

УДК 666.3:542.06:546.01'05'41

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$

© 2023 г. И. И. Преображенский^{1, *}, Я. Ю. Филиппов^{1, 2}, П. В. Евдокимов^{1, 3, 4}, В. И. Путляев^{1, 3}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах,
Ленинские горы, 1, стр. 73, Москва, 119991 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт механики,
Мичуринский пр., 1, Москва, 119991 Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

⁴Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: preo.ilya@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.12.2022 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 28.02.2023 г.

В работе исследована система $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ методами термического анализа, РФА и РСМА. Показано, что в случае обжига компонентов системы при 800°C не происходит фазовых изменений, в то время как при обжиге выше 1000°C образуется однофазный образец, что связано с incongruentным плавлением двойного ортофосфата магния-натрия $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$. Для соединений системы $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ с различным соотношением компонентов исследована область гомогенности методом РСМА. Микроструктура керамических материалов на основе $\text{Mg}_{3-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_2$ характеризуется средним размером зерна менее 10 мкм при спекании при температуре 1000°C. Синтезированные биокерамические материалы могут быть перспективны для дальнейшего их применения в качестве имплантатов при регенерации костной ткани.

Ключевые слова: фосфаты магния, фазовая диаграмма, биокерамика, регенеративная медицина

DOI: 10.31857/S0002337X23050147, **EDN:** KCKARG

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то что костная ткань характеризуется способностью к физиологическому remodelированию и самовосстановлению, при возникновении обширных костных дефектов, т.н. дефектов критического размера, необходимо внешнее вмешательство для регенерации костной ткани [1]. Для лечения дефектов костной ткани необходим поиск новых материалов с биологическими и физическими свойствами, сопоставимыми с человеческой костной тканью, включая биокерамику [2, 3] и органонеорганические композиты [4–8]. Из-за химического сходства с минеральной фазой костной ткани в основном используют синтетические материалы, включающие фосфаты кальция [9, 10]. В качестве альтернативы возможно применение фосфатов магния. Основными причинами использования фосфатов магния при лечении дефектов костной ткани являются более высокая резорбируемость [11] и смещение равновесия в сторону

образования натуральной костной ткани [12]. Кроме того, дефицит магния в организме приводит к многочисленным проблемам со здоровьем, таким как снижение роста костной ткани, остеопороз и повышенная хрупкость скелета [13]. Ключевая роль магния в процессе остеосинтеза связана с адгезией и ростом остеобластных клеток [14, 15].

В отличие от фосфатов кальция фосфаты магния не получили заслуженного внимания в биомедицинских применениях. Кроме брусита ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и октакальциевого фосфата ($\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), другие фосфаты кальция не содержат кристаллизационной воды, тогда как большинство фосфатов магния гидратируются при низкой температуре [16]. Фосфаты магния являются компонентами минералов, таких как камни в почках и костная ткань. В работе [17] показано, что активность остеобластов на цементах из брусита ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и струвита ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) выше, чем на цементах из гидроксиапатита с де-

фицитом кальция ($\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5\text{HPO}_4\text{OH}$). Авторы показали, что самая высокая выживаемость и клеточная активность наблюдалась у остеобластов, культивированных на фосфате магния и цементах на основе струвита. Как и фосфаты кальция, фосфаты магния могут включать в свой состав другие катионы, такие как NH_4^+ , Na^+ и K^+ , образуя новые материалы с измененными физическими свойствами [18].

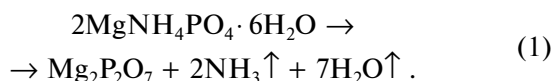
Таким образом, соединения на основе фосфатов магния могут быть рассмотрены в качестве кандидатов для создания новых биоматериалов за счет таких преимуществ, как большая скорость деградации в среде организма и стимуляция образования натуральной костной ткани.

Ранее [19] нами было проведено исследование условий синтеза и полиморфизма двойных фосфатов магния-натрия, входящих в систему $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$. В данной работе внимание сосредоточено на изучении фазовых соотношений смесей $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ и получении керамических материалов на основе рассматриваемых соединений.

Целью данной работы явилось экспериментальное изучение двойной системы $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ методами термического анализа, РФА и РСМА, а также получение на ее основе керамических материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На первой стадии получали пирофосфат магния из струвита (гексагидрата двойного фосфата магния-аммония $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), который был получен при осаждении из водных растворов солей [20]. Для синтеза использовали $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ “х. ч.” и MgCl_2 “х. ч.”. К приготовленному 0.15 М раствору $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при постоянном перемешивании на магнитной мешалке приливали 0.5 М раствор MgCl_2 . Полученную суспензию оставляли перемешиваться в течение 2 ч при комнатной температуре. Пирофосфат магния получали термическим разложением струвита при 1100°C в течение 6 ч по реакции



Ортофосфат магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (МЗР) получали твердофазным методом из смеси оксида магния MgO и пирофосфата магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. MgO получали при обжиге карбоната магния MgCO_3 “х. ч.” при 600°C в течение 3 ч по реакции



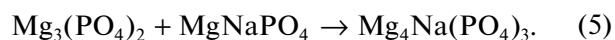
Рассчитанные навески исходных порошков помещали в барабан из стабилизированного диоксида циркония, после чего проводили гомогенизацию и механическую активацию частиц смеси в шаровой мельнице планетарного типа Pulverisette (Fritsch, Германия) в течение 15 мин со скоростью вращения 500 об./мин. Для помола использовали шары из диоксида циркония диаметром 1 мм. Соотношение материал : шары составляло 1 : 10. В качестве жидкой среды использовали ацетон $((\text{CH}_3)_2\text{CO}$, “х. ч.”). Полученный порошок обжигали при температуре 1100°C в течение 12 ч. После обжига продукт дезагрегировали в ступе или в шаровой мельнице планетарного типа и просеивали через полиэфирное сито Saatilex HiTech™ с размером ячеек 220 мкм. Синтез проводили по реакции



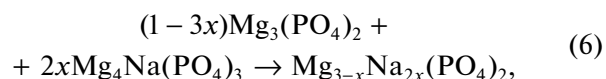
Двойной фосфат магния-натрия MgNaPO_4 получали согласно [19]. Для этого смесь, состоящую из пирофосфата магния и карбоната натрия Na_2CO_3 “х. ч.”, после механической активации в шаровой мельнице обжигали в две стадии при 900°C и при 600°C , длительность обжига в обоих случаях составляла 10 ч. Синтез осуществляли твердофазным методом по реакции



Двойной ортофосфат магния-натрия $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ (M4Na) получали твердофазным методом из двойного фосфата магния-натрия MgNaPO_4 и ортофосфата магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ при температуре 1100°C в течение 10 ч [19]. Синтез проводили по реакции



Для исследования фазовых равновесий в системе $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ использовали смеси порошков $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$. Расчет смесей проводили по формуле



где $x = 0-0.25$.

Помол компонентов двойной системы осуществляли в шаровой мельнице, которую использовали для получения исходных порошков. После сушки на воздухе порошки прессовали в таблетки диаметром 6 мм и обжигали при 800°C в течение 48 ч. Соотношения M4Na к МЗР в зависимости от x в уравнении (6) представлены в табл. 1.

Методы исследования. Качественный рентгенофазовый анализ полученных порошков фосфа-

тов магния проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/Max2500 с вращающимся анодом (Япония) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) ($2\theta = 2^\circ\text{--}70^\circ$, шаг по $2\theta = 0.02^\circ$). Для закрепления порошковых образцов использовали растворители (ацетон “х. ч.”) Расшифровку полученных рентгенограмм проводили с помощью программы WinXPOW (база данных ICDD PDF-2 [21]).

Микроструктуру керамических материалов на основе фосфатов магния исследовали на растровом электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия). Образцы наклеивали на медную подложку при помощи проводящего углеродного скотча. Для предотвращения зарядки образцов в процессе съемки при облучении электронами проводили напыление слоем хрома 25 нм (напылительная установка Quorum Technologies QT-150T ES, Великобритания). Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 21 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при использовании детектора типа SE2.

Для изучения поведения материалов при нагревании и исследования фазовых равновесий в исследуемой системе использовали дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), которую проводили с использованием синхронного термоанализатора STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Исследования проводили в интервале температур от 25 до 1400°C со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ на воздухе. Для измерения использовали алундовые тигли. Сначала готовили таблетки из исследуемых смесей и обжигали при 800°C в течение 48 ч, затем образцы перетирали, для анализа брали навески около 150–250 мг.

Рентгеноспектральный анализ использовали для оценки областей гомогенности соединений системы $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ и проводили на микроскопе LEO SUPRA 50VP, оснащенный энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 300 (Oxford Instruments, Великобритания) при ускоряющем напряжении 21 кВ. Съемку вели с поверхности образцов, наклеенных с помощью углеродного скотча на подложку.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассматриваемая система $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ мало исследована и содержит несогласованности относительно температур фазовых переходов. В литературе отражены попытки построения фазовой диаграммы $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Na}_3\text{PO}_4$ на основе результатов ДТА и высокотемпературной микроскопии [22], но она является недостроенной.

Таблица 1. Расчет соотношения компонентов в смеси

x	M4Na : M3P
0.05	15 : 85
0.10	30 : 70
0.15	40 : 60
0.20	50 : 50
0.25	70 : 30

Кроме того существуют разногласия по поводу количества полиморфных модификаций фосфатов магния-натрия. Включение натрия в состав биокерамики позволит варьировать растворимость, кроме того натрий является важным биологическим элементом [23].

Для установления фазовых отношений и границ фазовых полей в двойной системе $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ исследовали смеси на основе M4Na и M3P, отоженные при температуре 800°C в течение 2 дней (рис. 1). Температурный диапазон исследования был выбран от 800 до 1400°C . Смеси на основе $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$, взятые в различных массовых соотношениях (от $x = 0.05$ до $x = 0.25$) готовили с шагом $x = 0.05$.

РФА образцов проводили при их обжиге до заданной температуры и охлаждении до комнатной температуры со скоростью около $3^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температуру эффектов определяли по линии нагрева и охлаждения. Согласно данным РФА (рис. 1), при обжиге смесей при 800°C основными фазами являются M4Na и ортофосфат магния, причем

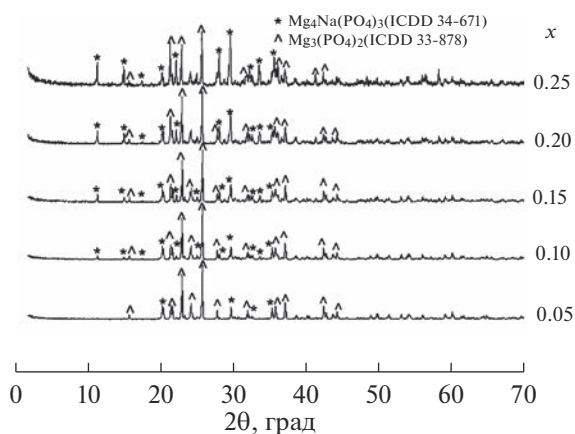


Рис. 1. Дифрактограммы образцов на основе смесей $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3 + \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ после обжига при температуре 800°C в течение 2 дней (см. табл. 1).

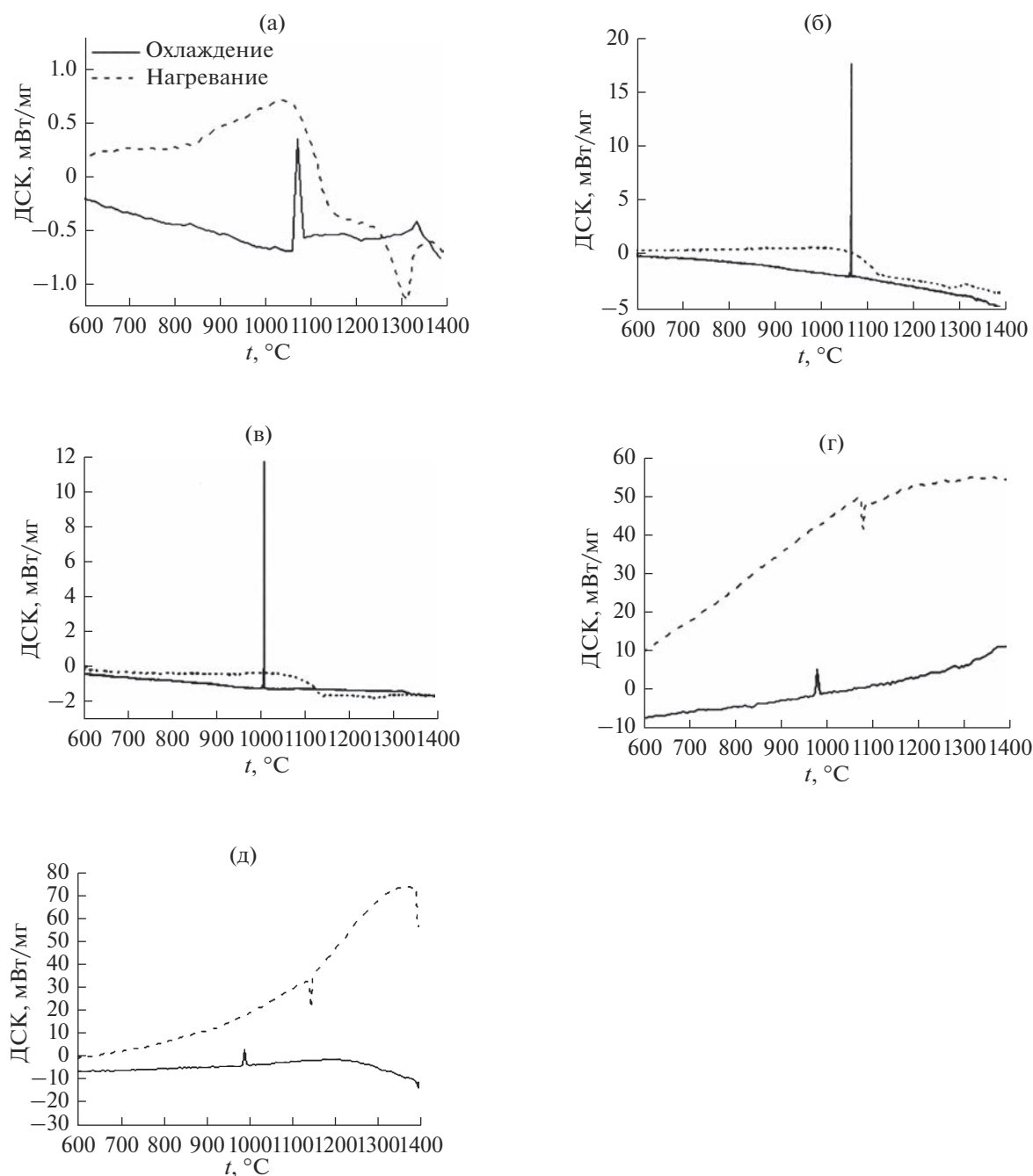


Рис. 2. ДСК порошков на основе смесей $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ при $x = 0.05$ (а), 0.10 (б), 0.15 (в), 0.20 (г), 0.25 (д) (см. табл. 1).

при увеличении x происходит увеличение содержания фазы M_4Na , что особенно видно по характерным пикам при $2\theta = 10^\circ$ и 16° . Таким образом, в случае отжига при 800°C не происходит взаимодействия между компонентами и образования новых фаз.

На ДСК-кривых смесей $\text{M}_4\text{Na} + \text{M}_3\text{P}$ наблюдаются от одного до двух тепловых эффектов (рис. 2). Для всех образцов наблюдается экзо-эф-

фект при охлаждении от 1072°C ($x = 0.05$ и 0.10), 1012°C ($x = 0.15$) и 990°C ($x = 0.20$ и 0.25). Резкие пики, наблюдающиеся для всех составов при нагревании, позволяют сделать вывод о высокой скорости фазового перехода.

После ДСК проводили обжиг исследуемых образцов при температурах пиков и РФА полученных образцов (рис. 3). При обжиге до температуры пика наблюдается переход в ортофосфат магния.

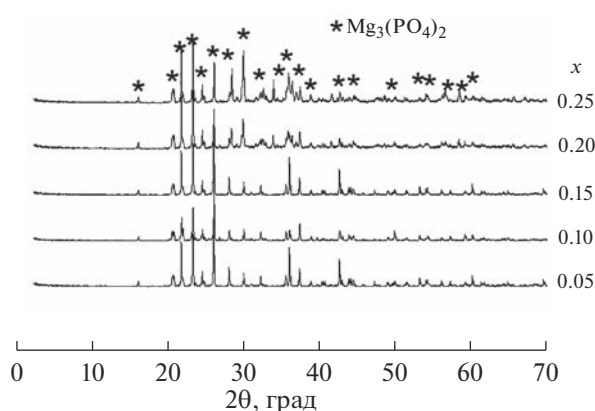


Рис. 3. Дифрактограммы образцов на основе смесей $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ с x от 0.05 до 0.25 (см. табл. 1), отожженных до температуры пика: 1072°C ($x = 0.05$, 0.10), 1012°C ($x = 0.15$) и 990°C ($x = 0.20$, 0.25).

После обжига в образцах присутствует только ортофосфат магния, т. к. в данной области стабильным является именно это соединение, что можно объяснить инконгруэнтным плавлением $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$. Таким образом, установлено, что выше 1100°C в смесях МЗР + М4На при $x = 0.05$ – 0.25 образуется ортофосфат магния. С точки зрения изготовления керамики оптимальные температуры обжига находятся ниже 1100°C , поскольку при повышении температуры образуется однофазный продукт.

Поскольку фосфаты являются стеклующейся фазой, невозможно применять рентгеновские методы для определения области гомогенности и часто прибегают к комбинации различных методов. Для исследования наличия области гомогенности образцы исследовали методом РСМА на соотношение магния к фосфору, значения брали в атомных процентах и переводили в x (рис. 4).

Зонд (пятно электронного луча) был выбран так, чтобы находиться в центре анализируемого зерна.

Рассчитанные значения Mg/Na для соотношений М4На/МЗР, равных 30/70, 50/50 и 70/30, составляют 11.0, 7.0 и 5.3 соответственно; значения Mg/P : 1.4, 1.4 и 1.3 соответственно. При увеличении соотношения М4На/МЗР наблюдается тенденция увеличения соотношения магния к натрию. РСМА подтверждает равномерное распределение элементов Mg , Na и P в полученном соединении. Области гомогенности для М4На/МЗР составляют: при 30/70 $x = 0.10$ – 0.12 , 50/50 $x = 0.16$ – 0.20 , 70/30 $x = 0.19$ – 0.21 .

Температуры фазовых переходов, включая полиморфные переходы двойных фосфатов магния-натрия [19], были нанесены на график температура–состав для характеристики фазовых отношений в системе (рис. 5). Полученные значения позволяют сделать оценку границ фазовых полей в исследуемой системе $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$.

РЭМ использовали для изучения микроструктуры синтезированной биокерамики и характеристики процесса спекания. Характеристики поверхности, такие как пористость и морфология имплантатов, помогают регулировать пролиферацию клеток, прикрепление клеток и адсорбцию белка [24]. Микроструктура образцов керамики на основе смесей М4На/МЗР, спеченных при температуре 1000°C , представлена на рис. 6. Выбор температуры связан с тем, что, согласно литературным данным, не ясно, какие температуры будут оптимальными для получения плотной керамики на основе рассматриваемых составов, а температуры выше 1000°C приведут к образованию однофазного продукта МЗР и расплава, который будет попадать в пористый керамический образец, ускоряя процесс рекристаллизации, что не позволит получить плотную керамику.

Наибольший размер зерен наблюдается в образце с соотношением М4На : МЗР = 50 : 50. Во

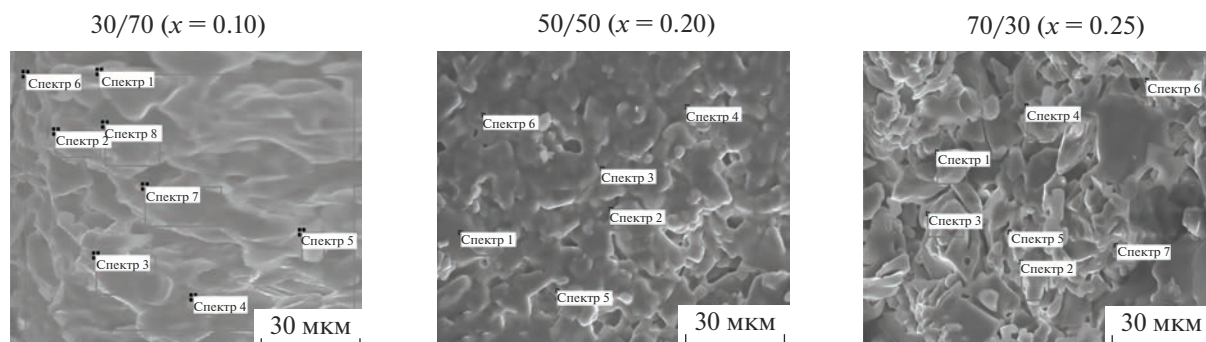


Рис. 4. Области для РСМА керамических образцов составов М4На/МЗР при спекании при 1000°C .

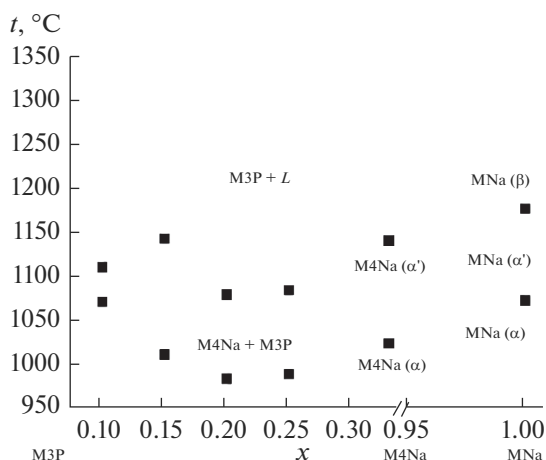


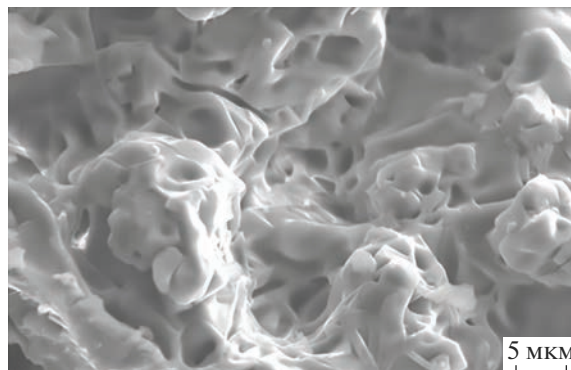
Рис. 5. Температуры фазовых превращений по результатам ДСК.

всех образцах обнаружены плотно упакованные зерна и различные границы зерен, что указывает на хорошее уплотнение. Средний размер зерен составляет от 3 до 6 мкм, что позволяет сделать вывод о получении керамики со средним размером зерна, так как условно принято считать, что зерна керамики, имеющие размер более 10 мкм, являются крупными, а в случае 1–2 мкм — мелкими. Добавление второй фазы также вызывает уменьшение размера зерна, что можно связать с различной кинетикой спекания фаз. Оптимальным составом для спекания является смесь М4Na : МЗР с соотношением 50 : 50, которая характеризуется наибольшим размером зерна согласно данным РЭМ. Преимуществом данной керамики является также малое количество пор и то, что они образуются на границах зерен, следовательно, могут быть удалены при дальнейшей оптимизации процесса спекания. Для образцов с соотношением 30 : 70 при температуре спекания 1000°C наблюдается оплавление зерен с образованием застывшего расплава между зернами.

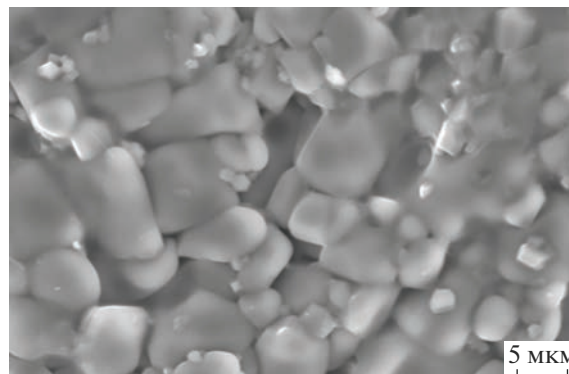
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены фазовые отношения в системе $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ — $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ по результатам термического анализа и РФА. Для всех образцов при термообработке до температуры эффекта наблюдается переход в ортофосфат магния. При создании биокерамики на основе исследуемой системы следует выбирать температуры ниже 1100°C, что связано с образованием ортофосфата магния из смеси компонентов. Были исследованы области гомогенности для соединений бинарной системы $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ — $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$: для соотноше-

М4Na : МЗР = 30 : 70



М4Na : МЗР = 50 : 50



М4Na : МЗР = 70 : 30

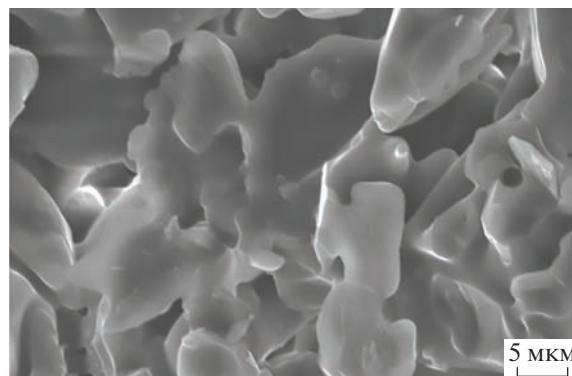


Рис. 6. Микрофотографии керамических образцов на основе смесей $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ + $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, обожженных при 1000°C.

ний $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3/\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 30/70, 50/50 и 70/30 области гомогенности составляют $x = 0.10$ – 0.12 , $x = 0.16$ – 0.20 и $x = 0.19$ – 0.21 соответственно.

Керамика, спекенная при температуре 1000°C, характеризуется размером зерна около 3–6 мкм. Наиболее плотная структура, по данным РЭМ, образуется для соотношения М4Na : МЗР 50 : 50. Полученные порошки могут быть перспективны

для изготовления биокерамики для регенерации поврежденных участков костной ткани.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках гранта РФФ № 22-19-00219.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафронова Т.В. Неорганические материалы для регенеративной медицины // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 5. С. 467–499. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21050067>
2. Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М., Давыдова Г.А., Селезнева И.И., Преображенский И.И., Русаков М.К., Фомина А.А., Волченкова В.А. Синтез и свойства марганецсодержащих кальцийфосфатных материалов // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 738–745. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20070052>
3. Wang X., Zhai D., Yao X., Wang Y., Ma H., Yu X., Du L., Lin H., Wu C. 3D Printing of Pink Bioceramic Scaffolds for Bone Tumor Tissue Therapy // Appl. Mater. Today. 2022. V. 27. P. 101443. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101443>
4. Голованова О.А. Формирование гранул фосфаты кальция/хитозан // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 9. С. 999–1007. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21090098>
5. Preobrazhenskiy I.I., Tikhonov A.A., Evdokimov P.V., Shibaev A.V., Putlyaev V.I. DLP Printing of Hydrogel/Calcium Phosphate Composites for the Treatment of Bone Defects // Open Ceram. 2021. V. 6. P. 100115. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100115>
6. Солоненко А.П., Блесман А.И., Полонянкин Д.А., Горбунов В.А. Синтез композитов на основе фосфатов и силикатов кальция // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 953–960. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18080214>
7. Преображенский И.И., Тихонов А.А., Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Путляев В.И. Набухание акрилатных гидрогелей, наполненных брусшитом и октакальциевым фосфатом // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 8. С. 1601–1603. <https://elibrary.ru/item.asp?id=43862779>
8. Преображенский И.И., Путляев В.И. Трехмерная печать биосовместимых материалов на основе гидрогелей // Журн. прикл. химии. 2022. Т. 95. № 6. С. 685–699. <https://doi.org/10.31857/S0044461822060020>
9. Sun H., Zhang C., Zhang B., Song P., Xu X., Gui X., Chen X., Lu G., Li X., Liang J., Sun J., Jiang Q., Zhou C., Fan Y., Zhou X., Zhang X. 3D Printed Calcium Phosphate Scaffolds with Controlled Release of Osteogenic Drugs for Bone Regeneration // Chem. Eng. J. 2022. V. 427. P. 130961. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130961>
10. Fadeeva I.V., Goldberg M.A., Preobrazhenskiy I.I., Mamin G.V., Davidova G.A., Agafonova N.V., Fosca M., Russo F., Barinov S.M., Cavalu S., Rau J.V. Improved Cytocompatibility and Antibacterial Properties of Zinc-Substituted Brushite Bone Cement Based on β -Tricalcium Phosphate // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2021. V. 32. № 9. P. 1–12. <https://doi.org/10.1007/s10856-021-06575-x>
11. Zhang S., Zhang X., Zhao C., Li J., Song Y., Xie C., Tao H., Zhang Y., He Y., Jiang Y., Bian Y. Research on an Mg–Zn Alloy as a Degradable Biomaterial // Acta Biomater. 2010. V. 6. № 2. P. 626–640. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.06.028>
12. Salimi M.H., Heughebaert J.C., Nancollas G.H. Crystal Growth of Calcium Phosphates in the Presence of Magnesium Ions // Langmuir. 1985. V. 1. № 1. P. 119–122. <https://doi.org/10.1021/la00061a019>
13. Liu M., Liu H., Feng F., Xie A., Kang G.J., Zhao Y., Hou C.R., Zhou X., Dudley Jr S.C. Magnesium Deficiency Causes a Reversible, Metabolic, Diastolic Cardiomyopathy // J. Am. Heart Assoc. 2021. P. e020205. <https://doi.org/10.1161/JAHA.120.020205>
14. Gronowicz G., McCarthy M.B. Response of Human Osteoblasts to Implant Materials: Integrin-Mediated Adhesion // J. Orthop. Res. 1996. V. 14. № 6. P. 878–887. <https://doi.org/10.1002/jor.1100140606>
15. Zhao X., Yang Z., Liu Q., Yang P., Wang P., Wei S., Liu A., Zhao Z. Potential Load-Bearing Bone Substitution Material: Carbon-Fiber-Reinforced Magnesium-Doped Hydroxyapatite Composites with Excellent Mechanical Performance and Tailored Biological Properties // ACS Biomater. Eng. 2022. <https://doi.org/10.1021/acsbomaterials.1c01247>
16. Chau C., Qiao F., Li Z. Potentiometric Study of the Formation of Magnesium Potassium Phosphate Hexahydrate // J. Mater. Civil Eng. 2012. V. 24. № 5. P. 586–591. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000410](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000410)
17. Ewald A., Helmschrott K., Knebl G., Mehrban N., Grover L.M., Gbureck U. Effect of Cold-Setting Calcium- and Magnesium Phosphate Matrices on Protein Expression in Osteoblastic Cells // J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater. 2011. V. 96. № 2. P. 326–332. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31771>
18. Никитина Ю.О., Петракова Н.В., Ашмарин А.А., Титов Д.Д., Шевцов С.В., Пенкина Т.Н., Кувшинова Е.А., Баринов С.М., Комлев В.С., Сергеева Н.С. Получение и исследование свойств порошков и керамики медьзамещенного гидроксиапатита // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 10. С. 1123–1129. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19100117>
19. Преображенский И.И., Путляев В.И. Синтез и фазовые превращения соединений системы $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3\text{--Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ в качестве перспективных фаз для изготовления биокерамики // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 4. С. 367–373. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22030125>
20. Abbona F., Madsen H.L., Boistelle R. Crystallization of Two Magnesium Phosphates, Struvite and Newberyite: Effect of pH and Concentration // J. Cryst. Growth.

1982. V. 57. № 1. P. 6–14.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(82\)90242-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(82)90242-1)
21. PDF-4+ 2010 (Database). Newtown Square: International Centre for Diffraction Data, 2010.
<http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>
22. *Majling J., Hanic F.* Phase Coexistence in the System $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Na}_3\text{PO}_4$ // *Chem. Zv.* 1976. V. 30. № 2. P. 145–152.
23. *Kushkevych I., Abdulina D., Dordević D., Rozehnalová M., Vítězová M., Černý M., Svoboda P., Rittmann M.R.* Basic Bioelement Contents in Anaerobic Intestinal Sulfate-Reducing Bacteria // *Appl. Sci.* 2021. V. 11. № 3. P. 1152.
<https://doi.org/10.3390/app11031152>
24. *Martínez-Moreno D., Jiménez G., Chocarro-Wrona C., Carrillo E., Montañez E., Galocha-León C., Clares-Naveros B., Gálvez-Martín P., Rus G., de Vicente J., Marchal J.A.* Pore Geometry Influences Growth and Cell Adhesion of Infrapatellar Mesenchymal Stem Cells in Biofabricated 3D Thermoplastic Scaffolds Useful for Cartilage Tissue Engineering // *Mater. Sci. Eng., C.* 2021. V. 122. P. 111933.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.111933>