

На правах рукописи



Буланов Евгений Николаевич

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

1.4.1. Неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Нижний Новгород – 2024

Работа выполнена на кафедре аналитической и медицинской химии химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)

Научный консультант: **Князев Александр Владимирович**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической и медицинской химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Официальные оппоненты: **Бубнова Римма Сергеевна**, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории структурной химии оксидов филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» — Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (Санкт-Петербург)

Пушкин Денис Валериевич, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой неорганической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самара)

Ширяев Владимир Семенович, доктор химических наук, заместитель директора по научной работе федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН (Нижний Новгород)


Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Москва)

Защита состоится « 24 » декабря 2024 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 (Д 212.166.08) по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603022, Нижний Новгород, пр-кт. Гагарина 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» и на сайте <https://diss.unn.ru/1473>

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

И.о. ученого секретаря диссертационного совета
доктор химических наук

 Созин А.Ю.

Общая характеристика работы

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 характеристики термических деформаций структуры, приводящим к её перестройке вплоть до изменения структурного типа.

Термодинамические исследования *a 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

1. 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.
2. Обнаружен новый аспект связи химического состава апатитов $M_{10}(TO_4)_6L_2$ с особенностями их кристаллической структуры, проявляющийся в линейной корреляции величины $r_{cp}(M)/r_{cp}(T)$ и угла скручивания метапризм M^fO_9 (φ).
3. Впервые детально рассмотрены кристаллохимические явления изодиморфизма и морфотропии для структурного типа апатита, что привело к расширению представлений о них на примерах систем $Pb_{10}(PO_4)_6F_2 - Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ (образование твёрдых растворов между крайними членами с разной структурой – собственно изодиморфизм) и $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2 - Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ (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 теплового расширения с химическим составом, 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 $Na_6Pb_4(SO_4)_6Cl_2$. 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 $\text{Ca}_7\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

7. Получены новые апатиты с доказанной нецитотоксичностью $\text{Ca}_{10}(\text{P}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4)_6\text{O}$, $\text{Ca}_{10-2x}\text{Bi}_x\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ($x = 1, 2, 3, 4$), $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ и $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{VO}_4)_{0,5}\text{O}$, 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 $\text{M}_{10}(\text{TO}_4)_6\text{L}_2$, 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 по неорганической, бионеорганической, физической 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, теплофизическими свойствами и биологической активностью могут быть использованы при разработке новых материалов для различных 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 характеристика

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 экспериментальных подходов (МТТ-тест, исследование антибактериальной активности по отношению к грамположительным и грамотрицательным бактериям). В работе использовались современные методы исследований, такие как электронно-зондовый микроанализ, электронная микроскопия, 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 характеристики 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); XX 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.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, приведены основные положения, характеризующие научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, методологию и методы исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения по апробации, объёму и структуре диссертации.

Глава 1 посвящена обзору литературы, касающейся исследования апатитов от первых минералогических работ Вернера (1786) до исследований синтетических аналогов, проведённых в последние годы (2023-2024). В разделе рассматривается минералогическая классификация апатитов, приводится обзор методов получения синтетических аналогов и новых производных со структурой апатита. В соответствии с классической триадой «состав-структура-свойства» в главе приводятся актуальные на текущий момент представления о кристаллической структуре апатитов с учётом возможных её искажений, данные о химическом многообразии апатитов как следствии высокой изоморфной ёмкости структурного типа с детальным рассмотрением механизмов катионного и анионного изоморфизма, а также краткий обзор основных областей применения материалов на основе апатитов, являющихся следствием реализации многочисленных уникальных их свойств.

Представленный в разделе материал демонстрирует, что структурный тип апатита достаточно хорошо изучен с точки зрения своего химического многообразия и особенностей кристаллической структуры. При этом отмечается, что исходя из областей, где применяются материалы на основе апатитов, можно наметить ряд направлений исследований, с одной стороны, существующих в зачаточном состоянии, с другой – наиболее перспективных с точки зрения практической значимости, которым и посвящено диссертационное исследование.

Глава 2 посвящена обзору экспериментальных подходов и методов исследования. Для полной характеристики 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. 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 также использовался ряд методов для определения соответствующих характеристик объектов исследования *in vitro*.

Глава 3 посвящена систематизации и получению объектов исследования. Общую формулу апатитов можно представить как $M_{10}(TO_4)_6L_2$, 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. Из-за большого многообразия химических составов апатитов не представляется возможным изучение всего класса веществ, поэтому была выбрана следующая стратегия (рис. 1).

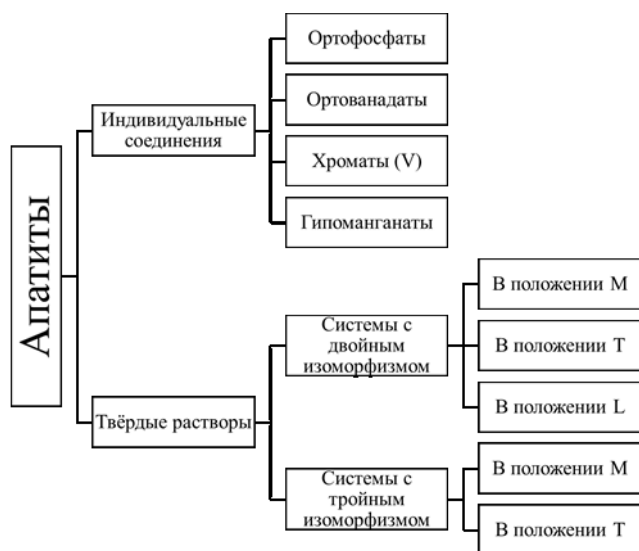


Рис. 1. Систематизация объектов исследования

В первую очередь, относительно формально апатиты можно разделить на индивидуальные соединения и твёрдые растворы. Формальность деления заключается в том, что при определённых количественных соотношениях 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, во-вторых – из-за способности мышьяка формировать структуру апатита не только в степени окисления +5, но и +3, 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.

Общим подходом к получению объектов исследования является твердофазный (керамический) метод синтеза, который подразумевает использование реактивов, разлагающихся при повышении температуры, т.е. нитратов (в том числе их кристаллогидратов), карбонатов и производных аммония. Температурные режимы подбирались эмпирически последовательным повышением температуры с шагом в 50 °С, что позволило проводить получение веществ ниже температур позднее обнаруженных полиморфных переходов.

Всего было получено более 100 индивидуальных соединений и твёрдых растворов со структурой апатита, более 70 из которых синтезированы и идентифицированы впервые. Объекты исследования диссертационного исследования можно описать следующими общими формулами: $M_{10}(TO_4)_6L_2$ ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$; $T = P, V, Cr, Mn$; $L = F, Cl, Br, I, OH$); $M_2Ln_8(SiO_4)_6O_2$ ($M =$

Ca, Sr, Ln = La – Lu кроме Ce, Pm, Tm, Yb), $\text{Ca}_6\text{Th}_4(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, $\text{Ca}_{8-2x}\text{Pb}_{2x}\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$), $\text{Ca}_{10-2x}\text{Bi}_x\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$), $\text{M}_6\text{M}'_4(\text{SO}_4)_6\text{L}_2$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}; \text{M}' = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Pb}; \text{L} = \text{F}, \text{Cl}$).

Методики растворного синтеза $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, масштабированного для реализации в полупромышленном реакторе, и твердофазного синтеза $\text{Ca}_{10-2x}\text{Bi}_x\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ($x = 1, 2, 3, 4$) были защищены патентами РФ как наиболее значимые для получения основы биоматериалов.

Глава 4 посвящена исследованию кристаллической структуры апатитов. Согласно имеющимся представлениям теоретической кристаллохимии, существование и взаимосвязь различных родственных структур можно описать моделью тетраэдра, описывающей взаимосвязь структурной гомологии, изоморфизма, полиморфизма и морфотропии. При этом 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 указанные явления либо не обсуждаются, либо им уделено достаточно скромное внимание. В связи с этим, диссертационная работа является первым шагом к систематическому связанному описанию данных явлений для структурного типа апатита.

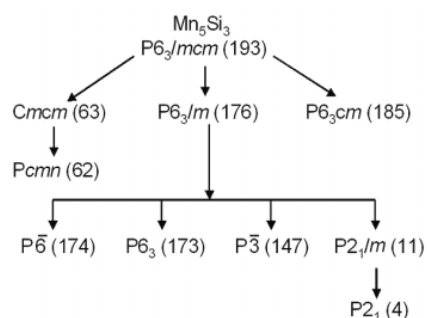


Рис. 2. Отношения симметрий геттотипов апатита, полученных из аристотипа Mn_5Si_3

Главным преимуществом описания структуры апатитов через структуру Mn_5Si_3 (сплав D88) с симметрией $P6_3/mcm$ является то, что последняя может быть принята за аристотип семейства апатитов, чьи типичные пространственные группы кристаллизации будут геттотипами (рис. 2). Такая 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 и проведена их систематика:

1. понижение симметрии в рамках гексагональной сингонии (предположительно $P6_3/m \rightarrow P6_3$ или $P\bar{6}$): $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{F}_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$;
2. понижение симметрии от гексагональной до моноклинной (предположительно $P6_3/m \rightarrow P2_1/m$ или $P2_1$): $\text{Sr}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Na}_6\text{Cd}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$;
3. изменение симметрии от гексагональной до ромбической (предположительно $P6_3/m \rightarrow Pna2_1$): $\text{Na}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6\text{F}_2$.

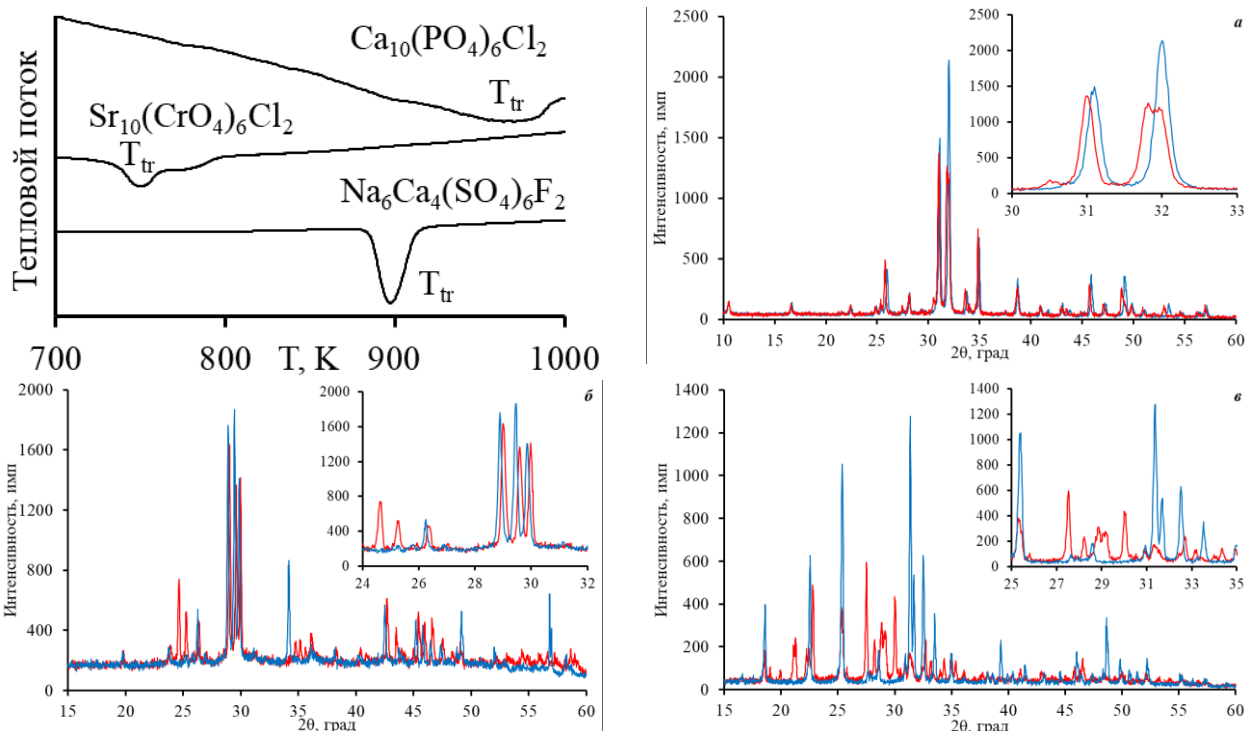


Рис. 3. ДТА кривые и изменение дифракционной картины при полиморфном переходе для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ (а), $\text{Sr}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{Cl}_2$ (б) и $\text{Na}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6\text{F}_2$ (в) (показаны ближайшие к температуре перехода рентгенограммы: синим – низкотемпературная модификация, красным – высокотемпературная)

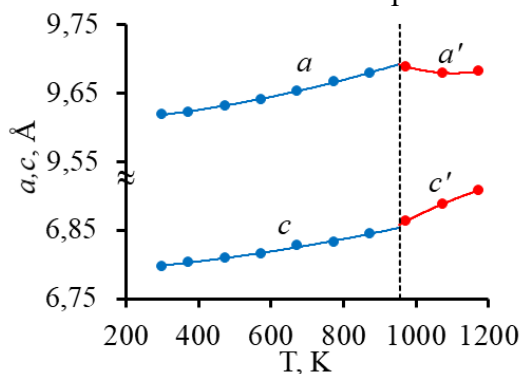


Рис. 4. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ (полиморфный переход $P6_3/m \rightarrow P6_3$ или $P\bar{6}$)

Указанные превращения наблюдались, в первую очередь, по появлению низкоэнергетических эффектов на кривых ДТА при анализе соответствующих фаз (рис. 3).

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 (рис. 3а и б), тогда как в случае $\text{Na}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6\text{F}_2$ установлено полное изменение количества и относительной интенсивности пиков (рис. 3в). Кроме того, для групп 2 и 3 невозможно было провести аналитическое индентифицирование 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 (рис. 4). Стоит отметить, что кристаллическая структура моноклинных апатитов

является псевдогексагональной из-за величины угла моноклинности (γ), которая оказывается близка к 120° , в связи с этим полиморфные переходы первых двух групп можно отнести к переходам II типа дисторсионного вида.

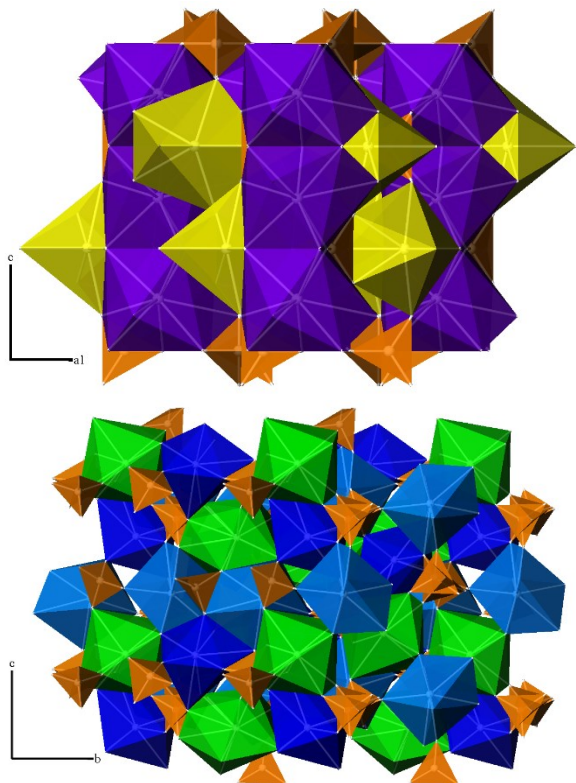


Рис. 5. Сравнение кристаллической структуры низкотемпературной модификации $\text{Na}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6\text{F}_2$ (сверху; фиолетовый $\text{Na}/\text{Ca}^{4f}\text{O}_9$, жёлтый $\text{Na}/\text{Ca}^{6h}\text{O}_6\text{F}$, оранжевый SO_4) и $\text{K}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6\text{F}_2$ (снизу; зелёный $\text{K}^{4a}\text{O}_9\text{F}$, синий $\text{Ca}^{4a}\text{O}_5\text{F}$, голубой $\text{Ca}^{4a}\text{O}_6\text{F}$, оранжевый SO_4) в проекции вдоль кристаллографического направления c

Структурные преобразования при полиморфном переходе в $\text{Na}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6\text{F}_2$ были подтверждены косвенно аналогичностью дифракционных картин его высокотемпературной модификации и изоформульного, но не изоструктурного вещества состава $\text{K}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6\text{F}_2$. Сравнение кристаллических структур данных фторид сульфатов (рис. 5) даёт возможность предположить, что такое превращение может быть отнесено к реконструктивному виду перехода II типа.

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

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».

В позиции Т в данном исследовании изучался изовалентный изоморфизм в бинарных системах $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 - \text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_6\text{O} - \text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{VO}_4)_6\text{O}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O} - \text{Ca}_{10}(\text{MnO}_4)_6\text{O}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O} - \text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{O}$ и тройной системе $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{Sr}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2 - \text{Sr}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{F}_2$, а также гетеровалентный изоморфизм на примере фаз составов $\text{Pb}_{10}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Pb}_{10}(\text{GeO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Pb}_{10}(\text{GeO}_4)_4(\text{CrO}_4)_2$ и $\text{Pb}_{10}(\text{GeO}_4)_4(\text{SO}_4)_2$.

В системах с изовалентным изоморфизмом наблюдались две совершенно разные ситуации. Так, для системы $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 - \text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ обнаружено незначительное отклонение зависимостей параметров элементарных ячеек от

правил Вегарда и Ретгерса. При этом в системе $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_6\text{O} - \text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{VO}_4)_6\text{O}$ изоморфное замещение реализуется исключительно при малом содержании ванадия, а именно установлено формирование только твёрдого раствора состава $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{VO}_4)_{0,5}\text{O}$. Такое кажущееся противоречие может быть интерпретировано с точки зрения сокращения пространства для тетраэдрообразующего катиона из-за уменьшения радиуса катионов окружающего каркаса ($r(\text{Ca}^{2+}) = 1,12-1,18 \text{ \AA}$, $r(\text{Bi}^{3+}) = 1,17 \text{ \AA}$, $r(\text{Na}^+) = 1,24 \text{ \AA}$) и большей жёсткости такого каркаса за счёт появления *p*-элемента – висмута – по сравнению с производными только *s*-элемента кальция.

Для $\text{Ca}_{10}(\text{P}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_4)_6\text{O}$ и $\text{Ca}_{10}(\text{P}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4)_6\text{O}$ анализ изоморфизма по структурным данным был осложнён вторичными фазами, 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.

В тройной системе $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{Sr}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2 - \text{Sr}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{F}_2$ наблюдается формирование непрерывных рядов твёрдых растворов как при двойном, так и при тройном изоморфизме (рис. 6).

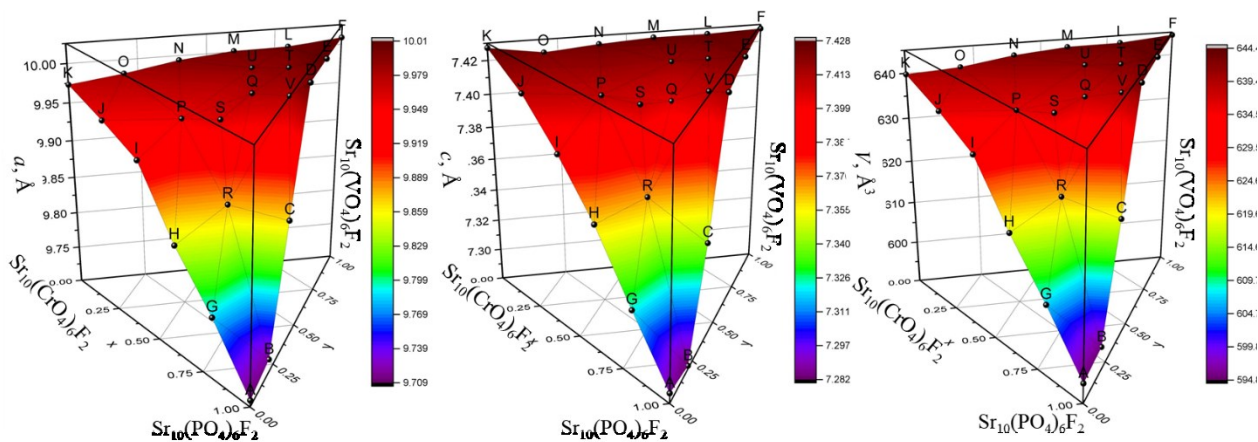


Рис. 6. Зависимости параметров элементарных ячеек твёрдых растворов $\text{Sr}_{10}(\text{P}_x\text{V}_y\text{Cr}_z\text{O}_4)_6\text{F}_2$ от состава

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. В случае же систем P-V и P-Cr эта разница более значительна, что сопровождается отклонениями от линейности.

В апатитах с гетеровалентным изоморфизмом в позиции Т $\text{Pb}_{10}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Pb}_{10}(\text{GeO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Pb}_{10}(\text{GeO}_4)_4(\text{CrO}_4)_2$ и $\text{Pb}_{10}(\text{GeO}_4)_4(\text{SO}_4)_2$

обращает на себя внимание то, что структура тетраэдрических групп сильно искажена по сравнению с идеальным тетраэдром, причиной чему является статистическое замещение в центре тетраэдра различных элементов (Si, Ge, P, Cr, S), сильно отличающихся по размеру.

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

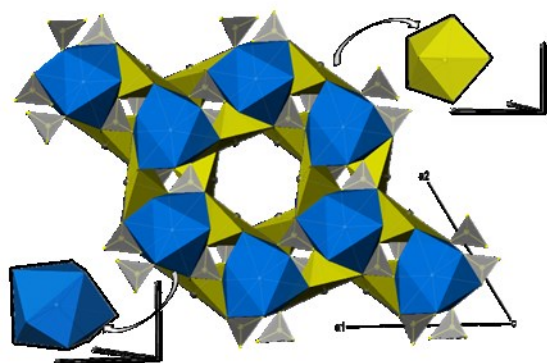


Рис. 7. Фрагмент кристаллической структуры $Pb_{10}(SiO_4)_2(PO_4)_4$ в проекции вдоль оси c . В левом нижнем углу показан полиэдр $Pb^{4f}O_9$, в правом верхнем углу - полиэдр $Pb^{6h}O_6$, серым показаны тетраэдры $(Si/P)O_4$

расположена в формально отсутствующей вершине пентагональной бипирамиды, а непосредственно в структуре развёрнута в области гексагонального канала, идущего вдоль кристаллографической оси c .

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 $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2 - Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ (собственно изовалентный изоморфизм катионов) и $Ca_8Vi_2(PO_4)_6O_2 - Pb_8Vi_2(PO_4)_6O_2$ (изовалентный изоморфизм в гетеровалентно замещённой структуре).

В системе хлорид фосфатов синтезированы твёрдые растворы $(Ca_xPb_{1-x})_{10}(PO_4)_6Cl_2$ ($0 \leq x \leq 1$). 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. В связи с тем, что радиусы кальция и свинца отличаются достаточно сильно ($r(Ca^{2+}) = 1,12-1,18 \text{ \AA}$, $r(Pb^{2+}) = 1,23-1,35 \text{ \AA}$), в рассматриваемой системе ожидаемо наблюдался ограниченный изоморфизм.

Указанное наблюдение хорошо согласуется с эмпирическими правилами изоморфизма: меньший катион проникает в структуру с большим катионом легче, чем наоборот.

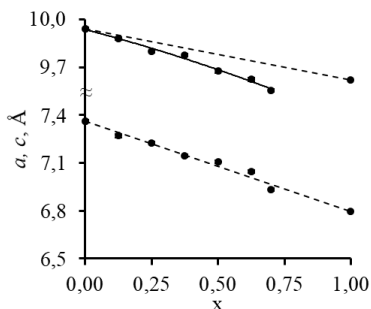


Рис. 8. Зависимости линейных параметров элементарных ячеек от состава твердых растворов в системе $(Ca_xPb_{1-x})_{10}(PO_4)_6Cl_2$, (линейные зависимости по правилу Vegarda обозначены пунктиром)

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) (рис. 8), которое расходится с линейной зависимостью, обусловленной правилами Vegarda и Ретгерса. Причиной наблюдаемого отклонения является образование фазы состава $Ca_7Pb_3(PO_4)_6Cl_2$, которую можно рассматривать как промежуточное индивидуальное соединение. То есть в системе $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2 - Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ по данным рентгенографии наблюдается ограниченный изоморфизм или её можно рассматривать как две системы: $Ca_7Pb_3(PO_4)_6Cl_2 - Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ (с непрерывным изоморфизмом) и $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2 - Ca_7Pb_3(PO_4)_6Cl_2$ (с ограниченным изоморфизмом, т.к. в интервале $0,875 < x < 0,970$ образуются смеси твёрдых растворов).

Табл. 1. 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	$[Ca_{1,89}Pb_{2,11}]^{4f} [Ca_{0,11}Bi_{2,00}Pb_{3,89}]^{6h}$

Также замещение кальция и свинца рассматривалось на примере системы $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2 - Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$. 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 $Ca_{10}(PO_4)_6O$. Что касается изовалентного замещения кальция на свинец в его структуре, то стоит отметить,

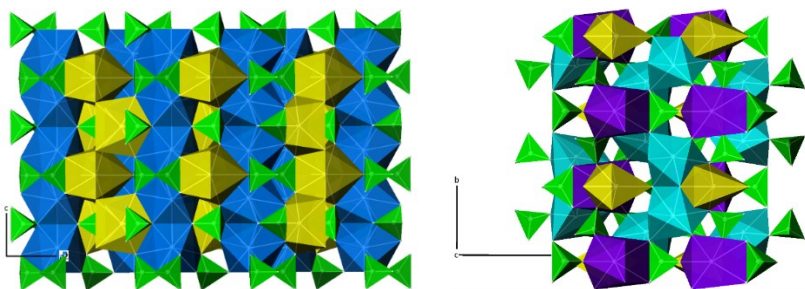


Рис. 9. Фрагменты кристаллических структур $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ – слева (синий $Ca/Bi^{4f}O_9$, жёлтый $Ca/Bi^{6h}O_8$, зелёный PO_4) и $Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ – справа (фиолетовый $Bi^{4c}O_7$, бирюзовый $Pb^{4c}O_7$, жёлтый $Pb^{8d}O_7$, зелёный PO_4)

что изоморфизм тут также ограничен, как и в предыдущем случае, причём $Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ имеет свой собственный структурный тип (рис. 9). В области

составов от $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ до $\text{Ca}_2\text{Pb}_6\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ наблюдается непрерывный ряд твёрдых растворов, причём с соблюдением правил Вегарда и Ретгерса. При уточнении структуры обнаружено, что даже при $x = 0$ ионы висмута преимущественно находятся в положении $6h$, поскольку координационное число 9 (в $4f$) не характерно для них в неорганических кристаллах (табл. 1). После появления в структуре ионов свинца весь висмут локализуется в позиции $6h$. Напротив, ионы кальция перемещаются в позицию $4f$. Это может быть связано с высокой симметрией позиции, что более приемлемо для ионов Ca^{2+} как для s -элемента с симметричной электронной оболочкой.

Тройной гетеровалентный катионный изоморфизм по схеме $2\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{Na}^+$ был рассмотрен на примере твёрдых растворов состава $\text{Ca}_{10-2x}\text{Bi}_x\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$). Зависимости линейных и объёмных параметров элементарных ячеек полученных твёрдых растворов демонстрируют положительные отклонения от правил Вегарда и Ретгерса. 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 $\text{Ca}_{10-2x}\text{Bi}_x\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$) подтвердило их соответствие типу апатита. В указанных фазах, как отмечалось выше, между позициями $4f$ и $6h$ распределены ионы кальция, висмута и натрия.

Табл. 2. Распределение катионов между кристаллографическими позициями $4f$ и $6h$ в структуре апатитов состава $\text{Ca}_{10-2x}\text{Bi}_x\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$)

x	Состав катионной подрешётки
1	$[\text{Ca}_{2,92}\text{Na}_{0,90}\text{Bi}_{0,19}]^{4f} [\text{Ca}_{4,88}\text{Bi}_{0,81}]^{6h}$
2	$[\text{Ca}_{1,71}\text{Na}_{2,00}\text{Bi}_{0,29}]^{4f} [\text{Ca}_{4,09}\text{Bi}_{1,65}]^{6h}$
3	$[\text{Ca}_{2,85}\text{Na}_{3,00}]^{4f} [\text{Ca}_{1,05}\text{Bi}_{3,00}]^{6h}$
4	$[\text{Na}_{4,00}]^{4f} [\text{Ca}_{1,92}\text{Bi}_{3,92}]^{6h}$
5	$[\text{Na}_{2,08}\text{Bi}_{1,92}]^{4f} [\text{Na}_{2,31}\text{Bi}_{3,69}]^{6h}$

Аналогично ранее описанным апатитным структурам ионы висмута располагаются преимущественно в туннельной позиции структуры $6h$, что соответствует более низкому по сравнению с позицией $4f$ 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 $6h$. При этом, согласно экспериментальным данным, ионы натрия полностью локализируются в позиции $4f$ (табл. 2).

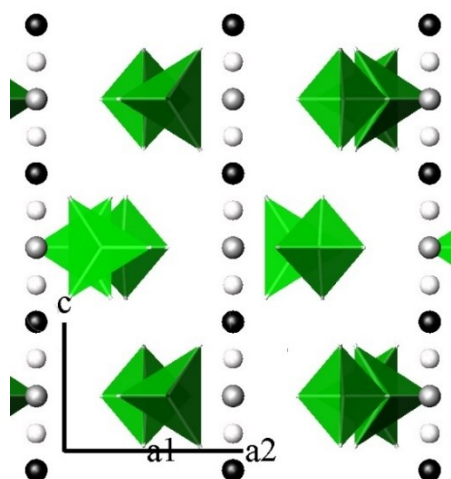


Рис. 10. Возможные положения ионов L в кристаллической структуре апатита (пр.гр. $P6_3/m$) в проекции вдоль оси c : $(00^{1/4}) - 2a$ – серый, $(000)/(00^{1/2}) - 2b$ – чёрный, $(00z) - 4e$ – белый

С точки зрения теоретической кристаллохимии существуют два близких, но не идентичных понятия, описывающих сосуществование различных кристаллических структур в одном структурно гомологическом ряду: *изодиморфизм* и *морфотропия*.

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 (рис. 10), процесс образования твёрдых растворов в указанной позиции будет осложнён.

Галогены в структуре апатита расположены вдоль кристаллографического направления c внутри шестигранных анионных каналов, образованных трёхшапочными тригональными призмами $M^{4f}O_9$. Как правило, самые мелкие по размерам анионы L (фтор и кислород) занимают при этом положения «внутри» слоёв тетраэдров TO_4 ($2a$), тогда как более крупный хлор располагается ровно по середине между такими слоями ($2b$). 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 ($4e$), с другой – возможно размещение упоминавшихся ионов и в более высокосимметричных положениях, в том числе и одновременно.

В виду сильной рассеянности брома и низкой распространённости иода в природе, апатиты естественного происхождения, содержащие их, встречаются крайне редко. Нам удалось существенно расширить ряд бром- и иодпроизводных со структурой апатита, синтезировав и уточнив кристаллическую структуру фаз, состав которых можно описать следующими идеализированными формулами $Sr_{10}(VO_4)_6Br_2$, $Ba_{10}(VO_4)_6Br_2$, $Ba_{10}(MnO_4)_6Br_2$, $Ba_{10}(PO_4)_6I_2$ и $Pb_{10}(PO_4)_6I_2$.

В большинстве Ва-apatитов не удалось получить близкую к 1 насыщенность галогенных позиций. На наш взгляд, это можно объяснить соотношением ионных радиусов T и L: наименьшую заселённость мы получили в случае наименьших (V-F) и наибольших (P-Cl, P-Br) соотношений $r(L) / r(T)$. 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. В частности, ионы брома в $Ba_{10}(PO_4)_6Br_2$ «уходят» в низкосимметричную позицию 4e, тогда как в $Ba_{10}(VO_4)_6Br_2$ и $Ba_{10}(MnO_4)_6Br_2$ они оказываются в 2a и максимально близко к позиции 2b соответственно.

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 ($Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ - $Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$).

В отличие от двух других бинарных систем при замещении F-Cl наблюдаются существенные отклонения зависимостей параметров элементарных ячеек от линейности, предписываемой правилами Вегарда (рис. 11).

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

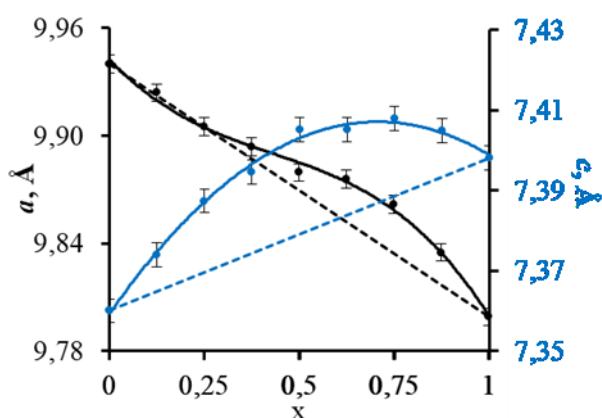


Рис. 11. Зависимости линейных параметров элементарных ячеек от состава для системы твёрдых растворов $Pb_{10}(PO_4)_6(F_xCl_{1-x})_2$ ($0 \leq x \leq 1$) (линейные зависимости по правилу Вегарда обозначены пунктиром)

внедрении хлора в структуру $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$, 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**. Это процесс, вероятно, происходит путём постепенного изменения положения галогена от 2a до 2b через более низкосимметричное положение 4e, 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 (рис. 12).

Граница между морфотропией и изодиморфизмом достаточно размыта: и в том и другом случае речь идёт о последовательном ряде фаз, т.е. о

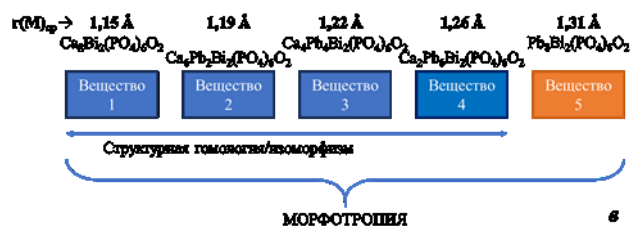
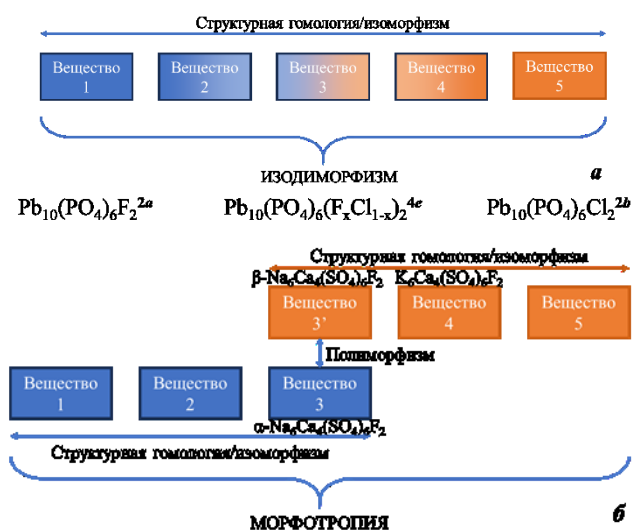


Рис. 12. Схематичное представление изодиморфизма в системе $Pb_{10}(PO_4)_6F_2 - Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ (а), морфотропии в ряду $M_6Ca_4(SO_4)_6F_2$ ($M = Li, Na, K, Rb$) (б), изодиморфизма с морфотропным превращением в системе оксифосфатов $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2 - Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ (в) (цветом показаны разные структуры)

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 (рис. 12а), 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 апатитов 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 K-производные обладают разными структурами (рис. 5). 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 (Li, Rb) не удалось. При этом изменение структуры в ряду сульфатов аналогично классическому примеру морфотропного перехода в последовательности карбонатов двухзарядных катионов (рис. 12б).

В случае системы оксифосфатов $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2 - Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ ситуация может быть интерпретирована 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, т.е. в данной системе крайние члены обладают разными кристаллическими структурами (рис. 9).

В связи с вышесказанным в системе $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2 - \text{Pb}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ было проведено исследование на предмет поиска границы существования структурных типов. Для этого были предприняты попытки синтезировать вещества между «последним» апатитом $\text{Ca}_2\text{Pb}_6\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ и $\text{Pb}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$: $\text{Ca}_{8-2x}\text{Pb}_{2x}\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ с $x = 3,25; 3,50; 3,75$, однако, монофазный продукт получен не был. Количественный фазовый анализ синтезированной смеси показал, что образуется смесь фаз $\text{Pb}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ и $\text{Ca}_2\text{Pb}_6\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ в разных соотношениях.

С одной стороны, в данном случае мы наблюдаем типичный случай изодиморфизма. Однако здесь замещение кальция свинцом происходит всё 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 (рис. 12*в*).

С точки зрения общего анализа кристаллической структуры апатитов целесообразно рассмотреть выполнение описанной в литературе корреляции между углом «скручивания» тригональных трёхшапочных призм M^{4f}O_9 (φ) со средним ионным радиусом ионов в элементарной ячейке. Поскольку радиус иона зависит не только от его природы и заряда, но и координационного окружения, 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. Согласно результатам расчётов по имеющимся в литературе данным для индивидуальных соединений со структурой апатита, а также экспериментально полученным в представленной диссертационной работе результатам, сколь-либо очевидной корреляции между средним ионным радиусом в элементарной ячейке и углом φ не наблюдается. 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^{4f}O_9 очевидным образом определяется пространственным расположением тетраэдрических групп TO_4 , что, в свою очередь, связано с размером иона Т. Таким образом, следует искать связь искажения трёхшапочных тригональных призм в положении $4f$ 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.

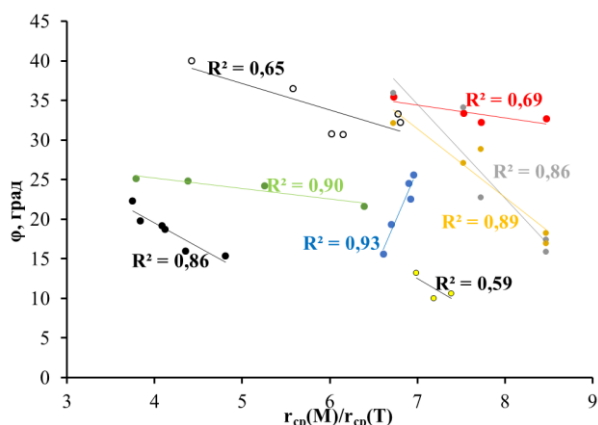


Рис. 13. Некоторые корреляции соотношения средних радиусов ионов М и Т $r_{cp}(M)/r_{cp}(T)$ и углов поворота φ полиэдров $M^{4f}O_9$ в структуре апатитов (белый – оксифосфаты, жёлтый – твёрдые растворы $Ca_{8-2x}Pb_{2x}Vi_2(PO_4)_6O_2$, оранжевый – хлорид фосфаты, красный – гидроксифосфаты, синий – твёрдые растворы $Ca_{10-2x}Vi_xNa_x(PO_4)_6F_2$, зелёный – безгалогенные Pb-apatиты, серый – фторид фосфаты, чёрный – твёрдые растворы $Sr_{10}(P_xV_yCr_zO_4)_6F_2$)

Смещение фокуса рассмотрения углов φ указанным образом привело к обнаружению очевидной линейной корреляции их с отношением $r_{cp}(M)/r_{cp}(T)$ (рис. 13). 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 $Ca_{10-2x}Vi_xNa_x(PO_4)_6F_2$, 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.

В Главе 5 диссертационного исследования приведены результаты экспериментального изучения теплового расширения методом *in situ* терморентгенографии более чем 50 фаз со структурой апатита. При этом установлено, что по рассчитанным величинам коэффициентов линейного и объёмного теплового расширения все исследованные апатиты относятся преимущественно к высокорасширяющимся фазам. Также в главе рассматривается связь параметра анизотропии расширения (α_a/α_c) с химическим составом и кристаллической структурой объектов исследования. 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).

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, для структурного типа голландита.

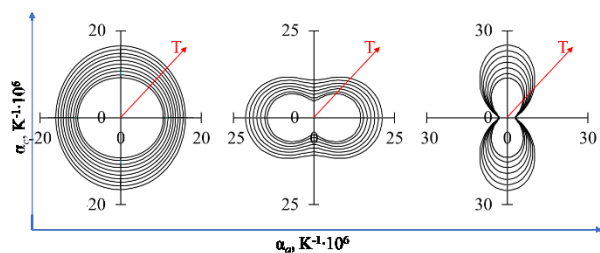


Рис. 14. Основные типы диаграмм термического расширения апатитов: **a** – изотропное расширение $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, **b** – анизотропное расширение (приоритетное направление *a*) $\text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{Cl}_2$, **c** – анизотропное расширение (приоритетное направление *c*) $\text{Cd}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$

Анализ опубликованных данных показывает, что тепловое расширение апатитов с *s*-элементами в позиции М более изотропно по сравнению с Cd- и Рb-apatитами. Среди *s*-элементсодержащих соединений наиболее изотропным расширением обладают Sr-apatиты. Этот факт хорошо коррелирует с термической стабильностью этих фаз, 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* (рис. 14). Это можно объяснить различным соотношением энергии связей между слоями, образованными тетраэдрами TO_4 , и внутри них.

Как уже упоминалось выше, апатиты могут кристаллизоваться в моноклинной симметрии с пространственной группой $P2_1/b$. Для высокотемпературных моноклинных модификаций апатитов с полиморфизмом характерны достаточно большие коэффициенты линейного и объёмного теплового расширения, тогда как для высокотемпературных модификаций Ca-apatитов коэффициенты линейного теплового расширения аналогичны гексагональным, но имеют значительно большую скорость роста с повышением температуры. Примечательно также, что для высокотемпературных модификаций Ca-apatитов наблюдается резкое увеличение анизотропии теплового расширения, тогда как для Рb-содержащих фаз величина этой характеристики сохраняется или уменьшается (рис. 15).

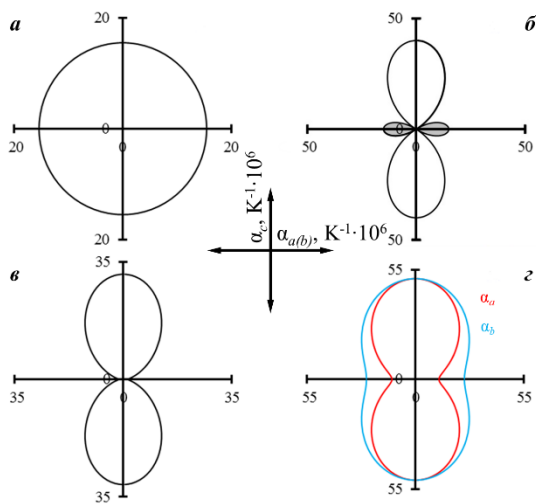


Рис. 15. Изменение диаграмм теплового расширения при полиморфных переходах для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ (а-б) и $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ (в-з)

отрицательного расширения, так как коэффициент объёмного теплового расширения продолжает расти.

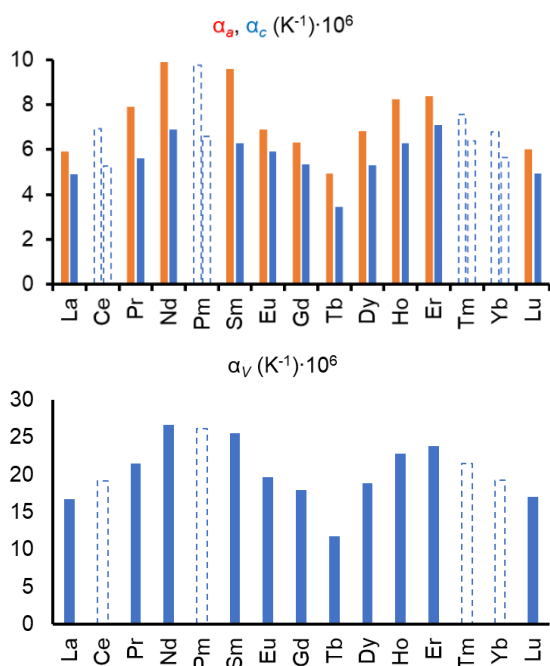


Рис. 16. Внутренняя периодичность коэффициентов линейного и объёмного теплового расширения для $\text{Sr}_2\text{P}_3\text{E}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, где P3Э: La-Lu, кроме Ce, Pm, Tm, Yb. Для несинтезированных составов значения, полученные усреднением соседних значений, представлены в виде белых прямоугольников с пунктирной границей

(рис. 16), изменение коэффициентов линейного и объёмного теплового

В некоторых апатитах (гексагональные модификации $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{Cl}_2$ и моноклинные модификации $\text{Sr}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Na}_6\text{Cd}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$) наблюдались отрицательные значения коэффициентов термического расширения, что может быть объяснено деформациями структуры: в таком случае кристаллическая структура растягивается вдоль направления большего расширения и сжимается вдоль другого направления, что приводит к компенсации отрицательного расширения, так как коэффициент объёмного теплового

Исследование термических деформаций структуры апатитов с $\text{T} = \text{Si}$ является особенно актуальным в виду их перспективности как потенциального материала для производства твердооксидных топливных элементов. Механизм ионной проводимости в таких объектах подразумевает движение носителей заряда через гексагональный канал структуры за счёт поворота тетраэдров TO_4 при их локальной релаксации, что объясняет её связь с термическими деформациями структуры.

Для ряда оксиапатитов состава $(\text{Sr}_2\text{P}_3\text{Э}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2)$, где P3Э: La-Lu, кроме Ce, Pm, Tm, Yb) тепловое расширение исследовано на достаточно представительной группе, что позволило более детально проанализировать влияние вида лантанида на специфику термических деформаций.

Согласно полученным данным

расширения с увеличением порядкового номера редкоземельного элемента в апатите описывается видом «перевернутой омега». Кроме того, чётко прослеживается внутренняя периодичность изменения теплового расширения, очевидно, связанная с заполнением $4f$ -подуровня электронами: экстремальный тип изменения наблюдается в диапазоне от La до Gd и в диапазоне от Tb до Lu.

Параметр анизотропии расширения имеет большие 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 значительно больше в первой половине ряда. Можно предположить, что это связано с большей 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 вдоль кристаллографического направления a .

Существование вторичной периодичности свойств может быть объяснено порядком заполнения электронами $4f$ -подуровня. Кроме того, согласно экспериментальным данным, производные редкоземельных элементов со стабильными электронными конфигурациями обладают наименьшей анизотропией расширения ($\sim 1,17$).

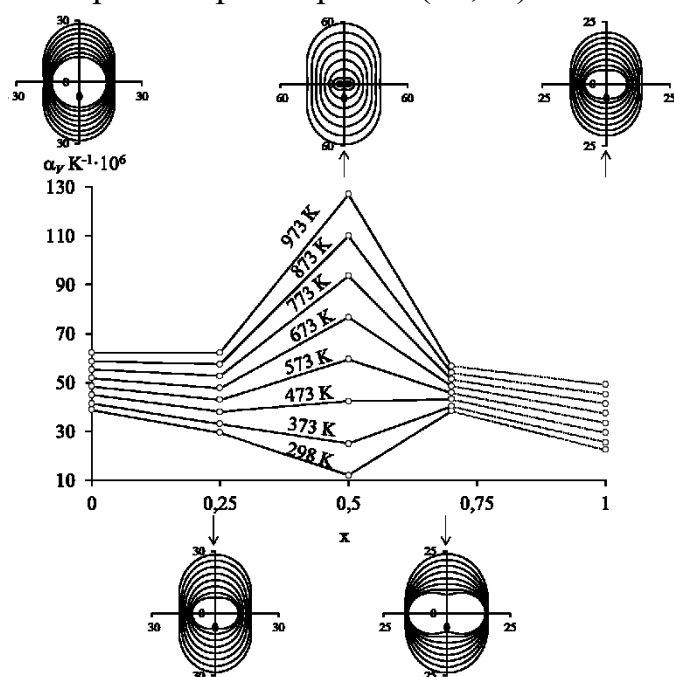


Рис. 17. Зависимость коэффициента объёмного теплового расширения твёрдых растворов $(Ca_xPb_{1-x})_{10}(PO_4)_6Cl_2$ от состава и температуры

(рис. 17), поскольку катионы в этом случае не могут быть распределены равномерно между ними. Таким образом, мы имеем статистическое замещение в каждой позиции, что еще больше дестабилизирует структуру, делая её более чувствительной к температуре.

Первой системой, для которой изучено тепловое расширение твёрдых растворов на основе фосфатов со структурой апатита, была система $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2 - Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ с изовалентным изоморфизмом в позиции М. Неэквивалентность кристаллографических сайтов $4f$ и $6h$, на наш взгляд, в случае эквимольного соотношения замещающихся ионов в данном случае является причиной сильной температурной зависимости коэффициента объёмного теплового расширения

Система $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2 - \text{Pb}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ также была изучена с точки зрения анализа теплового расширения. В отличие от предыдущего случая в данной системе изовалентный изоморфизм $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}$ происходит на фоне гетеровалентно модифицированной висмутом матрицы, т.е. в составе оксиапатита кальция-висмута $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$. Из полученных величин коэффициентов теплового расширения установлено, что добавление *p*-элементов (Bi, а затем Pb) в структуру незамещённого кальций-оксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ 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.

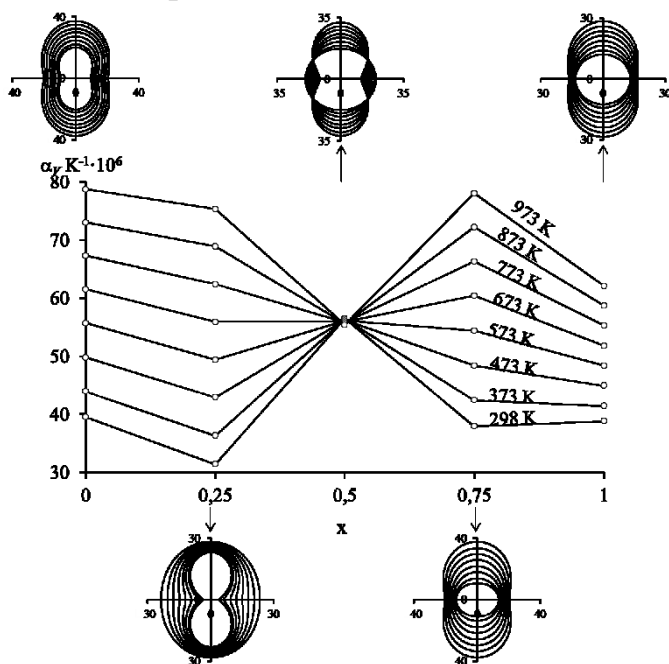


Рис. 18. Зависимость коэффициента объёмного теплового расширения твёрдых растворов $\text{Pb}_{10}(\text{P}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4)_6\text{Cl}_2$ от состава и температуры

Влияние изовалентного изоморфизма P-V на тепловое расширение структуры апатита проведено на примере системы $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 - \text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ (рис. 18). 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 эквимоллярным 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 *6h*.

Тепловое расширение $\text{Pb}_{10}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Pb}_{10}(\text{GeO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$, $\text{Pb}_{10}(\text{GeO}_4)_4(\text{CrO}_4)_2$ и $\text{Pb}_{10}(\text{GeO}_4)_4(\text{SO}_4)_2$ было проанализировано в сочетании с данными о термических деформациях других свинецсодержащих апатитов с целью выбора наиболее перспективного химического состава потенциальной матрицы для связывания свинца.

В случае индивидуальных соединений со структурой апатита видно, что характер температурных зависимостей (скорость изменения составляет $\sim 0,02-0,03 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ на К) и значения коэффициентов теплового расширения ($40-70 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) сходятся, что подтверждает высказанное ранее предположение о

фундаментальном влиянии катионов металлов в составе апатитов на характер тепловых деформаций. Аномальное поведение (скорость изменения $\sim 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ на К; интервал $1-66 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) соединения $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{I}_2$, скорее всего, связано с высокой дефектностью структуры. Аналогичные подозрения вызывает и соединение $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (скорость изменения $\sim 0,06 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ на К; интервал $30-67 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), что неоднократно отмечалось другими исследователями.

Коэффициенты объёмного теплового расширения твёрдых растворов систем $(\text{Ca}_x\text{Pb}_{1-x})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ и $\text{Ca}_{8-2x}\text{Pb}_{2x}\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ лежат в довольно узком интервале значений ($30-60 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), причём ниже, чем в случае индивидуальных веществ, за исключением состава $(\text{Ca}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, который отличается как аномальными значениями коэффициента (интервал $16-106 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), так и углом наклона его температурных зависимостей (скорость изменения составляет $\sim 0,16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ на К). Единственным возможным объяснением этого эффекта является формирование внутреннего упорядоченного распределения ионов кальция и свинца по позициям кристаллической структуры вместо статистического, присущего твёрдым растворам.

Таким образом, с точки зрения длительного связывания свинца в керамической матрице перспективными выглядят его твёрдые растворы с кальцием. Однако учитывая риск, обусловленный перестройкой структуры и сопутствующим изменением тепловых деформаций, а также аномальным упорядочиванием кристаллической структуры, свойственным для Са- и Рб-apatитов, выбор для создания материалов такого рода стоит остановить на $\text{Pb}_{10}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$.

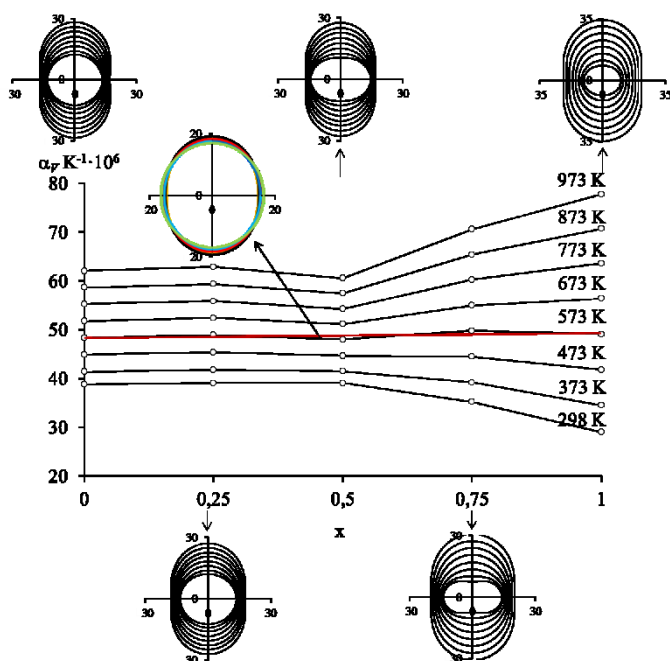


Рис. 19. Зависимость коэффициента объёмного теплового расширения твёрдых растворов $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}_x\text{Cl}_{1-x})_2$ от состава и температуры

Единственной изученной системой апатитов с замещением в позиции L является система $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 - \text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$. В случае твёрдых растворов $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}_x\text{Cl}_{1-x})_2$ видно, что в диапазоне $0,0 < x < 0,5$ коэффициент объёмного термического расширения не зависит от состава для всех температур (рис. 19). Как следует из структурных данных, ионы F^- и Cl^- расположены в разных кристаллографических позициях в крайних членах системы: фтор занимает позицию $2a$ в слоях,

образованных тетраэдрами PO_4 , в то время как хлор расположен между слоями (позиция $2b$) (рис. 10). Таким образом, в диапазоне составов $0,5 < x < 1,0$ 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.

Глава 6 посвящена термодинамическим исследованиям. В разделе 6.1 представлены результаты изучения температурных зависимостей изобарной теплоёмкости некоторых апатитов (рис. 20. *a, б*). 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 ($\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ и $\text{Ba}_{10}(\text{MnO}_4)_6\text{Cl}_2$) и трёх твёрдых растворов ($\text{Sr}_2\text{Pr}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ и $\text{Na}_6\text{Pb}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$) рассматриваемого структурного типа. Указанные составы были выбраны не только с точки зрения

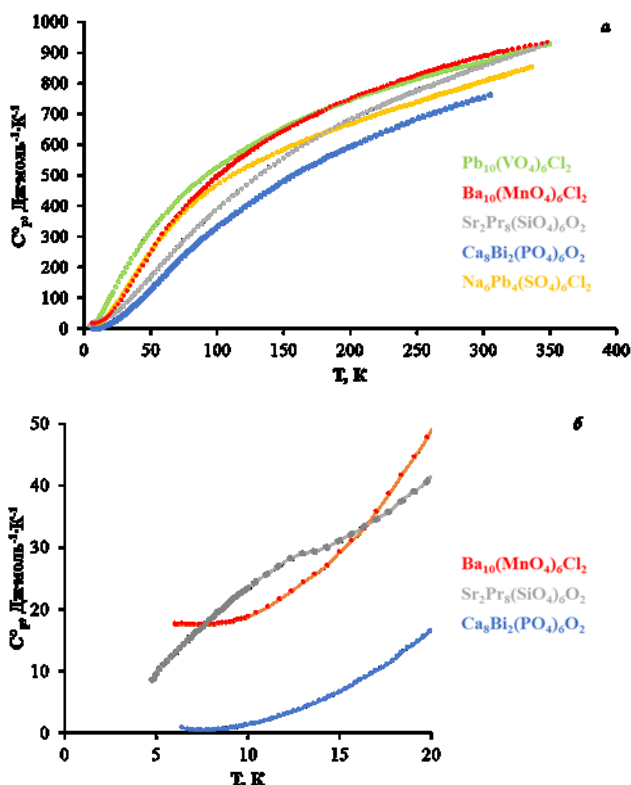


Рис. 20. Температурные зависимости изобарной теплоёмкости некоторых апатитов для $\text{Ba}_{10}(\text{MnO}_4)_6\text{Cl}_2$, $\text{Sr}_2\text{Pr}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ и $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ наблюдаются отклонения от монотонности (рис. 20*б*).

наличия разных тетраэдрообразующих ионов Т, но и в виду потенциальной технологической важности каждого вещества: $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ – природный источник ванадия, $\text{Ba}_{10}(\text{MnO}_4)_6\text{Cl}_2$ – температуростойкий керамический пигмент, $\text{Sr}_2\text{Pr}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ – ионный проводник, $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ – биосовместимый бактерицидный материал, $\text{Na}_6\text{Pb}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$ – матрица фосфоров.

Как следует из рис. 20*a*, для $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ и $\text{Na}_6\text{Pb}_4(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$ теплоёмкость возрастает монотонно во всём интервале температур проведённых измерений, тогда как

Температурная зависимость теплоёмкости $Ba_{10}(MnO_4)_6Cl_2$ демонстрирует аномальное поведение ниже 15 К. Подобные аномалии для соединений, содержащих ионы Mn^{5+} , связывают со спиновым упорядочением в области низких температур. Теплоёмкость $Sr_2Pr_8(SiO_4)_6O_2$ в диапазоне от 4,7 до 13,0 К также ведёт себя необычно. Вероятно, фазовый переход здесь связан с эффектом Кондо, заключающемся в увеличении электрического сопротивления празеодимсодержащих материалов из-за взаимодействия между спинами электронов проводимости и спинами примесей. Для $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ зарегистрировано увеличение теплоёмкости образца при температурах ниже 8 К, что может объясняться, например, вкладом фононов висмута.

Табл. 3. Рассчитанные значения фрактальной размерности структуры некоторых апатитов

	D / θ_{max}, К
$Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$	1,5 / 201
$Ba_{10}(MnO_4)_6Cl_2$	2,0 / 257,7
$Sr_2Pr_8(SiO_4)_6O_2$	1,6 / 358,6
$Na_6Pb_4(SO_4)_6Cl_2$	2,1 / 217

Из экспериментальных данных теплоёмкости исследуемых веществ по фрактальной версии теории Дебая были определены значения фрактальной размерности D (табл. 3).

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

Возможное применение термодинамических данных в отношении апатитов рассмотрено на примере термодинамического моделирования процесса внедрения стронция в гидроксиапатит костной ткани. Для этого был проведён теоретический расчёт термодинамических функций индивидуальных соединений и твёрдых растворов в системе $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ с помощью программного обеспечения «Therm'AP». Для проведения термодинамического моделирования процесса внедрения ионов стронция в кристаллическую структуру гидроксиапатита использовался метод равновесного комплекса «GIBBS», что позволило количественно охарактеризовать процесс растворения, происходящий в системе «осадок-раствор» при различных значениях концентрации ионов стронция в модельном растворе. В качестве модельной была выбрана система, состав которой симулировал по концентрациям и представленным ионам состав плазмы крови.

Как видно из рис. 21, 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 $Ca_7Sr_3(PO_4)_6(OH)_2$.

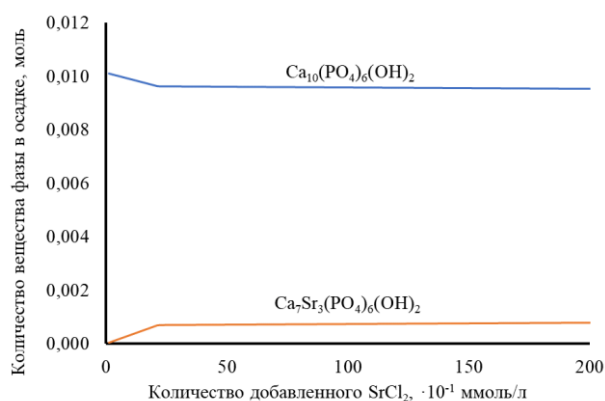


Рис. 21. Состав твёрдой фазы в системе «гидроксиапатит-модельная кровь» при изменении концентрации ионов стронция

Основной практической задачей изучения соединений со структурой апатита в данной работе является разработка биоматериалов на их основе, чему посвящена **Глава 7**. Широко известно, что благодаря кристаллохимической аналогичности гидроксиапатита и нативной костной ткани, материалы из данного вещества являются потенциально биосовместимыми.

Поскольку на практике предполагается *in vivo* взаимодействие гидроксиапатита с механоцитами, изучение его воздействия на их функциональные характеристики крайне необходимо. Учитывая тот факт, что на рынке присутствует достаточно большое количество костнозамещающих материалов на основе гидроксиапатита, исследование биосовместимости вещества, синтез которого описан в **Главе 3** и патенте, необходимо проводить в сравнении с имеющимися аналогами – костнозамещающими веществами Коллапан Д и О (пр-во ООО «Интермедапатит») (**раздел 7.1**).

Использование комплексной методики позволило показать, что гидроксиапатит, синтезированный методом осаждения из раствора, не токсичен для культуры дермальных фибробластов человека в системе *in vitro* (рис. 22). 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 интерлейкина-6 (ИЛ-6) в сериях с гидроксиапатитом аналогичны во всех опытах изменениям в контрольных сериях. Также установлено, что применяющиеся в клинической практике костнозамещающие препараты Коллапан (Д и О) обладают некоторой токсичностью по отношению к культуре дермальных фибробластов человека.

Предполагаемая причина появления устойчивого соединения подобного состава заключается в возможности формирования сверхструктуры в апатитах. Кроме того, апатит с аналогичным соотношением катионов (Ca₇Pb₃(PO₄)₆Cl₂) наблюдался в качестве промежуточного соединения в бинарной системе Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂-Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂.

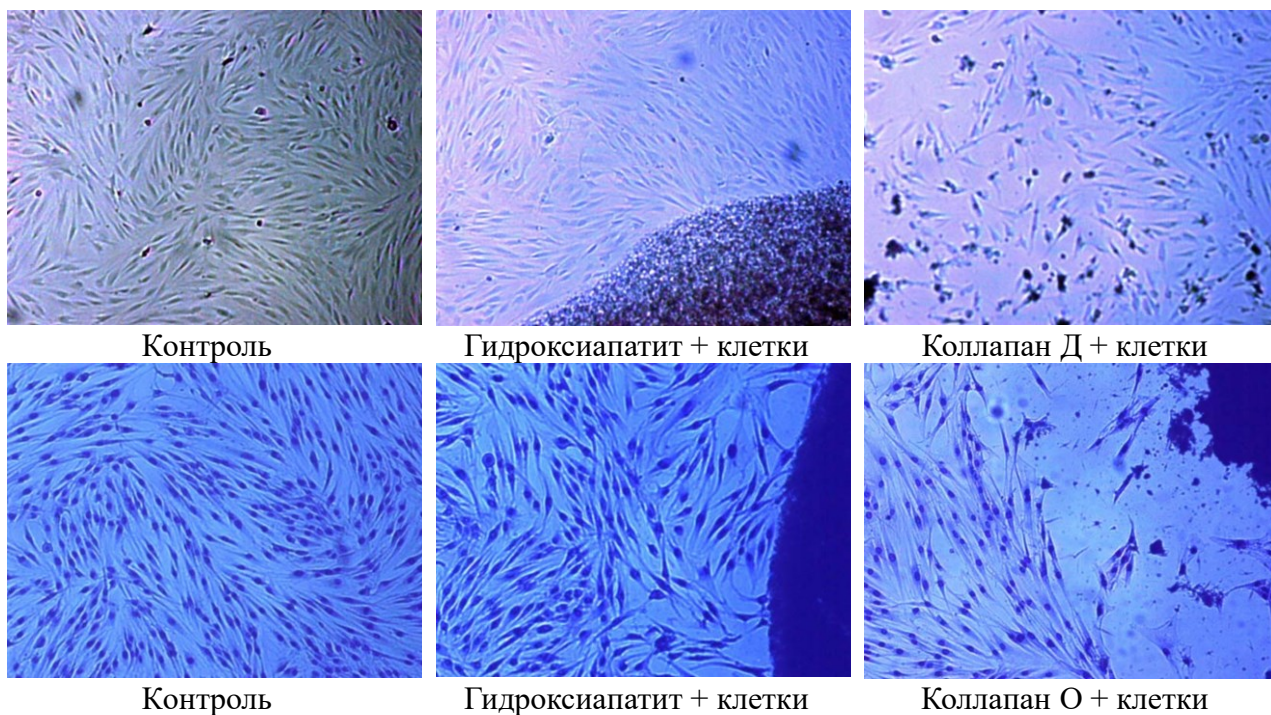


Рис 22. Результаты сравнительной оценки биосовместимости различных материалов на основе гидроксиапатита через 48 часов

Раздел 7.2 посвящён материалам на основе гидроксиапатита. На сегодняшний день $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ всё ещё рассматривается в качестве неорганической основы костнозамещающих материалов несмотря на низкую резорбируемость. В данном разделе рассмотрены возможности новых технологий получения керамики, расширяющие круг потенциального применения материала, а также использования дополнительных биоинертных компонентов. Кроме того, учитывая тот факт, что костная ткань представляет собой композитный материал, состоящий из органической и неорганической частей, проведены исследования в области создания химической основы такого материала из гидроксиапатита с хитозаном и коллагеном как наиболее перспективными органическими составляющими.

Основной причиной использования метода электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) для получения керамики из гидроксиапатита является возможность контроля многих параметров материала (размер зерна, трещиностойкость, плотность), подходящих для различных областей его применения. В представленном исследовании использовалась следующая схема режимов спекания гидроксиапатита. На первом этапе скорость нагрева составляла около $200\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, после достижения $600\text{ }^\circ\text{C}$ она снижалась до $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ (этап 2). На этапе 3 нагрев проводили до одной из 5 температур: $900, 950, 1000, 1050$ и $1100\text{ }^\circ\text{C}$. В конце процесса охлаждение проводилось со скоростью $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. В процессе спекания давление составляло 50 МПа .

На этапе получения керамики с использованием ЭИПС обнаружено нелинейное изменение величины усадки образцов (рис. 23). Для

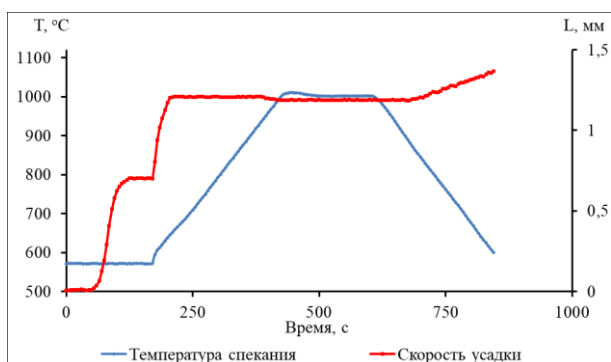


Рис. 23. Типичный график спекания гидроксиапатита (осаждённый гидроксиапатит, температура изотермической выдержки 1000 °С)

гидроксиапатита этот эффект подтверждает наличие некоторых изменений в кристаллической структуре, которые фиксировались по наличию эндотермических эффектов на кривой ДТА и скачку коэффициентов теплового расширения при соответствующей температуре.

Большинство керамических образцов, полученных методом ЭИПС, разрушились из-за механических

напряжений, возникающих из-за разницы теплового расширения различных полиморфных модификаций гидроксиапатита.

Другим способом улучшения механических свойств материалов на основе фосфатов кальция является их совместное использование с неорганическими биоинертными веществами. В исследовании были получены материалы из оксида циркония как матрицы с высокими прочностными характеристиками и фосфатных апатитов – гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и оксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ в качестве биоактивного компонента.

Изучение микроструктуры полученных керамик показало, что добавление апатитов приводит к появлению системы неразветвлённых пор со средним сечением 1×5 мкм, в отличие от керамики из оксида циркония (рис. 24), что находится на нижней границе оптимальных размеров пор, необходимых для проникновения клеток. При этом равномерное распределение гидроксиапатита в толще циркония способно индуцировать прорастание нативной костной ткани (остеогенез) в имплант, тем самым увеличивая прочность материала, не приводя к его полной инкапсуляции.

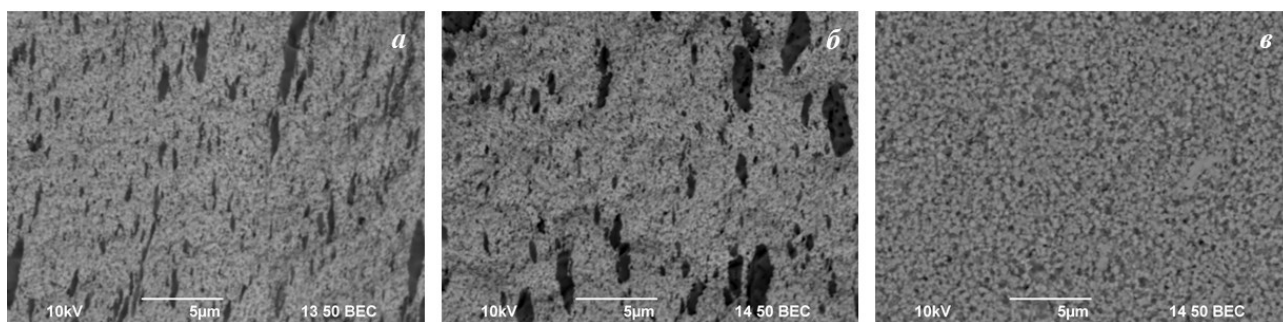


Рис. 24. АСМ изображения поверхности керамик $\text{ZrO}_2/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (а), $\text{ZrO}_2/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ (б) и ZrO_2 (в)

Табл. 4. Прочностные характеристики полученной керамики в сравнении с другими биоматериалами

	Твёрдость по Виккерсу, ГПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}
ZrO ₂ +20 масс.% Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	11,0(1)	2,9(1)
ZrO ₂ +20 масс.% Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ O	11,4(1)	3,2(1)
ZrO ₂	11,3(1)	3,6(1)
Glassceramics Cerabone	0,68	2,00
Glassceramics Biovert	0,50	0,5-1,0
Гидроксиапатит	0,60	1,0

Как видно из результатов исследований механических свойств керамики (табл. 4), использование композита гидроксиапатит (оксиапатит) / оксид циркония позволяет получить материал с существенно более высокими значениями твёрдости и

трещиностойкости, чем у известных аналогов.

В последние два десятилетия также интерес представляют гибридные органо-неорганические материалы, содержащие гидроксиапатит. Их использование перспективно для создания скаффолдов для тканевой инженерии. В качестве органических соединений для получения синтетических скаффолдов обычно используют биорезорбируемые полимеры и полисахариды, в частности, хитозан.

Табл. 5. Прочность на разрыв и деформация плёнок на основе хитозана, модифицированного гидроксиапатитом

Массовая доля ГАП, масс.%	σ, МПа	ε, %
0	24,0±0,2	1,9
1	35,7±0,3	2,1
3	36,6±0,3	2,2
5	38,5±0,3	2,0
10	19,5±0,2	2,0
15	17,2±0,2	1,8
20	15,4±0,1	1,8

Нами были получены пористые и непористые плёнки хитозана с различным (0 – 40 масс.%) содержанием гидроксиапатита. Было установлено, что добавление гидроксиапатита снижает кристалличность хитозана и приводит к его аморфизации, а также снижению температуры его размягчения. Что касается механических свойств полученных плёнок, то добавление от 1 до 5 масс.% гидроксиапатита к раствору

хитозана позволило увеличить напряжение при разрыве плёнки до 38,5 МПа, при этом величина деформации практически не изменилась по сравнению с исходным полисахаридом (табл. 5). Полученные результаты свидетельствуют о более высокой прочности синтезированных материалов по сравнению с аналогами. Таким образом, полученные материалы могут быть использованы для разработки скаффолдов для тканевой инженерии.

Среди задач современного биомедицинского материаловедения особый интерес вызывает потенциальная возможность запуска процесса синтеза костнозамещающего органо-неорганического композита с архитектурой, близкой к нативной ткани, *in vitro*. 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 *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 ряда млекопитающих, однако в последние годы всё большее внимание уделяется рыбному коллагену: он гипоаллергенен и обладает трансдермальными свойствами.

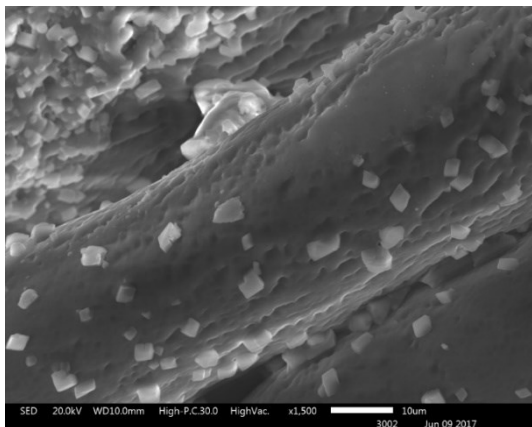


Рис. 25. Фибриллы коллагена, частично минерализованные микрокристаллами гидроксиапатита

подтверждает наличие химического взаимодействия между двумя фазами с образованием органо-неорганического композиционного материала. Таким образом, был осуществлён первый этап остеогенеза на модели *in vitro*.

Вопросам химической модификации гидроксиапатита посвящены **разделы 7.3-7.7.**

В **Главе 3** описано получение окрашенных апатитов составов $\text{Ca}_{10}(\text{P}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4)_6\text{O}$ и $\text{Ca}_{10}(\text{P}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_4)_6\text{O}$. Указанные фазы обратили на себя внимание как потенциальные пигменты, которые могут быть биологически совместимыми благодаря своей структуре и химическому составу. Основное направление использования таких веществ – эстетическая косметология, в частности – татуаж, также возможно использование для окрашивания костных цементов. В связи с этим было необходимо провести исследование их токсичности (рис. 26), чему **посвящён раздел 7.3.**

Результаты Mn-апатита показали, что экстракты как в разведении 1:1, так и в разведении 1:8 демонстрируют отсутствие цитотоксичности. Экстракты образцов без разведения обладают выраженной токсичностью в течение 1 суток экстракции. Экстракты Cr-апатита сохраняют выраженную цитотоксичность при всех разведениях и при обоих сроках экстракции. Эти результаты демонстрируют, что Cr^{5+} наряду с Cr^{6+} токсичен и может быть причиной

возникновения контактного дерматита, реакции гиперчувствительности и более тяжёлых последствий.

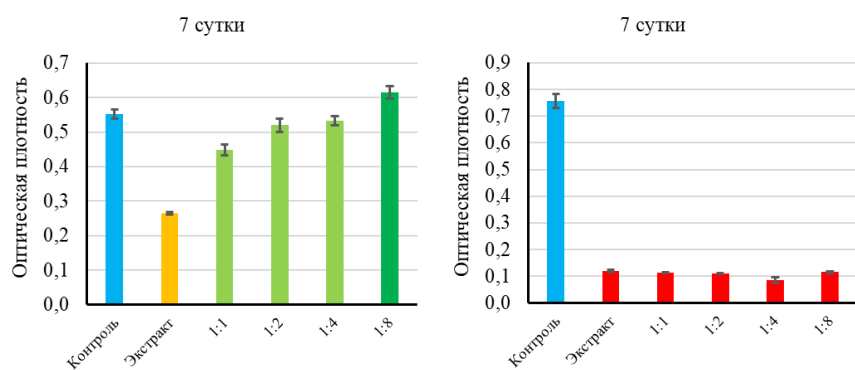


Рис. 26. Результаты МТТ-теста на 7 сутки для $\text{Ca}_{10}(\text{P}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_4)_6\text{O}$ (слева) и $\text{Ca}_{10}(\text{P}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{O}_4)_6\text{O}$ (справа)

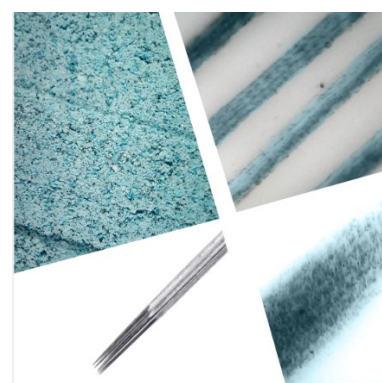


Рис. 27. Результат нанесения $\text{Ca}_{10}(\text{P}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_4)_6\text{O}$ на ПВХ материал с помощью татуировочных игл

Таким образом, только Mn-апатит оказался нетоксичным, а, значит, пригодным для дальнейших исследований. Этот пигмент был протестирован при нанесении на тренировочный материал на основе ПВХ для татуировок (рис. 27), показав перспективность в качестве грейвош пигмента оттеночного типа.

Отдельного рассмотрения заслуживают висмутсодержащие апатиты различного катионного и анионного составов. С одной стороны, в литературе есть много упоминаний антимикробной (бактерицидной и фунгицидной) активности висмутсодержащих соединений. С другой стороны, для висмут-апатитов сложно найти одновременно существующие данные о цитотоксичности по отношению к клеткам человека и об антибактериальной активности. Поэтому в настоящей работе предпринята попытка более системного последовательного подхода к данному вопросу.

В первую очередь проведено изучение «родоначальника» висмут-апатитов – $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ контактным методом для первичной оценки возможности нефатального взаимодействия подобного рода материалов с клетками человека (раздел 7.4). Для исследования биологической реакции клеток человека на его воздействие на модели *in vitro* был применён метод прямого контакта с использованием мезенхимальных стромальных клеток (МСК). Чтобы оценить жизнеспособность клеток не только на поверхности вещества, но и внутри материала будущего импланта, были получены пористые керамические образцы $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ ($V = 0,16 \pm 0,03 \text{ см}^3$, пористость = $70,4 \pm 0,1 \%$).

При использовании окраски кальцеином на поверхности образцов определяется большое количество флюоресцирующих живых клеток (рис. 28), имеющих типичную веретеновидную форму с выраженными отростками. Полученные результаты свидетельствуют об адгезии МСК на поверхности

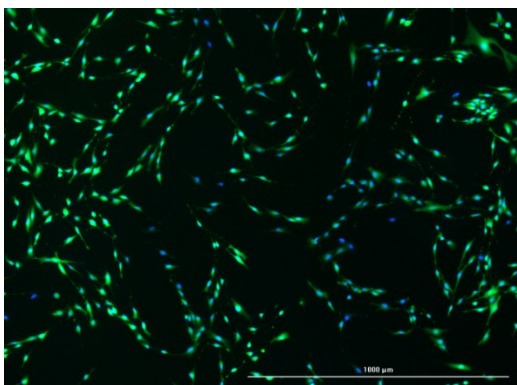


Рис. 28. МСК на поверхности керамики $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ (ядра клеток окрашены флуорохромом Hoechst 3334, цитоплазма – Calcein AM)

исследуемого материала и сохранении ими высокой жизнеспособности в процессе культивирования при стандартных условиях.

Высокая пористость образцов в сочетании с высокими сорбционными свойствами материала является важнейшей качественной характеристикой, которая предполагает его эффективность при клиническом применении. Адгезия МСК к исследуемому материалу $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 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, т.е. перспективны для клинического применения.

На основе $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ был синтезирован ряд веществ, химически модифицированных как в катионной, так и анионной подрешётке, и изучена их цитотоксичность (разделы 7.5 и 7.6).

Кроме висмута в состав апатитного материала могут быть включены и другие ионы, например, натрий, для улучшения биосовместимости. Помимо модификаций в катионной подрешётке структуры, возможны также анионные замещения, в частности, фтором, что расширяет спектр применения таких материалов до

стоматологии.

В связи с этим, были синтезированы апатиты составов $\text{Ca}_{10-2x}\text{Bi}_x\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ($x = 1, 2, 3, 4$) и проведено их всестороннее изучение. Данные МТТ-теста (рис. 29) демонстрируют отсутствие цитотоксичности всех исследованных образцов. При этом обращают на себя внимание аномальные значения относительной интенсивности роста клеток в случае составов

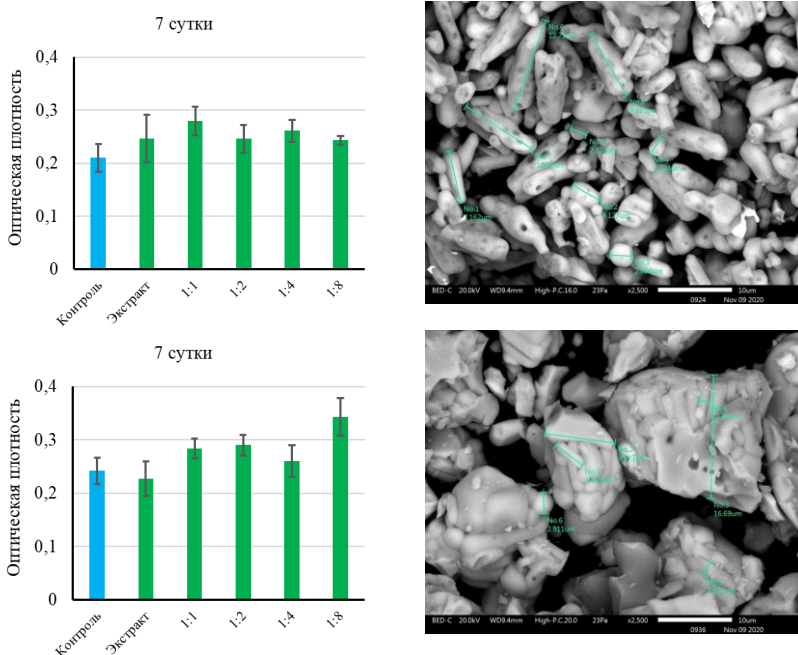


Рис. 29. Результаты МТТ-теста и СЭМ-изображения апатитов $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (сверху) и $\text{Ca}_6\text{Bi}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (снизу)

$\text{Ca}_6\text{Bi}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и особенно $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Согласно исследованиям морфологии, именно эти составы отличаются бóльшей сфероидальностью частиц, что облегчает проникновение отдельных мельчайших (до 100 нм) представителей сквозь клеточную мембрану, что, возможно, и является причиной наблюдаемых явлений.

Следующим шагом в области получения и исследования потенциальных биоматериалов на основе замещённых апатитов стало изучение $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ и $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{VO}_4)_{0,5}\text{O}$. При выборе указанных объектов, во-первых, предпочтение отдано оксипроизводным против фторапатитов для увеличения области возможного применения материала, во-вторых, катионный состав выбран на основе предыдущих исследований как наиболее перспективный с точки зрения цитотоксичности и стимуляции пролиферации клеток.

На первом этапе проведено дополнительное детальное исследование фазовой устойчивости рассматриваемых апатитов в деионизированной воде, фосфатно-солевом буфере и 0,25 % растворе трипсина.

Согласно полученным данным порошковой рентгенографии и элементного анализа, наблюдается полное сохранение структурного типа апатита в ходе исследования. Также было показано, что равномерность распределения элементов по образцу не нарушается в течение всего эксперимента во всех трёх средах. Микроструктура порошка не претерпела существенных изменений: не наблюдается процессов агломерации и диссоциации исходных сфероидальных частиц длиной около 5 мкм и 1-2 мкм в поперечнике.

$\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ показал ранг цитотоксичности 0-1 и с этой точки зрения может быть рекомендован для изготовления изделий медицинского назначения (рис. 30). В случае $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{VO}_4)_{0,5}\text{O}$ неразбавленные экстракты и экстракты, разбавленные в соотношении 1:1, проявляли выраженную токсичность, причём токсичность несколько возрастала при увеличении продолжительности экстракции. При разведении экстракта негативное

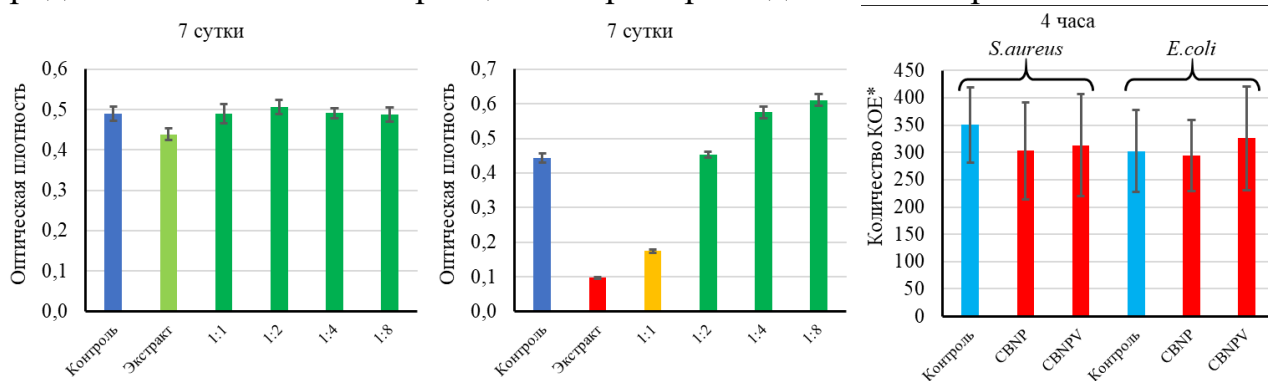


Рис. 30. Результаты МТТ-теста $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ (слева), $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{VO}_4)_{0,5}\text{O}$ (в центре) и исследования их антибактериальной активности (справа)

*КОЕ – колониеобразующие единицы; CBNP – $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_6\text{O}$, CBNPV – $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{VO}_4)_{0,5}\text{O}$

воздействие снижалось. 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.

Заключительным этапом стало исследование антибактериальной активности фаз $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ и $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{VO}_4)_{0,5}\text{O}$, как обладающих наибольшей перспективностью клинического применения (раздел 7.7) и отвечающих задачам поиска новых антимикробных средств, способных бороться с растущей угрозой множественной резистентности микроорганизмов к традиционным антибиотикам.

При проведении эксперимента в течение 4 часов исследуемые микроорганизмы *S. aureus* и *E. coli* сохраняли свою жизнеспособность как на стекле, так и на испытуемых образцах. При этом, количество клеток существенно не уменьшалось (рис. 30). Таким образом, образцы не проявляли антибактериальную активность в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий, а полученные данные подтверждают ранее опубликованные результаты о биосовместимости висмут-апатитов, однако полностью расходятся в вопросе оценки их антибактериальной активности.

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 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и нецитотоксичных висмут-апатитов $\text{Ca}_{10-2x}\text{Bi}_x\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ($x = 1, 2, 3, 4$).
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 $r_{\text{cp}}(\text{M})/r_{\text{cp}}(\text{T})$ и угла «скручивания» метапризм M^{4f}O_9 (φ).
3. Установлено, что в случае катионного изоморфизма в системах $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 - \text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ и $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2 - \text{Pb}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 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 *6h*. В случае формирования дефектных структур катионные вакансии локализуются преимущественно в позициях *4f*.
4. Расширены представления о понятиях изодиморфизма и морфотропии при анализе формирования твёрдых растворов в системах $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 -$

$Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ (совершенный изоморфизм между крайними членами с разной структурой – собственно изодиморфизм) и $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2 - Pb_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ (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 Т (анизотропное расширение с приоритетным направлением расширения a – для силикатов, с приоритетным направлением расширения c – для сульфатов и фосфатов).

6. Для апатитов состава $Sr_2PЗЭ_8(SiO_4)_6O_2$, где PЗЭ: La-Lu, кроме Ce, Pm, Tm, Yb, обнаружена вторичная периодичность изменения величины коэффициента объёмного теплового расширения, обусловленная спецификой заполнения 4f-подуровня электронами. Аномалии термических деформаций твёрдых растворов в бинарных системах $Pb_{10}(PO_4)_6F_2 - Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$, $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2 - Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$, $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2 - Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ 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 $P\bar{6}$): $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$, $Ca_{10}(VO_4)_6Cl_2$, $Ca_{10}(CrO_4)_6F_2$, $Ca_{10}(CrO_4)_6Cl_2$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; понижение симметрии от гексагональной до моноклинной (предположительно $P6_3/m \rightarrow P2_1/m$ или $P2_1$): $Sr_{10}(CrO_4)_6Cl_2$, $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$, $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$, $Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$, $Na_6Cd_4(SO_4)_6Cl_2$; изменение симметрии от гексагональной до ромбической (предположительно $P6_3/m \rightarrow Pna2_1$): $Na_6Ca_4(SO_4)_6F_2$. Кроме того, обнаружен низкотемпературный переход для $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$, предположительно приводящий к формированию сверхструктуры.

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 $\text{Ca}_7\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

10. Получен ряд материалов на основе гидроксиапатита с перспективными для дальнейшего применения свойствами: композиты ГАП/ ZrO_2 – пористые керамики с высокими значениями трещиностойкости и твёрдости (керамические импланты), ГАП/хитозан – высокопрочные плёнки (скаффолды для тканевого инжиниринга), $\text{Ca}_{10}(\text{P}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4)_6\text{O}$ – нецитотоксичный пигмент голубого цвета (пигмент для эстетической косметологии), $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ и $\text{Ca}_{10-2x}\text{Bi}_x\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ($x = 1, 2, 3, 4$) – 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 $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ и $\text{Ca}_8\text{BiNa}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{VO}_4)_{0,5}\text{O}$ 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.

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. Vaikie, 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 № 14-03-31234 мол_а, гранта РФФИ № 16-33-60172 мол_а_дк, гранта Нижегородской области в сфере науки, техники и технологии, гранта РФФИ № 19-44-230040 р_а, проекта Минобрнауки РФ № 075-15-2020-808, программы стратегического академического лидерства Университета Лобачевского «Приоритет 2030», 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. Н.С. Курнакова РАН – Конкурса научных работ им. академика Г.Г. Уразова (за работы в области физико-химического анализа, материаловедения, химической технологии переработки природного сырья).

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Главы в монографиях:

1. **Bulanov E.N.**, Golitsyna O.N., Stasenko K.S., Skoblikov N.E., Knyazev A.V. Crystal-Chemical and Thermodynamic Aspects of Isomorphic Substitutions in Bioceramic Materials // Chapter 2 in “Bioceramics: Advances in Applications and Research” edited by Micheal B. Heidelberg, Nova Science Publishers, Inc. NY. 2022. P. 65-108. ISBN 979-8-88697-137-8 (Scopus)
2. **Bulanov E.N.**, Knyazev A.V. High-temperature in situ XRD investigations in apatites. Structural interpretation of thermal deformations // Chapter 7 in “Apatite: Synthesis, Structural Characterization and Biomedical Applications”. Nova Science Publishers, Inc. NY. 2014. P. 173-200. ISBN: 978-1-63321-500-9 (Scopus)

Публикации в журналах:

1. **Bulanov E.N.**, Vasileva A.A., Golitsyna O.N., Shvareva A.G., Knyazev A.V. Search for new apatite-like phases for lead utilization based on crystal structure and thermal expansion // Journal of the Serbian Chemical Society. 2024. V. 89. Issue 3. P. 415-428. (WoS, Scopus)
2. **Bulanov E.N.**, Stasenko K.S., Egorikhina M.N., Zaslavskaya M.I., Aleynik D.Ya. On the role of vanadium in the structure and properties of calcium-bismuth-sodium oxyapatite // Solid State Sciences. 2024. V. 151. Article number 107527. (WoS, Scopus)
3. Vasileva A.A., Kazakovtsev S.A., Guseinov D.V., Ezhevskii A.A., Egorikhina M.N., Aleynik D.Ya., **Bulanov E.N.** Synthesis, some physicochemical and biomedical properties of colored apatite-structured compounds with Mn^{5+} and Cr^{5+} // ChemistrySelect. 2024. V. 9, 9, article number e202400524. P. 1-17. (WoS, Scopus)
4. **Bulanov E.N.**, Golitsyna O.N., Ostrovskaya Yu.V., Egorikhina M.N., Zaslavskaya M.I., Aleynik D.Ya. Synthesis, crystal structure and biological activity of bismuth-sodium-oxoapatite // Ceramics International. 2024. V. 50. Issue 7. Part A. P. 11150-11157. (WoS, Scopus)

5. **Bulanov E.N.**, Vasileva A.A., Kazakovtsev S.A., Golitsyna O.N., Syrov E.V., Knyazev A.V. Search for new apatite-like pigments: from synthesis to color measurements // *Ceramics International*. 2023. V. 49. P. 34097-34104. (WoS, Scopus)
6. **Bulanov E.N.**, Golitsyna O.N., Shvareva A.G., Korokin V.Z., Knyazev A.V. Synthesis and thermal expansion of SrREE₄(SiO₄)₃O apatites // *Bulletin of Materials Science*. 2023. V. 46. article number 229. (WoS, Scopus)
7. **Bulanov E.N.**, Stasenko K.S., Golitsyna O.N., Kyashkin V.M., Knyazev A.V. Unexpected morphotropic transition in apatites and its possible influence on the application of apatite-based materials // *Ceramics International*. 2022. V. 48. Issue 7. P. 9858-9863. (WoS, Scopus)
8. **Bulanov E.N.**, Stasenko K.S., Golitsyna O.N., Egorikhina M.N., Aleynik D.Ya., Skoblikov N.E., Knyazev A.V. Crystal-chemical and morphological interpretation of biocompatibility of compounds in Ca-Na-Bi-fluorapatite system // *Dalton Transactions*. 2022. V. 51. P. 969 – 977. (WoS, Scopus)
9. **Bulanov E.N.**, Petrov S.S., Knyazev A.V. New iodine-apatites: synthesis and crystal structure // *Turkish Journal of Chemistry*. 2021. V. 45. Issue 5. P. 1444-1453. (WoS, Scopus)
10. **Буланов Е.Н.**, Петров С.С., Сюй Ц., Князев А.В., Скобликов Н.Э. Синтез и кристаллическая структура некоторых Ва-апатитов // *Журнал неорганической химии*. 2021. Т. 65. № 4. С. 427-431. (WoS, Scopus)
11. **Bulanov E.N.**, Stasenko K.S., Aleynik D.Y., Egorikhina M.F., Charykova I.N., Knyazev A.V. Making bioceramics from CaBiPO-apatite // *Bulletin of Materials Science*. 2021. V. 44. Article 17. P. 1-5. (WoS, Scopus)
12. **Bulanov E.N.**, Silina N.E., Lelet M.I., Knyazev A.V., Smirnova L.A., Aleynik D.Y., Charykova I.N. Studying the physicochemical properties of nanohydroxyapatite-chitosan composites // *Bulletin of Materials Science*. 2020. V. 43. Article 91. P. 1-6. (WoS, Scopus)
13. Корокин В.Ж., **Буланов Е.Н.**, Князев А.В. Получение биомиметических материалов на основе коллагена и гидроксипатита // *Журнал прикладной химии*. 2019. Т. 92. № 3. С. 365-369. (WoS, Scopus)
14. Knyazev A.V., **Bulanov E.N.**, Smirnova N.N., Korshak K.S., Xu Z., Sarmini Yu.A. Synthesis, structure and thermodynamic properties of Ba₅(MnO₄)₃Cl apatite // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2019. V. 129. P. 30-35. (WoS, Scopus)
15. **Bulanov E.N.**, Boldin M.S., Knyazev A.V., Korokin V.Z., Popov A.A. Obtaining Ceramic Materials from Hydroxyapatite Using Spark-Plasma Sintering // *High Temperature Materials and Processes*. 2018. V. 37. Issue 7. P. 613-618. (WoS, Scopus)
16. **Bulanov E.N.**, Korshak K.S., Lelet M.I., Knyazev A.V., Baikie T. Bi-apatite: synthesis, crystal structure and low-temperature heat capacity // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2018. V. 124. P. 74-78. (WoS, Scopus)

17. Knyazev A.V., **Bulanov E.N.**, Smirnova N.N., Korokin V.Zh., Shushunov A.N., Blokhina A.G., Xu Ziyang. Thermodynamic and thermophysical properties of synthetic britholite $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2017. V. 108. P. 38-44. (WoS, Scopus)
18. **Bulanov E.N.**, Wang J., Knyazev A.V., White T., Manyakina M., Baikie T., Lapshin A.N., Dong Z. Structure and thermal expansion of calcium-thorium apatite, $[\text{Ca}_4]^{\text{F}}[\text{Ca}_2\text{Th}_4]^{\text{T}}[(\text{SiO}_4)_6]\text{O}_2$ // *ACS Inorganic Chemistry*. 2015. V. 54. P. 11356-11361. (WoS, Scopus)
19. Князев А.В., **Буланов Е.Н.**, Корокин В.Ж. Синтез, строение и тепловое расширение апатитов $\text{Sr}_5(\text{AO}_4)_3\text{L}$ (A = P, V, Cr; L = F, Cl, Br) // *Неорганические материалы*. 2015. № 3. С. 245-256. (WoS, Scopus)
20. Knyazev A.V., **Bulanov E.N.**, Korokin V.Zh. Thermal expansion of solid solutions in apatite binary systems // *Materials Research Bulletin*. 2014. V. 61. P. 47-53. (WoS, Scopus)
21. Knyazev A.V., **Bulanov E.N.**, Smirnova N.N., Korokin V.Zh., Shushunov A.N., Blokhina A.G. Low-temperature heat capacity and thermal expansion of synthetic caracolite $\text{Na}_3\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ // *Thermochimica Acta*. 2014. V. 596. P. 1-5. (WoS, Scopus)
22. Князев А.В., **Буланов Е.Н.**, Корокин В.Ж. Синтез и тепловое расширение соединений $\text{M}^{\text{I}}_3\text{M}^{\text{II}}_2(\text{SO}_4)_3\text{L}$ (L-галоген) со структурой апатита // *Неорганические материалы*. 2014. Т. 50. № 5. С. 559-567. (WoS, Scopus)
23. Князев А.В., **Буланов Е.Н.**, Коршунов А.О., Крашенинникова О.В. Синтез и тепловое расширение некоторых лантаноид-содержащих апатитов // *Неорганические материалы*. 2013. Т. 49. № 11. С. 1222-1227. (WoS, Scopus)
24. Князев А.В., **Буланов Е.Н.**, Алейник Д.Я., Чарыкова И.Н., Земсков А.Е., Калентьев А.В. Синтез и исследование нано-размерного гидроксипатита на модели *in vitro* // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2012. №5. С. 88-94. (РИНЦ)
25. Князев А.В., **Буланов Е.Н.**, Лапшин А.Н. Синтез, спектроскопическое исследование и фактор-групповой анализ хлорид трисванадатов двухвалентных катионов $\text{M}^{\text{II}}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$) // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2012. №3. С. 87-91. (РИНЦ)
26. Князев А.В., **Буланов Е.Н.**, Власова Е.В. Синтез вискеров из гидроксипатита // *Перспективные материалы*. 2012. №2. С. 42-45. (WoS, Scopus)
27. Knyazev A.V., Chernorukov N.G., **Bulanov E.N.** Apatite-structured compounds: synthesis and high-temperature investigation // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. V. 132. P.773-781. (WoS, Scopus)

Патенты:

1. **Буланов Е.Н.**, Князев А.В. Способ получения биосовместимых висмут-апатитов // Патент РФ № RU 2776293 С1 Дата подачи заявки 10.12.2021. Опубликовано 18.07.2022
2. **Буланов Е.Н.**, Князев А.В., Корокин В.Ж., Блохина А.Г. Способ получения наногидроксиапатита // Патент РФ № 2614722. Дата подачи заявки 17.12.2015. Опубликовано 29.03.2017. Бюл. № 10.

Прочие рецензируемые публикации:

1. **Bulanov E.N.**, Golitsyna O.N., Stasenko K.S., Knyazev A.V. Synthesis of apatite-structured compounds: approaches and their difficulties // Chapter 1 in “Advances in Chemistry Research”. V. 75. Nova Science Publishers, Inc. NY. P. 1-34. 2022. ISBN 979-8-88697-321-1, ISSN 1940-0950
2. **Bulanov E.N.**, Boldin M.S., Knyazev A.V., Lantzev E.A., Dmitrienko A.S. Hydroxyapatite/zirconium oxide ceramics obtained by spark-plasma sintering // Applied Solid State Chemistry. 2018. №1. P. 23-28. (РИНЦ)
3. **Bulanov E.N.**, Knyazev A.V., Lelet M.I. Thermodynamic modeling of the process of introduction of strontium into hydroxyapatite of bone tissue // Applied Solid State Chemistry. 2017. №1. P. 42-47. (РИНЦ)
4. Корокин В.Ж., **Буланов Е.Н.** Синтез и тепловое расширение некоторых оксоапатитов $\text{SrLn}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (Ln – Pr, Sm, Eu) // Концепт. Современные научные исследования. 2014. Выпуск 2. ART 55074. (РИНЦ)