.1	
поверхность	567,0 ± 91,0	514,5 ± 0,7	550,5 ± 00,7	$502,5 \pm 75,1$	
Ca ₈ BiNa(PO ₄) ₆ O	380,5 ± 97,3	235,1 ± 75,2	302,9 ± 89,1	294,3 ± 65,3	
Ca8BiNa(PO4)5.5(VO4)0.5O	$404,7 \pm 110,6$	$236,8 \pm 55,5$	312,9 ± 93,6	325,6 ± 95,7	