

# ISOMORPHISM OF CALCIUM HYDROXYAPATITE AND PROBLEMS ENDO-AND EXOECOLOGY

Shpak A.P., Karbovskii V.L.\*, Trachevskii V.V.<sup>(1)</sup>,  
Smolyak S.S.<sup>(1)</sup>, Kurgan N.A.<sup>(1)</sup>, Vlaykov G.G.<sup>(1)</sup>.

Institute of Metal physics, NAS of Ukraine, 36 Vernadsky blvd., Kiev, 03142 Ukraine

<sup>(1)</sup>Technical center NAS of Ukraine, str. Pokrovskaya, 13, Kiev, Ukraine

## Conclusion

Last years research interest has sharply increased in compounds with apatites structure in connection with development of applications as the artificial bioactive materials compatible with a bone fabric, luminophor and working bodies of lasers, high-sensitive to a moisture and alcohol of sensors, exchangers, and also matrixes for a burial place of radioactive waste products and stores of ecologically dangerous compounds (Pb, Cd, Cu, F).

However, the prospects of their application cannot be full enough covered and proved without revealing interrelation of isomorphous replacements in apatite structure and properties of these derivatives as only in such way it is possible to characterize a role of various impurity and modifying additives and to predict directions of practical use of apatites.

Crystal lattice calcium hydroxyapatite is openwork and labile enough for realization of a various degree of replacement both in cationic and in anionic sublattice. Regular researches of replacements of calcium in hydroxyapatites on univalent metals were earlier carried out. Replacements with elements in high-valent conditions practically were not studied. It is possible to expect, that such modifying will expand an possibility directed to influence on apatite structure to get achievements in practically significant properties.

## Results and discussion

In this work two specimen hydroxyapatite with isomorphous replacement in initial structure of calcium on uranium is investigated. First is produced obtain by drying of a deposit isomorphous substituted calcium hydroxyapatite the generated after the end of reaction in solution at 150 °C and its subsequent thermal processing at 900 °C. Second is a matrix produced with an air - dry condition sorption of uranium from a solution.

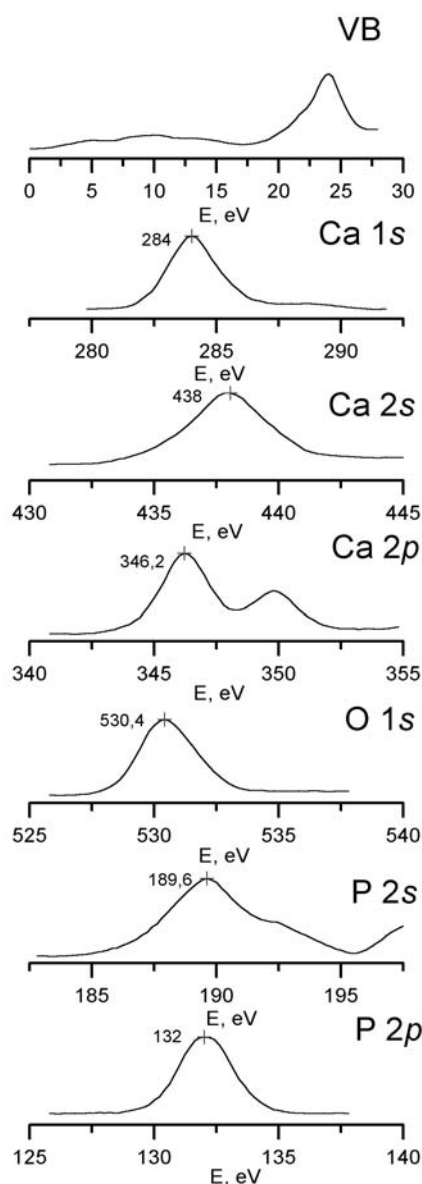


Fig. 1. XPS-spectres uraniumiferous hydroxyapatite

\*Fax: 38(044)424 2561 E-mail: [karb@imp.kiev.ua](mailto:karb@imp.kiev.ua)

Researches were carried out by X-ray, IR-and EXAFS-spectroscopy, and also quantum-mechanical calculations in cluster  $X_\alpha$  and LMTO approximation. The settlement data have shown the satisfactory agreement with experiment.

It is shown that sublattice submitted by phosphatic tetrahedrons determin the formation of spatial distribution of electronic densities of state of researched substances.

It is revealed that compounds containing  $U^{4+}$  are not formed as a result of reaction of an ionic exchange in water solutions but there is a formation of the compounds including  $U^{6+}$  as  $UO_2^{2+}$ . It is established, that in the second sample atoms of uranium are located not only on a surface but also in volume of a sample. Also in the investigated samples of apatite presence of  $CO_3^{2-}$ -groups caused by isomorphic replacement in anionic sublattice is revealed.

### Conclusions

The study of changes of binding energy of levels depth-first atoms, has specified significant deviations of positions of oxygen 1s-levels in comparison with an initial lattice that can testify to significant distortion of phosphatic tetrahedrons. Observed IR spectra show significant widening of strips of

characteristic tetrahedrons vibrations, that also testifies to significant downturn of their symmetry and essential change of atom  $O_{(3)}$  position. Thus substitutions of uranium atoms in hydroxyapatite structure occurs mainly in  $Ca_{(1)}$  positions.

### References

1. Shpak A.P., Karbovskii V.L., Trachevskii V.V. Apatites, Kiev, Academperiodika, 2002, pp. 414. ( In Russian).
2. Kanazava T. Inorganic phosphatic materials, Transl. from Eng. edited by Shpak A.P. and Karbovskii V.L., Kiev, Naukova dumka, 1998. ( In Russian).
3. Shpak A.P., Trachevskii V.V., Karbovskii V.L. Actinoides in technogenesis. Actinoides in self-organizing systems. Kiev " Academperiodika", 2002. ( In Russian).
4. Shpak A.P., Trachevskii V.V., Karbovskii V.L. The nature of bioactivity actinoides. Actinoides in self-organizing systems. Kiev, "Academperiodika", 2002. ( In Russian).
5. Shpak A.P., Trachevskii V.V., Karbovskii V.L. Physical-chemical actinoides. Kiev, "Academperiodika", 2001. ( In Russian).

# ИЗОМОРФИЗМ КАЛЬЦИЕВОГО ГИДРОКСОПАТИТА И ПРОБЛЕМЫ ЭНДО- И ЭКЗОЕКОЛОГИИ

Шпак А.П., Карбовский В.Л.\*<sup>(1)</sup>, Трачевский В.В.<sup>(1)</sup>,  
Смоляк С.С.<sup>(1)</sup>, Курган Н.А.<sup>(1)</sup>, Влайков Г.Г.<sup>(1)</sup>

Институт металлофизики им.Г.В.Курдюмова НАН Украины,  
бульв. акад. Вернадского, 36, Киев, Украина

<sup>(1)</sup> Технический центр НАН Украины,  
ул. Покровская,13, Киев, Украина

## Ведение

В последние годы исследовательская заинтересованность в составах со структурой апатита резко возросла в связи с расширением применения в качестве искусственных биоактивных материалов, совместимых с костной тканью, люминофоров и рабочих тел лазеров, высокочувствительных к присутствию влаги и алкоголя сенсоров, ионообменников, а также матриц для захоронения радиоактивных отходов и накопителей экологически опасных соединений (Pb, Cd, Cu, F).

Однако перспектива их применения не может быть достаточно полно освещена и обоснована без выявления взаимосвязи изоморфных замещений в структуре апатита и свойствами этих производных, так как только в этом случае можно охарактеризовать роль различных примесей и модифицирующих добавок и прогнозировать направления практического использования апатитов.

Кристаллическая решетка гидроксопатита кальция ажурная и достаточно лабильная для реализации различной степени замещения как в катионной, так и в анионной подрешетках. Ранее проводились систематические исследования замещений кальция в гидроксопатите на одновалентные металлы. Замещения на элементы в высоковалентных состояниях практически не изучались. Можно ожидать, что такого рода модифицирование расширит возможность направленно влиять на структуру апатита с целью достижения практически значимых свойств.

## Результаты и обсуждение

В работе исследовано два образца гидроксопатита с изоморфным замещением в исходной структуре кальция на уран. Один получен высушиванием осадка изоморфнозамещенного гидроксопатита кальция, сформировавшегося после завершения

реакции в растворе при 150 °С и последующей его термической обработкой при 900 °С.

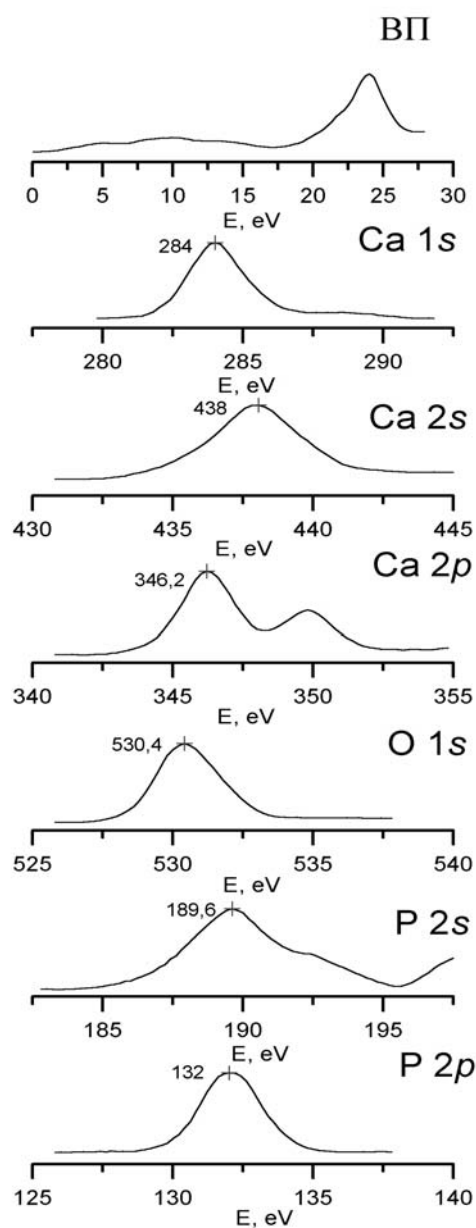


Рис. 1. РФС-спектры урансодержащего гидроксопатита

\*Факс: 38(044)424 2561 E-mail: [karb@imp.kiev.ua](mailto:karb@imp.kiev.ua)

Другой является матрицей, доведенной довоздушно-сухого состояния сорбцией урана из раствора.

Исследования проводились методами рентгеновской, ИК- и EXAFS-спектроскопии, а также квантовомеханических расчетов в кластерном  $X_\alpha$  и LMTO приближении. Расчетные данные показали удовлетворительное согласие с экспериментом.

Показано, что подрешетка, представленная фосфатными тетраэдрами, является определяющей в формировании пространственного распределения плотности электронных состояний исследуемых веществ.

Обнаружено, что в результате реакции ионного обмена в водных растворах не формируются соединения, содержащие  $U^{4+}$ , а происходит образование соединений, включающих  $U^{6+}$  в виде  $UO_2^{2+}$ . Установлено, что во втором образце атомы урана локализованы не только на поверхности, но и в объеме образца. В изученных образцах апатита обнаружено наличие  $CO_3^{2-}$  групп, так же обусловленное изоморфным замещением в анионной подрешетке.

#### **Выводы**

Изучение изменений уровней энергии связи остовных атомов, указало на значительные отклонения положений кислородных 1s-уровней, в сравнении с исходной решеткой,

что может свидетельствовать о значительном искажении фосфатных тетраэдров. Наблюдаемые ИК спектры показывают значительное уширение полосы характеристических колебаний тетраэдров, что также свидетельствует о значительном понижении их симметрии и существенном изменении положения атома  $O_{(3)}$ . Таким образом, имеются основания полагать, что вхождение атомов урана в структуру гидроксоапатита происходит преимущественно в  $Ca_{(1)}$  позициях.

#### **Литература**

1. Шпак А.П., Карбовский В.Л., Трачевский В.В. Апатиты, Киев, Академперіодика, 2002, с.414.
2. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы, Пер. с англ. под ред. Шпака А.П. и Карбовского В.Л., Киев, Наукова думка, 1998.
3. Шпак А.П., Трачевский В.В., Карбовский В.Л. Актиноиды в техногенезе. Актиноиды в самоорганизующихся системах. Киев "Академперіодика", 2002.
4. Шпак А.П., Трачевский В.В., Карбовский В.Л. Природа биоактивности актиноидов. Актиноиды в самоорганизующихся системах. Киев "Академперіодика", 2002.
5. Шпак А.П., Трачевский В.В., Карбовский В.Л. Физико-химия актиноидов Киев "Академперіодика", 2001.