

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МАГНИЯ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ГИДРОКСИЛАПАТИТА В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

А. П. Солоненко, Л. В. Бельская, О. А. Голованова

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, г. Омск,
anna.petrovna@bk.ru

В настоящее время известно более 200 биоминералов (минералов, формирующихся в живом организме); почти все они имеют абиогенные аналоги. Одним из примеров являются фосфаты кальция различного стехиометрического состава. Эти минералы широко распространены в природе и являются основой костно-минеральной ткани животных и человека, а также встречаются в виде патогенных образований в различных органах и тканях. При этом следует отметить, что нестехиометрический гидроксилapatит является одним из самых распространенных компонентов биоминералов как физиогенного, так и патогенного происхождения.

Известно, что на процессы, протекающие в организме, в частности на процессы образования гидроксилapatита, оказывает влияние ион магния. Этот элемент во многом «соперничает» с кальцием, что вызвано достаточно близкими значениями их ионных радиусов: $r(\text{Ca}^{2+}) = 1.05 \text{ \AA}$, $r(\text{Mg}^{2+}) = 0.73 \text{ \AA}$. К примеру, магний наряду с кальцием участвует в формировании костного скелета, а также входит в состав патогенных биоминералов (зубных, слюнных, почечных камней и др.). В связи с этим изучение влияния добавок ионов магния на процесс кристаллизации в модельных системах абиогенных апатитов является актуальным.

Процесс кристаллизации изучали *in vitro* в среде, по электролитному составу приближенной к слюне человека ($\text{pH} = 7.00 \pm 0.05$, $I = 0.04$, табл. 1). В отдельных опытах в модельных растворах концентрация ионов магния составляла 0.65, 1.95, 3.25 ммоль/л. При этом, пересыщение по ионам металлов в растворе оставалось постоянным.

Таблица 1

Состав модельных растворов

Параметры	Концентрации в ротовой жидкости (ммоль/л)
pH	6.93
Кальций	4.78
Натрий	13.9
Калий	26.2
Магний	0.65
Аммоний	3.60
Хлориды	12.7
Карбонаты	7.40
Фосфаты	23.7

Анализ полученных из модельной системы осадков методами ИК-спектроскопии и РФА показал, что при увеличении содержания ионов Mg^{2+} происходит изменение фазового состава образцов. А именно, при физиологической концентрации ионов магния ($C = 0.65$ ммоль/л) после одного месяца созревания твердая фаза является гидроксилapatитом, при трехкратном его избытке – брушитом, при пятикратном – смесь брушита и аморфного фосфата кальция, что свидетельствует об ингибирующем влиянии добавок ионов магния на процесс кристаллизации гидроксилapatита (рис. 1).

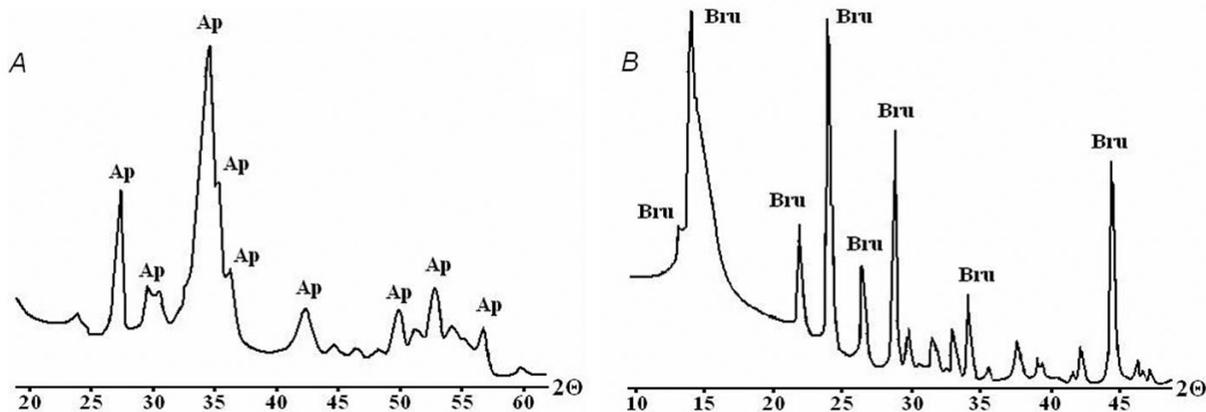


Рис. 1. Дифрактограммы осадков, полученных при физиологической концентрации Mg^{2+} (A) и при 3-кратном избытке ионов Mg^{2+} (B).

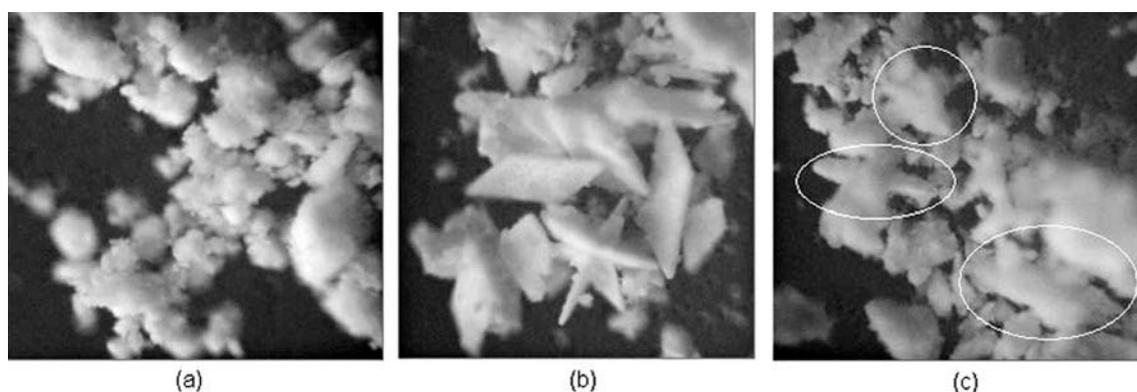


Рис. 2. Фотографии образцов, полученных при (a) физиологической концентрации, (b) трехкратном избытке, (c) пятикратном избытке ионов магния в модельной системе.

Фотографии полученных осадков (микроскоп МБР-1, 56 – 1350х) (рис. 2), свидетельствуют об образовании разных фаз. Так, при физиологической концентрации ионов магния в модельном растворе образующийся осадок представляет собой механически сложившиеся агрегаты неправильной формы со сглаженными, заросшими гранями. При трехкратном избытке ионов магния в растворе частицы кристаллизуются в форме ромбовидных пластинок. На фотографии осадка из модельной системы с пятикратным избытком магния видны как пластинчатые, так и хлопьевидные образования, что указывает на присутствие нескольких фаз в составе данного образца, а именно аморфного фосфата кальция и брушита.

На основании данных атомно-эмиссионного анализа определены показатели Ca/P для образцов, синтезированных в присутствии различных концентраций ионов магния. Соотношение атомных количеств кальция и фосфора в осадках (табл. 2) указывает на то, что из раствора с нормальным содержанием магния кристаллизуется кальций избыточный ГА (соотношение Ca/P близко к таковому для стехиометрического ГА – 1.67); в системах с добавками ионов металла происходит образование брушита и смеси фосфатов кальция различного стехиометрического состава.

По данным АЭА-ИСП зафиксировано присутствие ионов магния во всех полученных образцах, однако четкой тенденции изменения его содержания в осадках в зависимости от количества в исходном растворе не наблюдается. По нашему мнению, это может быть связано с природой соединений, образующихся в присутствии разного количества добавок ионов металла, а именно различной способностью замещать ионы кальция в структурах полученных соединений или сорбировать на поверхности.

Данные атомно-эмиссионного анализа осадков из растворов с добавками ионов магния

С (Mg), ммоль/л	Состав осадка (30 дней)			
	Кальций, мас. %	Фосфор, мас. %	Магний, мас. %	Ca/P
0.65	31.94	18.74	1.61	1.70
1.95	25.65	21.83	0.92	1.17
3.25	24.03	16.44	4.54	1.46

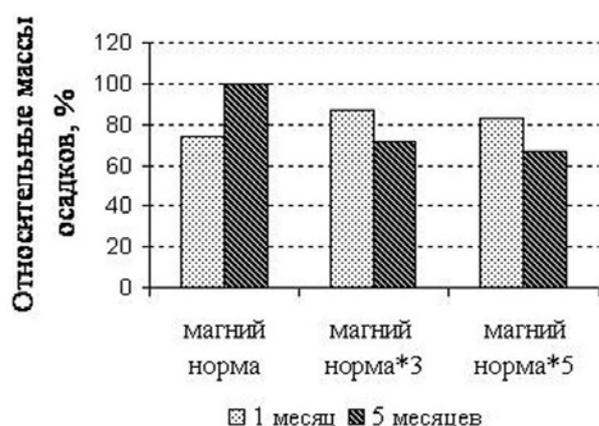


Рис. 3. Процентное изменение массы твердой фазы из растворов с добавками ионов магния во времени.

приводит к замедлению процесса кристаллизации термодинамически более устойчивого соединения и наблюдается увеличение периода перехода метастабильных компонентов. Это подтверждается проведенным ранее исследованием [Вересов, 2004]: в условиях эксперимента брусит и аморфный фосфат кальция являются метастабильными фазами в процессе формирования гидроксилапатита. Увеличение времени выдерживания под маточным раствором приводит частичному растворению первично образовавшихся нестабильных фаз и формированию осадков с более упорядоченной структурой. При этом наблюдается уменьшение массы твердых фаз из растворов с избытком ионов магния, что, вероятно, связано с ингибированием процесса кристаллизации, вызванного адсорбцией ионов магния на поверхностях растущих кристаллов.

Таким образом, в результате проведенной работы было установлено:

- 1) присутствие ионов магния в модельной системе оказывает влияние на структуру и состав твердой фазы;
- 2) наблюдается ингибирование кристаллизации гидроксилапатита в присутствии избытка ионов магния;
- 3) в присутствии ионов магния в модельном растворе ухудшается степень кристалличности получаемых соединений.

Следовательно, можно говорить об ингибирующем действии ионов магния в процессе формирования гидроксилапатита.

В целом, при описании процесса кристаллизации фосфатов кальция в исследуемых системах следует отметить, что состав твердой фазы, образующейся на первой стадии осаждения, и дальнейшие этапы ее трансформации особенно зависят от концентрации ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} и PO_4^{3-} , кроме того, кристаллизация фаз, особенно на первоначальных этапах, контролируется в большей степени кинетическими факторами.

При проведении эксперимента кристаллизации гидроксилапатита из растворов с добавками ионов магния после 30 дней выдерживания растворов была отмечена тенденция незначительного увеличения массы твердой фазы одновременно с ростом содержания добавки (рис. 3). Увеличение времени выдерживания модельных растворов сопровождалось снижением массы твердых фаз из растворов с избытком магния.

Таким образом, можно предположить, что присутствие избыточного количества ионов металла в среде, в которой возможно формирование ГА,