

文章编号: 1000-4734(2018) 01-0058-06

水热条件下方解石-磷灰石转化机制 影响因素初探

师城¹ 陆现彩¹ 蔡元峰¹ 何宏平^{2*}

(1. 南京大学 内生金属成矿机制研究国家重点实验室 南京大学 地球科学与工程学院 江苏 南京 210046;
2. 中国科学院 广州地球化学研究所 广东 广州 510640)

摘 要: 磷灰石广泛存在于生物体和各种地质体中,其形成机制随物理化学条件变化而变化。本文采用 Raman 光谱、扫描电镜和 X 射线谱仪等技术研究了水热条件下,方解石向羟基磷灰石转变过程中矿物物相的变化,探讨了羟基磷灰石的形成机制。结果表明,在弱酸性环境下,方解石中的碳酸根离子先被溶液中的磷酸氢根离子交代,形成二水合磷酸氢钙(DCPD),随后部分 DCPD 经过脱水脱氢作用逐步转变为羟基磷灰石(HAP),还有部分磷酸氢钙溶解在水溶液中;但在碱性环境下,仅有少量的方解石转变为 HAP。由此可知,磷酸盐流体中,羟基磷灰石替代方解石的生长是一种溶解-沉淀耦合的过程。低温条件下,酸性缓冲溶液条件首先生成 DCPD,而后转变为 HAP,碱性条件直接生成 HAP。温度升高能加速方解石向 HAP 的转变,并且未发现 DCPD 的中间相。

关键词: 羟基磷灰石; 方解石; 水热反应; 相变; 溶解-沉淀耦合机制

中图分类号: P571; P579 文献标识码: A doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2018.007

作者简介: 师城,男,1995 年生,地球化学专业本科生。E-mail: shicheng@smail.nju.edu.cn

Apatite formation from calcite under hydrothermal environment: transforming mechanisms and influencing factors

SHI Cheng¹, LU Xian-cai¹, CAI Yuan-feng¹, HE Hong-ping^{2*}

(1. State Key Laboratory for Mineral Deposit Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210046, China;
2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Apatite widely occurs in organisms and various rocks, and its formation mechanisms change with changing physical and chemical conditions. In this study, Raman spectroscopy and field emission scanning electron microscope with energy spectrometer technology were used to study the phase transition in the replacement of calcite by hydroxyapatite in hydrothermal conditions. Formation mechanisms of hydroxyapatite were also discussed. Results show that hydrogen phosphate ion from the solution replaces carbonic acid ion of calcite first in weakly acid environment and forms dicalcium phosphate dehydrate(DCPD). Some of the DCPD become hydroxyapatite (HAP) progressively through the dehydration and dehydrogenation process; others would dissolve in aqueous solution. However, in alkaline environment, only a small fraction of calcite is replaced by HAP. Therefore, the replacement reactions from calcite to hydroxyapatite are explained by “the coupled dissolution-precipitation” mechanism. Under low temperature condition, acid buffer solution promotes the formation of DCPD and alkaline condition, on the other hand facilitates the formation of HAP. High temperature accelerates the replacement of calcite by HAP and no DCPD phase was observed in this condition.

Keywords: Hydroxyapatite; Calcite; Hydrothermal Experiment; Phase Transition; coupled dissolution-precipitation mechanism

收稿日期: 2017-04-08

基金项目: 国家大学生创新创业训练计划(编号: G201510284053)

*通讯作者 E-mail: hehp@gig.ac.cn

磷灰石是地球磷元素的主要赋存矿物,也是磷循环的重要组成部分^[1]。方解石的单晶体在磷酸盐热液条件下可以转变为羟基磷灰石假晶,其转变过程为溶解-沉淀机制^[2]。在自然条件下,溶解-沉淀过程反映了随着环境条件改变而导致的 1 种相对不稳定的固体相溶解,另 1 种更加稳定的是固体相沉淀^[3-4]。大量研究表明,多种有独特形貌和特征的羟基磷灰石可以通过替换不同的非生物或生物的碳酸钙合成^[5-8]。由于羟基磷灰石在生物硬组织中的特殊地位,其常用于植入生物体内并作为骨替代材料的支架材料^[9-11]。Guo 等^[8]用溶解-沉淀机制解释了用方解石粉末合成的含碳羟基磷灰石的结构。溶解-沉淀可以解释成岩作用、生物矿化作用、风化作用和交代作用等过程的成因与机制^[2]。Ames 等^[12]研究表明,含磷的页岩可以形成于灰岩或含方解石的矿脉附近,而反应在置换结束后仍在继续,磷灰石会与 OH^- 、 F^- 和 CO_3^{2-} 等离子反应,转化为多种磷灰石相。D'Anglejan^[13]提出生物中的有机磷残余通过表面吸附和置换方解石形成岩石中的 P 沉积。Onuma 等^[11]认为无定形磷灰石(ACP)初始形成时为松散的结构单元,随着时间的延长,不断吸收溶液中的钙离子、磷离子,当密度达到一个临界值,无定形结构无法通过降低自由能继续为晶核长大提供驱动力,导致无序结构突然有序化,HAP(羟基磷灰石)生成。

本文研究方解石在磷酸盐热液下转化为羟基磷灰石的反应机制。Ishikawa 等^[14]用人工合成的低结晶度方解石在 60 °C 条件下与 1 mol/L Na_2HPO_4 反应 14 d 生成碳酸磷灰石(CO_3Ap),该反应过程为溶解-沉淀机制。Tas 等^[15]在常温下利用大理石和磷酸盐溶液($\text{pH}=4$)制备了二水合磷酸氢钙(DCPD)和磷酸八钙(OCP),产物继承了大理石的颗粒形态和大小,温度升高有完整晶体颗粒产生,并有磷酸氢钙(DCPA)、磷酸三钙(β -TCP)和羟基磷灰石(HAP)相出现。Kim 等^[16]用方解石单晶体分别在 100、160 和 200 °C 温度下与 1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 水溶液反应 24 h,生成针状、片状羟基磷灰石(HAP)单晶,晶体大小和产量与温度正相关,推断温度通过影响方解石的溶解速率影响产物的量和形貌。综上可知,方解石转变为羟基磷灰石的过程、转化机制和影响因素还有较多争议,该机制并不是简单的离子交换过程,它包括矿物溶解、溶液搬运、离子聚集和新矿物的成核与生长,甚至新生矿物与溶液进一步反应等多个复杂过程,该过

程对理解矿物中的磷灰石形成初期的相变过程研究具有科学意义,对土壤和地表水体中磷富营养化的治理具有指导意义^[3-4]。

1 实验

1.1 材料和试剂

实验用方解石为透明菱面体解理块,实验前用金刚石慢速锯将其切为 2 mm×2 mm×2 mm 小立方体,并用超声清洗后用 2 次去离子水冲洗 3 次,自然晾干。实验用 P 源为 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 (分析纯,南京化学试剂厂)固体粉末试剂和二次去离子水配置的溶液。

1.2 实验方法

将处理好的方解石晶体放入装有 6 mL 0.3 mol/L 的 P 源溶液的特富龙管(聚四氟乙烯 PTFE)中,并用钢制不锈钢反应釜密封。加热装置为恒温水热反应炉,反应条件如表 2 所示。反应结束后将溶液移入 10 mL 试管内,样品用 2 次去离子水清洗 2 次,用酒精清洗 2 次后置于阴凉干燥环境晾干。部分扫描电子显微镜分析样品放在圆形制样器上注入树胶填埋,待树胶完全凝固后用慢速锯切去 0.3 mm 左右,并将表面抛光、超声清洗和喷金待测试。

表 1 pH 缓冲溶液的组成

Table 1. Composition of pH buffer solution

编号	pH	组成
A	6.28	0.2M 的 Na_2HPO_4 和 0.1M 的 NaH_2PO_4
B	7.96	0.29M 的 Na_2HPO_4 和 0.01M 的 NaH_2PO_4

表 2 反应条件

Table 2. Reaction conditions

编号	缓冲溶液	温度/°C	时间/d
CA01	A	40	2
CA02	A	40	4
CA03	A	40	8
CA04	A	40	20
CA05	A	150	4
CA06	A	150	20
CA07	B	40	4
CA08	B	40	8
CA09	B	150	4

1.3 样品分析

本文采用拉曼光谱术,仪器型号为 Renishaw RW2000,激发波长为 514.5 nm,扫描范围为 200

$\sim 2000\text{ cm}^{-1}$) 和扫描电子显微术 (SEM, 仪器型号为 JEOM-6490) 配有能量色散 X 射线谱仪 (EDS) 分析和观察样品及产物的结构、形貌和化学成分。测试均在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成。

2 结 果

2.1 水热反应产物的结构与形貌

方解石与磷酸盐溶液反应后, 溶液的 pH 略增大 0.1~0.3 不等。方解石单晶表面有大量微晶生成 (如图 1 中右侧的晶体) 大大增加了样品表面的粗糙程度。不同反应条件下产物的量不同。

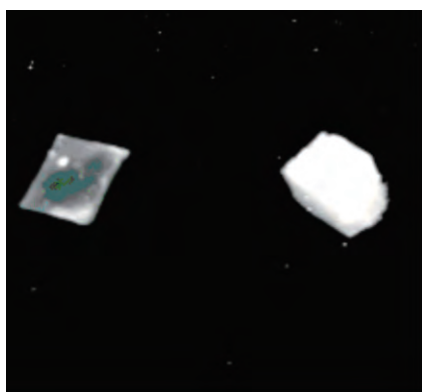
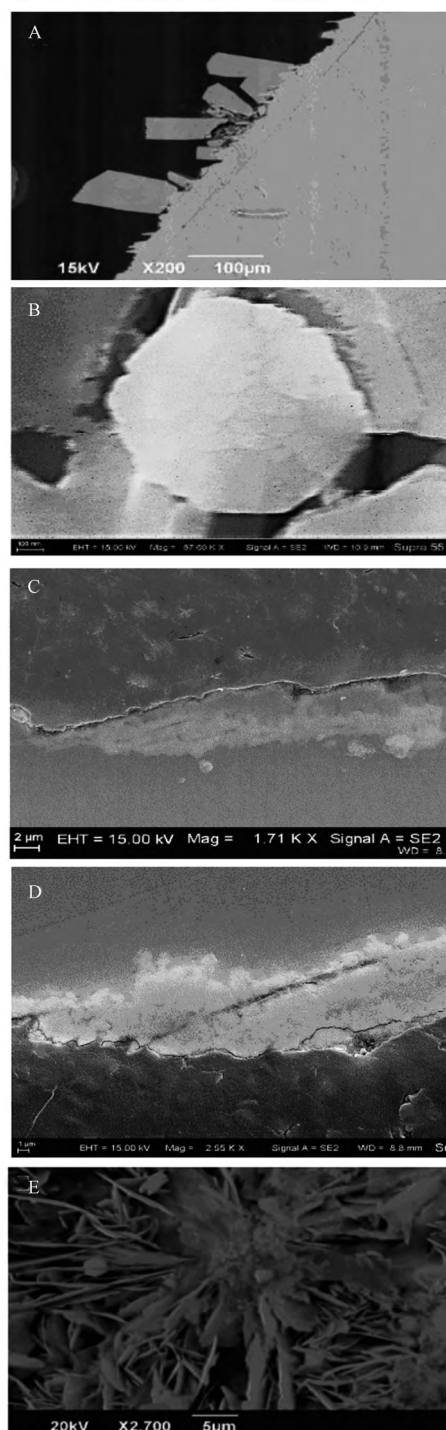


图 1 水热反应前 (左) 后方解石表面对比图像
Fig.1. Morphology contrast of calcite single crystal surface before and after hydrothermal reaction.

扫描电子显微镜观察可见, 大部分产物呈针状、长柱状、放射状集合体, 典型针状或柱状产物的长径约为 $10\sim 50\ \mu\text{m}$, 柱面宽度约 $2\sim 3\ \mu\text{m}$, 部分横截面呈六边形 (图 2B) 与自然界中的磷灰石具有相似的形貌。

产物的成分显示为磷灰石 (图 3、5)。切面的 SEM 分析显示, 反应初期, 磷酸盐热液沿方解石裂隙充填并与其发生交代反应 (图 2C、2D、图 4), 并逐步向外生长延伸, 形成针状、放射状集合体 (图 2A 和 E)。磷灰石微晶与方解石结合松散, 易脱落 (图 2A)。

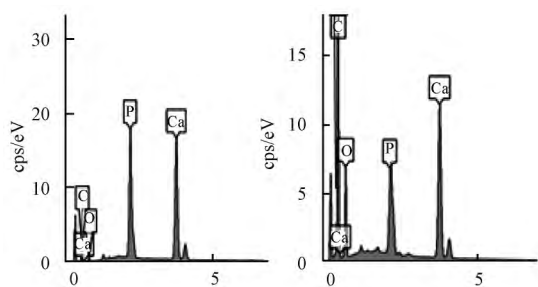
所有样品均继承了原方解石的形貌, 表面产物的组成与结构呈现完全不同于方解石的特征。EDS 面扫描元素分布分析结果显示, 溶液中的 P 元素和 Na 元素通过裂隙进入到方解石晶体内部, 两者的分布具有耦合性, 相应位置的 C 元素含量与方解石主体相比明显降低, Ca 元素含量略有减少 (图 4), 符合羟基磷灰石与方解石相关元素的含量关系。



A-CA02 (pH=6.28, $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=4\text{ d}$) 二水合磷酸氢钙柱状单晶体簇; 长宽比为 2:1~3:1; B-CA05 (pH=6.28, $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=4\text{ d}$) 羟基磷灰石的六边形柱底面, 直径约为 $2\ \mu\text{m}$; C-CA03 (pH=6.28, $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=8\text{ d}$) 羟基磷灰石开始替代二水合磷酸氢钙, 厚度约 $5\ \mu\text{m}$; D-CA08 (pH=7.96, $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=8\text{ d}$) 羟基磷灰石厚度约为 $10\ \mu\text{m}$, 且呈放射状生长 (E), 长约 $20\ \mu\text{m}$, 长宽比为 10:1~15:1

图 2 BSEI 和 SE 图像

Fig.2. BSEI and SE images.



2 个阶段磷灰石的 Ca/P 分别为 11 和 1.7:1 ,
羟基磷灰石部分含碳

图 3 EDS 谱图分析

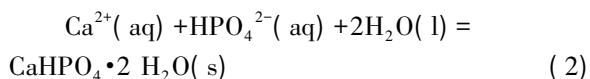
Fig.3. EDS analysis results.

2.2 磷酸氢钙取代方解石

综合扫描电子显微镜及 Raman 光谱分析可以发现,在反应的初期是酸性环境下方解石的溶解,方解石表面及裂隙处因其表面粗糙,比表面积大而溶解:



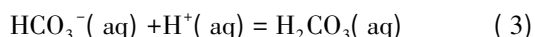
方解石溶解后在其表面和裂隙两侧的表面形成一个钙离子相对富集的溶液膜,在液相膜中二水合磷酸氢钙(DCPD)达到过饱和而结晶沉淀。EDS 分析结果显示该阶段的 Ca/P 比多为 1:1(图 3 左),结合拉曼光谱(图 5)分析可知,该阶段产物以二水合磷酸氢钙(DCPD)为主。在 CA01(pH = 6.28, T = 40 °C, t = 2 d)条件下,就开始有 DCPD 短柱状晶体形成(如图 2 A),并逐渐长成大单晶:



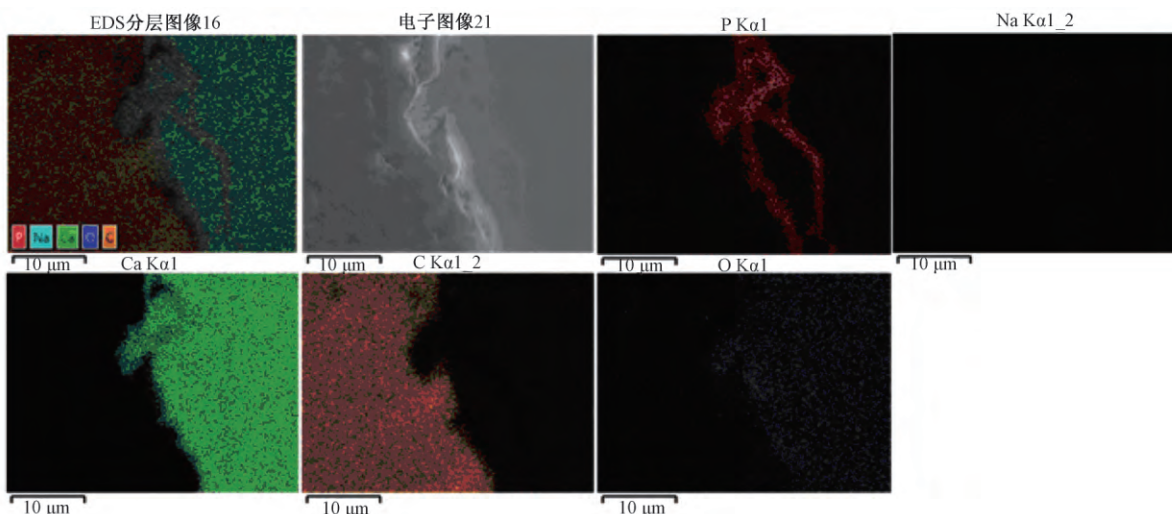
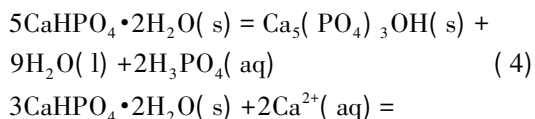
此过程为反应的第 1 阶段。而在碱性环境下,由于方解石的溶解受到抑制,相同反应条件反应程度较小。Raman 光谱的分析测试未发现二水合磷酸氢钙相的生成(图 5)。

2.3 磷酸氢钙转化为羟基磷灰石

随着第 1 阶段反应的进行,溶液中的氢离子浓度逐渐降低,氢氧根离子浓度逐渐升高:



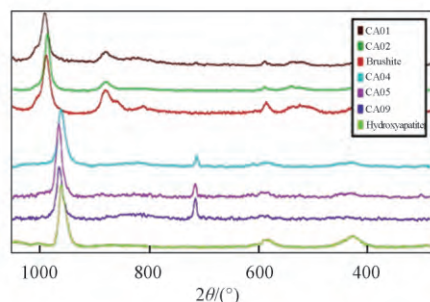
偏酸性条件下较稳定的磷酸氢钙转化为羟基磷灰石。此过程为反应的第 2 阶段。EDS 分析(图 3 右)与拉曼光谱分析(图 5)均显示该阶段产物为羟基磷灰石(HAP)。在偏碱性条件下,方解石直接转化为羟基磷灰石(图 5),转化率较低,厚度约为 10 μm(图 2D)。根据图 2C-E 所示,新生成的羟基磷灰石尺寸远小于二水合磷酸氢钙(DCPD),并且产物多为针状、呈放射状集合体。实验中 CA01 和 CA02 条件下 DCPD 还没有转化为 HAP,在 CA03 即 8 d 反应时间后,有 HAP 晶体出现,20 d 天后(CA04)完全转化为 HAP。该转化过程有部分 DCPD 溶解,转化后的 HAP 也会发生一定程度的水解,因而产物的量减少。该反应过程可由下述方程式表示^[17]:



CA04-(pH = 6.28, T = 40 °C, t = 20 d) 磷酸盐首先沿方解石裂隙交代,向内部扩散同时向外生长,形成短柱状磷灰石,新生成的羟基磷灰石含 Na

图 4 EDS 面扫描元素分布分析

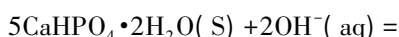
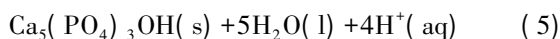
Fig.4. Results of elements mapping analysis by EDS.



CA01、CA02、CA04 和 CA05 用 A 缓冲溶液, CA09 用 B 缓冲溶液; CA01 和 CA02 呈现二水合磷酸氢钙 990.9 cm^{-1} 的特征峰; CA04、CA05 和 CA09 呈现羟基磷灰石 961.9 cm^{-1} 特征峰; 图中标准谱图来源为 <http://ruff.info/>

图 5 Raman 光谱分析结果

Fig.5. Results of Raman spectrum.



3 讨论

3.1 温度对反应的影响

实验结果表明,在相同的 pH、浓度和反应时间等条件下,温度对反应进程的影响极显著。如 pH=6.28、反应时间为 4 d 的实验中,当温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$ (CA02) 时,表面有大量的二水合磷酸氢钙晶体生成(图 2 A),而未发现羟基磷灰石。当温度升高到 $150\text{ }^\circ\text{C}$ (CA05) 时,方解石表面明显有羟基磷灰石生成,结晶较好(图 2B)。根据不同时间尺度产物的物相分析显示(图 5),高温过程未发现二水合磷酸氢钙相。其他条件相同时,羟基磷灰石的量和晶体尺寸都随温度升高而增大。针状或短柱状的晶形(长宽比 5:1~15:1)表明 HAP 的 a 轴方向生长受抑制, c 轴方向有更大的自由空间,这种效应随着温度的升高而逐渐显著。这与 Kim 等^[17]的 XRD 研究结果一致,他们还认为温度越高方解石溶解速率越快,加速羟基磷灰石的形成,并对其形态和结构产生影响。

3.2 pH 对反应的影响

通过实验对比得出, pH 对反应有较大影响。在反应的第 1 阶段, pH 影响方解石的溶解,酸性条件下促进其溶解并在方解石周围形成 1 层钙离子浓度相对较高的液膜,进而促进磷灰石的形成,如温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为 4 d, pH=6.28 (CA02) 条件下形成的磷灰石为二水合磷酸氢钙

(DCPD); 而碱性条件则不同,如 pH=7.96 (CA07) 条件下生成少量羟基磷灰石(HAP),没有 DCPD 等其他磷灰石相的出现。在反应的第 2 阶段,碱性条件抑制羟基磷灰石溶解从而促进它的形成,如温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$, P 浓度为 0.3 mol/L ,反应时间为 8 d, pH=7.96 (CA08) 条件下生成的羟基磷灰石的量大于 pH=6.28 (CA03) 条件下生成的羟基磷灰石(图 2C、2D)。在水热体系中羟基磷灰石存在 2 种含有 Ca^{2+} 的配位体结构。1 种是 Ca^{2+} (I) 与 6 个 (PO_4^{3-}) 四面体中的 9 个顶角上的 O^{2-} 相连接,形成络阴离子 $\text{Ca}-(\text{PO}_4)_6$ 。另 1 种是通道离子 OH^- 被周围 6 个 Ca^{2+} (II) 环绕,构成 $\text{OH}-\text{Ca}_6$ 配位八面体。在羟基磷灰石晶体的 c 轴方向主要生长单元是 $\text{Ca}-(\text{PO}_4)_6$, 而 a 轴方向的生长基元主要是 $\text{OH}-\text{Ca}_6$ ^{[18][20]}。反应体系的 pH 较低时,即 OH^- 浓度较低,抑制 HAP 的 a 轴方向的生长,而对 c 轴生长没有抑制,从而形成针状晶体。当 OH^- 浓度增大时, a 轴方向的生长基元不再受抑制或抑制减弱,晶核形成加速,因而其他条件相同时生成的羟基磷灰石量要更大。

3.3 磷灰石的形成

实验中,由方解石转化为二水合磷酸氢钙的过程是溶解沉淀机制(图 2 A)。二水合磷酸氢钙(DCPD)晶体结构由 CaHPO_4 链平行排列构成,链与链由结晶水维系^[17]。方解石的溶解过程从裂隙两侧的表面或表面粗糙部分开始,此处 Ca 离子浓度较高,与溶液中的 HPO_4^{2-} 形成离子键, CaHPO_4 离子链状延伸,并结合水分子,形成 DCPD,如图 4 所示:



二水合磷酸氢钙(DCPD)先在方解石裂隙、凹陷处形成,并逐步向内部方解石内部交代(图 2A、2C,图 5),表面的磷酸氢钙也向外部溶液中生长,先形成磷酸氢钙环绕方解石生长的状态,最终磷酸氢钙被磷灰石所替代。经过第 1 阶段反应后,方解石表面被 DCPD 微晶替代(图 2 A)。根据磷灰石在不同 pH 下的溶解度可知,在 pH 值小于 4.0 时, DCPD 比 HAP 更稳定,而在 pH 值大于 4.0 时,羟基磷灰石是最稳定的相^[19]。这就表明先生成的 DCPD 会被更稳定的 HAP 代替,这种替代先从外表面发生,逐渐向内部替代。根据 SEM 分析和 EDS 面扫描(图 2C,图 4)可以看出 HAP 的形成机制为耦合的溶解再沉淀机制,形成磷灰石,同时有溶液中的钠离子也进入部分磷灰石的

晶格中类质同相替代 Ca^{2+} 表现出耦合的溶解再沉淀的机制^[21-22]。在该替代过程中, 有 2 种可能的模式。第 1 种是磷酸氢钙先溶解, Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 、 OH^- 以原有的磷酸氢钙结构为支架, 重新结晶为羟基磷灰石; 第 2 种模式是磷酸氢钙不溶解, 溶液中的 OH^- 进入或磷酸氢钙结构层间的水分子分解出 OH^- 与原来的磷酸氢钙结构重新组合成为羟基磷灰石。根据目前的测试手段还不足以确定是以哪种模式为主或两者共同作用。

4 结 论

(1) 方解石在低温弱酸性磷酸盐稀溶液中逐渐被交代, 先形成二水合磷酸氢钙(DCPD)短柱形晶体, 随着反应继续进行, 二水合磷酸氢钙逐渐被羟基磷灰石(HAP)所替代, 生成针状、柱状羟基磷灰石(长宽比约为 10:1~15:1, 产物部分含碳、含钠)。该反应过程为耦合的溶解-再沉淀过程。

(2) 缓冲溶液的 pH 对反应也有较大影响。在低温(40 °C)下, 弱酸性溶液促进方解石溶解并生成二水合磷酸氢钙(DCPD); 随 pH 升高, 转变为羟基磷灰石。而弱碱性环境有利于羟基磷灰石(HAP)生长, 从而生成更多柱状的羟基磷灰石。因此, 在弱酸性过程中出现 DCPD 中间相, 而弱碱性条件下, 方解石直接转化为羟基磷灰石(HAP)。

(3) 温度对方解石转化为磷灰石的反应影响显著, 在其他条件一定时, 温度越高, 生成的磷灰石量越大。在弱酸性条件下, 高温(150 °C)过程直接由方解石转化为羟基磷灰石, 未发现二水合磷酸氢钙中间相; 而低温(40 °C)过程则先由二水合磷酸氢钙交代方解石, 前者再转化为羟基磷灰石。

致谢: 作者们诚挚地感谢南京大学地球科学与工程学院潘宇观老师、李娟老师、丁俊英老师、张阳同学等对本论文的指导和帮助。

参 考 文 献:

[1] Filippelli G M. The global phosphorus cycle [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, 48(1): 391-425.

[2] Kasiopas A, Geisler T, Perdikouri C, et al. Polycrystalline apatite synthesized by hydrothermal replacement of calcium carbonates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(12): 3486-3500.

[3] Putnis A. Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms [J]. *Mineralogical Magazine*, 2002, 66(5): 689-708.

[4] Putnis A. Mineral replacement reactions [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2009, 70(1): 87-124.

[5] Roy D M, Linnehan S K. Hydroxyapatite formed from coral

skeletal carbonate by hydrothermal exchange [J]. *Nature*, 1974, 247(5438): 220-222.

[6] Felício-Fernandes G, Laranjeira M C M. Calcium phosphate biomaterials from marine algae. Hydrothermal synthesis and characterisation [J]. *Química Nova*, 2000, 23(4): 441-446.

[7] Lemos A F, Rocha J H G, Quaresma S S F, et al. Hydroxyapatite Nano-powders produced hydrothermally from nacreous material [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26(16): 3639-3646.

[8] Guo Y P, Zhou Y, Jia D C, et al. Fabrication and characterization of hydroxycarbonate apatite with mesoporous structure [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 118(1-3): 480-488.

[9] Guillemin G, Meunier A, Dallant P, et al. Comparison of coral resorption and bone apposition with two natural corals of different porosities [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1989, 23(7): 765-779.

[10] Müller-Mai C, Voigt C, De Almeida Reis S R, et al. Substitution of natural coral by cortical bone and bone marrow in the rat femur. Part II: SEM, TEM, and *in situ* hybridization [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1996, 7(8): 479-488.

[11] Onuma K. Recent research on pseudobiological hydroxyapatite crystal growth and phase transition mechanisms [J]. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2006, 52(3): 223-245.

[12] Ames L L. The genesis of carbonate apatites [J]. *Economic Geology*, 1959, 54(5): 829-841.

[13] D'Anglejan B F. Origin of marine phosphorites off Baja California, Mexico [J]. *Marine Geology*, 1967, 5(1): 15-44.

[14] Ishikawa K, Matsuya S, Lin X, et al. Fabrication of low crystalline B-type carbonate apatite block from low crystalline calcite block [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2010, 118(1377): 341-344.

[15] Tas A C. Granules of brushite and octacalcium phosphate from marble [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(11): 3722-3726.

[16] Kim I Y, Ohtsuki C. Hydroxyapatite formation from calcium carbonate single crystal under hydrothermal condition: effects of processing temperature [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(1): 1886-1890.

[17] Young R A, Brown W E. Structures of biological minerals [A]. Nancollas G H. *Biological Mineralization and Demineralization* [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 1982: 101-141.

[18] 郭英, 李酩, 李乐. 水热条件下羟基磷灰石纳米晶形成机理 [J]. *中国民航大学学报*, 2007, 25(4): 26-30.

[19] Johnsson M S A, Nancollas G H. The role of brushite and octacalcium phosphate in apatite formation [J]. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*, 1992, 3(1): 61-82.

[20] Elliott J C, Wilson R M, Dowker S E P. Apatite structures [A]. *Advances in X-ray Analysis, Volume 45* [M]. PA: Newton Square, International Centre for Diffraction Data, 2002, 45: 172-181.

[21] Elliott J C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates [M]. Amsterdam: Elsevier, 2013.

[22] LeGeros R Z. Crystallographic studies of the carbonate substitutions in the apatite structure [D]. New York: New York University (PhD Thesis), 1967.