

УДК 548.73:579.64:631.46

## Главные минералогические типы почечных камней

Е. Н. НИГМАТУЛИНА<sup>1</sup>, Э. В. СОКОЛ<sup>1</sup>, Н. В. МАКСИМОВА<sup>1</sup>, А. Ю. ЧИГЛИНЦЕВ<sup>2</sup>, Я. Л. ЛУКЬЯНОВ<sup>3</sup><sup>1</sup>Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии Сибирского отделения РАН, проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: sokol@uiggm.nsc.ru

<sup>2</sup>6-я клиническая больница, ул. Румянцева, Челябинск 450048 (Россия)<sup>3</sup>Институт гидродинамики Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 15, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 03.02.2003; после доработки 06.11.2003)

### Аннотация

Изучена коллекция из 123 почечных камней, извлеченных у пациентов, проживающих на территории Южного и Среднего Урала. Дана подробная фазово-морфологическая характеристика шести наиболее распространенных минералогических типов уролитов. Большинство исследованных образцов представляют собой зональные образования, характеризующиеся определенной последовательностью чередования или смены минеральных зон. Информация о количественных соотношениях минеральных фаз в конкрементах впервые представлена в виде условных формул, подобных кристаллохимическим формулам минералов. Комплексное использование современных аналитических методов (рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и двух методов рентгеноспектрального микроанализа – энергодисперсионного и электронно-зондового) позволило получить принципиально новую информацию об особенностях внутреннего строения, микроморфологии и химического состава минералов, слагающих уролиты.

### ВВЕДЕНИЕ

Органоминеральные агрегаты биогенного происхождения являются неотъемлемыми элементами строения многих живых организмов. Наряду с генетически предопределенными образованиями, такими как кости, зубы, скорлупа яиц, раковины и т. п., широко распространены патогенные биолиты. К их числу относятся, в частности, почечные, желчные, слюнные камни, жемчуг, продукты кальцификации сердечных клапанов, кровеносных сосудов, суставных и легочных тканей [1, 2].

Патогенные биоминералы возникают как “отклик” биологической системы на нарушение основных физико-химических параметров ее функционирования. Наряду с генетической предрасположенностью, “провокатором” процессов патогенного камнеобразования нередко выступают факторы дестабили-

зации параметров среды обитания. Ответом живого организма на внешний прессинг является, в частности, изменение концентраций компонентов физиологических жидкостей, разрушение структуры эпителиальных покровов и, как следствие, изменение характеристик их смачиваемости, а также нарушения в механизме синтеза ингибиторов – веществ, угнетающих формирование и рост конкрементов. В результате в организме создаются необходимые предпосылки для реализации кристаллизационных явлений и появления их продуктов – патогенных кристаллических фаз, или биоминералов [3].

На протяжении десятилетий исследованием органоминеральных агрегатов занимались только медики, что, к сожалению, оставило много невыясненных вопросов. К их числу относятся, в частности, явления кристаллизации – растворения и механизмы роста биоминералов, управляя которыми мож-

но затормозить или прекратить рост патогенных новообразований.

В работе выполнено всестороннее исследование основных типов почечных камней человека с применением арсенала современных методов минералогического анализа. В статье мы не останавливаемся на описании внешнего облика, цвета и характера поверхности конкрементов, а также не приводим стандартные рентгенограммы и ИК-спектры слагающих их минеральных фаз, поскольку эти характеристики уже неоднократно и тщательно описаны нашими предшественниками [1, 2, 4–9]. Основной акцент сделан на представлении результатов, полученных с помощью нетрадиционных для данной области минералогии методов – сканирующей электронной микроскопии сверхвысокого разрешения (LEO 420) и двух методов рентгеноспектрального микроанализа – энерго-дисперсионного и электронно-зондового. Это позволило получить принципиально новую информацию об особенностях внутреннего строения, микроморфологии и химическом составе уrolитов.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследована коллекция почечных камней 114 коренных жителей Южного и Среднего Урала (общее количество образцов 123). В изученной выборке преобладают конкременты, преимущественно сложенные оксалатами кальция (61 % от общего числа); высок процент мочекислых камней (23.6 %), тогда как доля фосфатных камней относительно невелика (14.7 %).

Комплексное изучение внешнего вида и фазового состава уrolитов выполнено в аналитических лабораториях Объединенного института геологии, геофизики и минералогии и Института гидродинамики СО РАН на аппаратуре и по методикам, описанным в статье Э. В. Сокол и др. [10]. ИК-спектры почечных камней записывались в пропускании на спектрометре Spесord 75 IR (аналитик В. Н. Столповская). Кристалломорфологический анализ конкрементов проводился на сканирующих электронных микроскопах JSM-35 и LEO 420, что позволило осуществить диагностику фаз, определить их временные соотношения и изучить микроморфологию объектов.

В работе впервые использован метод рентгеноспектрального микрозондового анализа (РСМА), с помощью которого определялось содержание макрокомпонентов и элементов-примесей с массовой долей не менее 0.1 % (Si, Mg, Ca, Na, K, P, S, F, Cl) в индивидуальных минералах, слагающих уrolиты, по оригинальной методике, учитывающей особенности поведения органо-минеральных материалов под действием электронного пучка. Работа проведена на 25 петрографических шлифах типичных почечных камней различного фазового состава. Спили во всех случаях были выполнены по центральному сечению камня. Состав минеральных фаз определялся на микрозонде Camebax-Micro по универсальной программе RMA-92 [11]. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов 20 нА, время счета 10 с для каждого элемента, диаметр зонда 10 мкм. Для регистрации аналитических линий использовались кристаллы-анализаторы: LIF – для CrK $\alpha$ , MnK $\alpha$ , FeK $\alpha$ ; TAP – для NaK $\alpha$ , MgK $\alpha$ , AlK $\alpha$ , SiK $\alpha$ , PK $\alpha$ ; PET – для SK $\alpha$ , ClK $\alpha$ , KK $\alpha$ , CaK $\alpha$ , TiK $\alpha$ ; PC-1 – для FK $\alpha$ . Стандартами служили используемые при анализе минералов природные и синтетические образцы, проверенные на однородность. Наложение линии CaK $\beta$ <sub>1</sub> на аналитическую линию PK $\alpha$  учитывалось посредством процедуры “финальная коррекция”, встроенной в программу RMA-92. Относительная погрешность определения макрокомпонентов составляла  $\leq 2$  %, микрокомпонентов –  $\leq 10$  %. Пределы обнаружения элементов C<sub>min</sub> рассчитаны по 2 $\sigma$ -критерию (95 %-й уровень значимости) и составляют, % (по массе): 0.01 для Si, P, S, Cl, K, Ca; 0.02 для Mg, Al, Cr, Mn; 0.03 для Na, Ti, Fe и 0.08 для F. Применение микрозондового анализа позволило параллельно с определением макроэлементного состава минеральных фаз контролировать содержание элементов-примесей в локальных участках, сопоставимых с диаметром зонда, а также диагностировать состав микроядер и фаз-включений.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ

В качестве главного критерия типизации почечных камней были выбраны устойчивые фазово-морфологические сочетания (табл. 1):

ТАБЛИЦА 1

Характеристика изученной коллекции почечных конкрементов

Тип камня	Фазовый состав*	Количество камней в вы- борке, шт.	% от обще- го числа	Распространенность, $\frac{\text{шт.}}{\%^{**}}$		Средний возраст		Наличие пиелонеф- рита, %**	Масса камня, г, <u>среднее</u> min-max
				Мужчины	Женщины	Мужчины	Женщины		
1-1	O <sub>150-100</sub> O <sub>20-50</sub>	46	37.4	<u>15</u>	<u>31</u>	56	50	52.8	<u>0.360</u>
				32.6	67.4				0.031-3.34
1-2	O <sub>120-80</sub> O <sub>20-5</sub> U <sub>15-60</sub>	7	5.7	<u>2</u>	<u>5</u>	48	60	60.0	<u>0.590</u>
				28.6	71.4				0.220-2.201
1-3	O <sub>110-80</sub> O <sub>20-60</sub> A <sub>5-50</sub>	29	23.6	<u>12</u>	<u>15</u>	50	59	74.1	<u>0.692</u>
				44.4	55.6				0.042-3.182
2	O <sub>10-50</sub> O <sub>20-20</sub> U <sub>50-100</sub>	22	17.9	<u>9</u>	<u>11</u>	46	55	86.7	<u>1.073</u>
				45.0	55.0				0.041-6.092
3-1	O <sub>10-40</sub> O <sub>20-10</sub> A <sub>30-80</sub> S <sub>5-70</sub>	11	8.9	<u>3</u>	<u>6</u>	49	40	85.7	<u>2.141</u>
				33.3	66.7				0.156-8.052
3-2	O <sub>10-40</sub> O <sub>20-25</sub> A <sub>50-100</sub>	7	5.7	<u>3</u>	<u>4</u>	55	42	75.0	<u>0.223</u>
				42.9	57.1				0.062-0.492

*Примечание.* Для удобства восприятия информация о количественных соотношениях минеральных фаз в конкрементах представлена в виде условных формул, подобных кристаллохимическим формулам минералов. В роли минералов в данном случае выступают отдельные минеральные фазы, а индексы обозначают их процентное содержание в валовой пробе камня, установленное по совокупным результатам рентгенофазового и петрографического анализов.

\*O<sub>1</sub> - CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O; O<sub>2</sub> - CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O; A - апатит; S - струвит; U - мочевая кислота. A<sub>5-50</sub> - диапазон колебаний объемной доли апатита (5-50 %) в камнях данного типа. Соотношения минеральных фаз установлены по данным рентгенофазового и петрографического анализов. Содержание CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (O<sub>1</sub>) и CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (O<sub>2</sub>) дано по результатам рентгенофазового анализа, т.е. общее содержание CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O складывается из содержаний первичного CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O и псевдоморфно замещенного (дегидратированного) CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O.

\*\*% от числа больных уролитиазом данного типа.

- тип 1 – преимущественно сложен одноводным ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и двухводным ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) оксалатами кальция (тип 1-1), с примесями мочевой кислоты  $\text{C}_5\text{N}_4\text{H}_4\text{O}_3$  (тип 1-2) и апатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  (тип 1-3);

- тип 2 – камни, в составе которых преобладает мочевая кислота;

- тип 3 – преимущественно фосфатные камни, сложенные апатитом (тип 3-2) и апатитом совместно со струвитом  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (тип 3-1) и примесями водных оксалатов кальция.

#### *Морфологические особенности основных типов почечных камней*

*Оксалатные конкременты* (тип 1), преимущественно сложенные  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (главные рентгеновские отражения  $d_n, \text{Å}$ : 5.91, 3.68, 2.98, 2.49, 2.36, 2.28, 1.98) и  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $d_n, \text{Å}$ : 6.15, 4.44, 2.76, 1.89), в изученной коллекции преобладают.

**Тип 1-1** ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \pm \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Сферолитовые агрегаты  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , поверхность которых в ряде случаев инкрустирована разноориентированными кристаллами  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Анализ внутренней анатомии камней данного типа и реконструкция режима их зарождения и роста подробно рассмотрены в работе [10]. Этот же тип изучен на представительной фактурной базе [5].

**Тип 1-2** ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \pm \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \pm \text{C}_5\text{N}_4\text{H}_4\text{O}_3$ ). Камни этого типа редки и представляют собой зональные образования: ядро – сферолитовый агрегат  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , внешняя зона – плотный тонкослоистый агрегат микроиндивидов мочевой кислоты. В единичных случаях в таких камнях присутствует дополнительная зона, сложенная кристаллическим органическим веществом.

**Тип 1-3** ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \pm \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ). Оксалатные конкременты нерегулярного строения. Основу этих камней составляет разориентированный друзовый агрегат крупных (до 1.5 мм) кристаллических индивидов. Габитус кристаллов свидетельствует, что изначально это был  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Однако в зрелых камнях, как по нашим данным, так и по данным А. К. Полиенко с соавт. [5], двухводный оксалат  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  целиком замещен одноводным  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в ре-

зультате реакции дегидратации (рис. 1, а). В действительности мы имеем дело с псевдоморфозами низководного кристаллогидрата  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  по высоководному  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – ситуация, типичная для большинства серий кристаллогидратных соединений [12]. В отдельных случаях в строении центральных зон камней типа 1-3 принимают участие самостоятельные ритмы (как правило, незамкнутые) тонкоиглочатого  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , характерного для сферолитовых агрегатов (см. рис. 1, а).

Отличительной особенностью камней рассматриваемого типа является наличие многочисленных незакономерно расположенных полостей, целиком или частично заполненных мелкоглобулярным апатитом. В дальнейшем эти обособления будут называться автономными апатитовыми “карманами” (рис. 1, б).

На поверхности конкрементов типа 1-3 всегда присутствует друзовый (часто радиально ориентированный, но в ряде случаев незакономерный) агрегат кристаллов  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Нередко такие агрегаты бывают многослойными. В этом случае ядра кристаллов  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  из глубоких слоев целиком или частично замещены  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , и только индивиды, непосредственно соприкасавшиеся с кристаллизационной средой вплоть до момента извлечения камня из организма, представлены высоководным кристаллогидратом –  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

*Мочекислые почечные камни* (тип 2) –  $\text{C}_5\text{N}_4\text{H}_4\text{O}_3 \pm \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \pm \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \pm \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ . К этому типу отнесены конкременты, на 50–100 % (по объему) состоящие из мочевой кислоты (см. рис. 1, в–з). Главные рентгеновские отражения соединения  $\text{C}_5\text{N}_4\text{H}_4\text{O}_3$  – 6.55, 4.93, 3.78, 3.19, 3.10, 2.87 Å. Большинство из них обладают концентрически-зональным строением (см. рис. 1, в, е), не редкость – несколько четко проявленных ритмов растворения. Обычно за растворением следует регенерация камня той же минеральной фазой (см. рис. 1, е).

Согласно оптическим наблюдениям и данным сканирующей электронной микроскопии, мочекислые камни образуют плотные незакономерные агрегаты – продукт слипания комковатых или глобулярных микрочастиц (см. рис. 1, г), а также сферолитоподобные

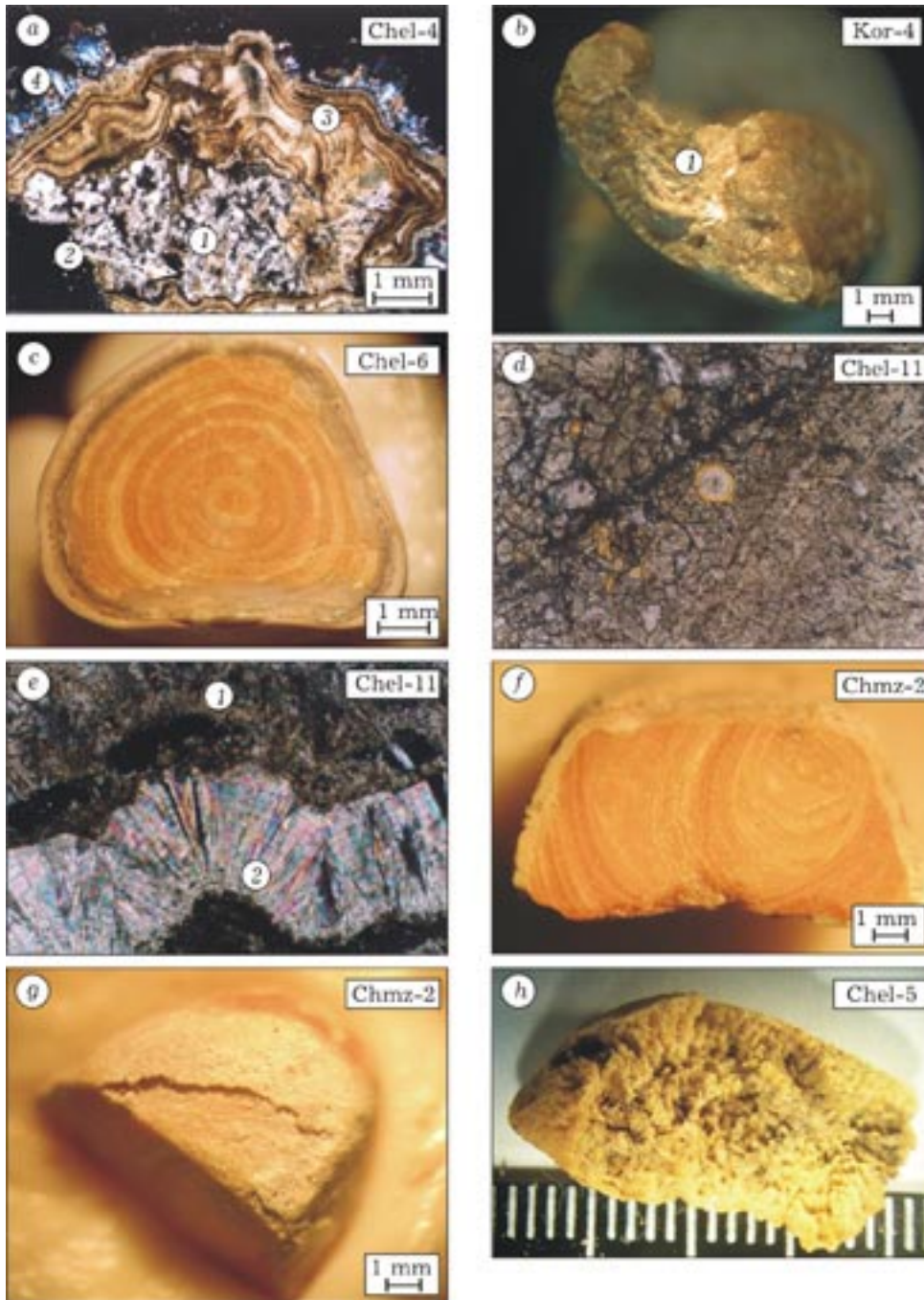


Рис. 1. Внешний вид и внутреннее строение оксалатных и мочекислых камней: а – зональное строение оксалатных конкрементов в петрографическом шлифе (николи X): в ядре камня располагается друзовый агрегат дегидратированных кристаллов  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , псевдоморфно замещенных  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1), и апатитовые “карманы” (2), далее следует зона  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  сферолитового строения (3), поверхность сложена неизменным и частично дегидратированным  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (4); б – крупный апатитовый “карман” (1), заполненный агрегированным в микрослои апатитом (скол камня); в – концентрически зональный камень, сложенный мочевого кислоты, – полированный спил, проведенный через центральное сечение камня; г – мочекислый камень, в строении которого принимают участие периодические концентрические зоны  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  сферолитового строения, ядерная часть камня – продукт агрегации микроглобул мочевого кислоты с единичными зональными кристаллитами  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (петрографический шлиф, николи X, ув. 300); д – сферолитовые агрегаты мочевого кислоты (1) и  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2), формирующие ритмы в центральной ростовой зоне камня (петрографический шлиф, николи X, ув. 300); е – изменение конфигурации ростовых зон, свидетельствующее о наличии многочисленных актов растворения и регенерации в процессе формирования мочекислового камня; ж – бронирующий слой из глобулярного апатита на растворенной поверхности мочекислового камня; з – перекристаллизованные индивиды мочевого кислоты, образующие ажурный каркас в ядре камня, внешняя плотная оболочка состоит из неограниченных зерен.

агрегаты. В этом случае промежутки между волокнистыми субиндивидами заполнены темным изотропным веществом – вероятнее всего, белково-органическим материалом. Иногда внутри плотных мочекислых камней присутствуют тонкие ростовые ритмы  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  сферолитового строения (см. рис. 1, д).

В процессе исследований был обнаружен ряд мочекислых камней, где внешнюю поверхность слагает бронирующий слой апатита (см. рис. 1, ж). В этом случае в петрографических шлифах отчетливо видны поверхности растворения мочевиной кислоты и их дальнейшее обрастание апатитом со сменой ориентировки микрослоистости. Микрозондовыми исследованиями установлено, что с поверхностью растворенной мочевиной кислоты непосредственно соприкасаются сферолитовые агрегаты  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , размер которых не превышает 15–20 мкм. На них нарастает слой крупноглобулярного апатита, формирующий внешнюю поверхность конкремента.

Кристаллические индивиды отдельных мочекислых камней образуют ажурный каркас в ядерной части и более плотную оболочку (см. рис. 1, з, рис. 2).

Основу *фосфатных камней* (тип 3) составляет апатит ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{CO}_3, \text{F}, \text{Cl})$ ) и другие фосфаты кальция, а также струвит ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). В целом они формируют тип 3, в пределах которого выделяются два главных подтипа.

**Тип 3-1** – апатит-струвитовые камни ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) + \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \pm \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Главные рентгеновские отражения апатита – 3.43, 2.82, 2.77, 2.68 Å; струвита – 5.61, 4.23, 4.13, 2.96 Å. Тип 3-2 – апатит-оксалатные камни ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \pm \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Поскольку фосфаты почечных камней в минералогическом плане наиболее разнообразны, остановимся на их характеристике подробней.

Апатит-струвитовые камни в своем большинстве крупные, среди них много кораллоподобных (рис. 3, а–г). Они легко крошатся по поверхностям слоистости (см. рис. 3, д). Между ростовыми ритмами располагаются пустоты сопоставимых размеров. Струвит образует относительно крупные (до 1 мм) зерна, обычно плохо ограненные в мелко- и микрозернистой (часто мелкоглобулярной) вмещающей

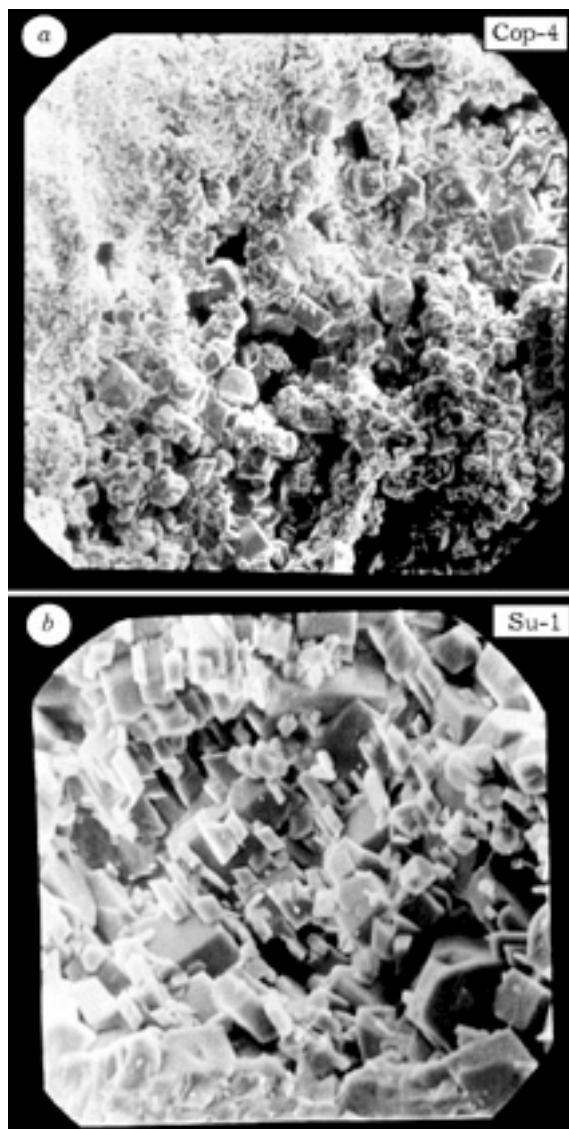


Рис. 2. Микроморфология индивидов мочевиной кислоты (СЭМ JSM-35): а – собирательная перекристаллизация мочевиной кислоты в зоне, непосредственно примыкающей к внешней скрытокристаллической корке; наблюдается образование ограненных индивидов, увеличение размера пор и формирование незакономерного кавернозного агрегата (ув. 200); б – перекристаллизованный текстурированный агрегат ограненных индивидов мочевиной кислоты из внутренней зоны камня отчетливого микрослоистого строения (ув. 600).

матрице апатита (см. рис. 3, е). Отмечен один случай формирования струвитом закономерных радиально ориентированных скелетных кристаллов (см. рис. 3, ж, з). Содержание струвита в конкрементах типа 3-1 обычно не превышает 50 %, но в двух пробах он является доминирующей фазой (70 %). Струвит наиболее характерен для внутренних зон этих

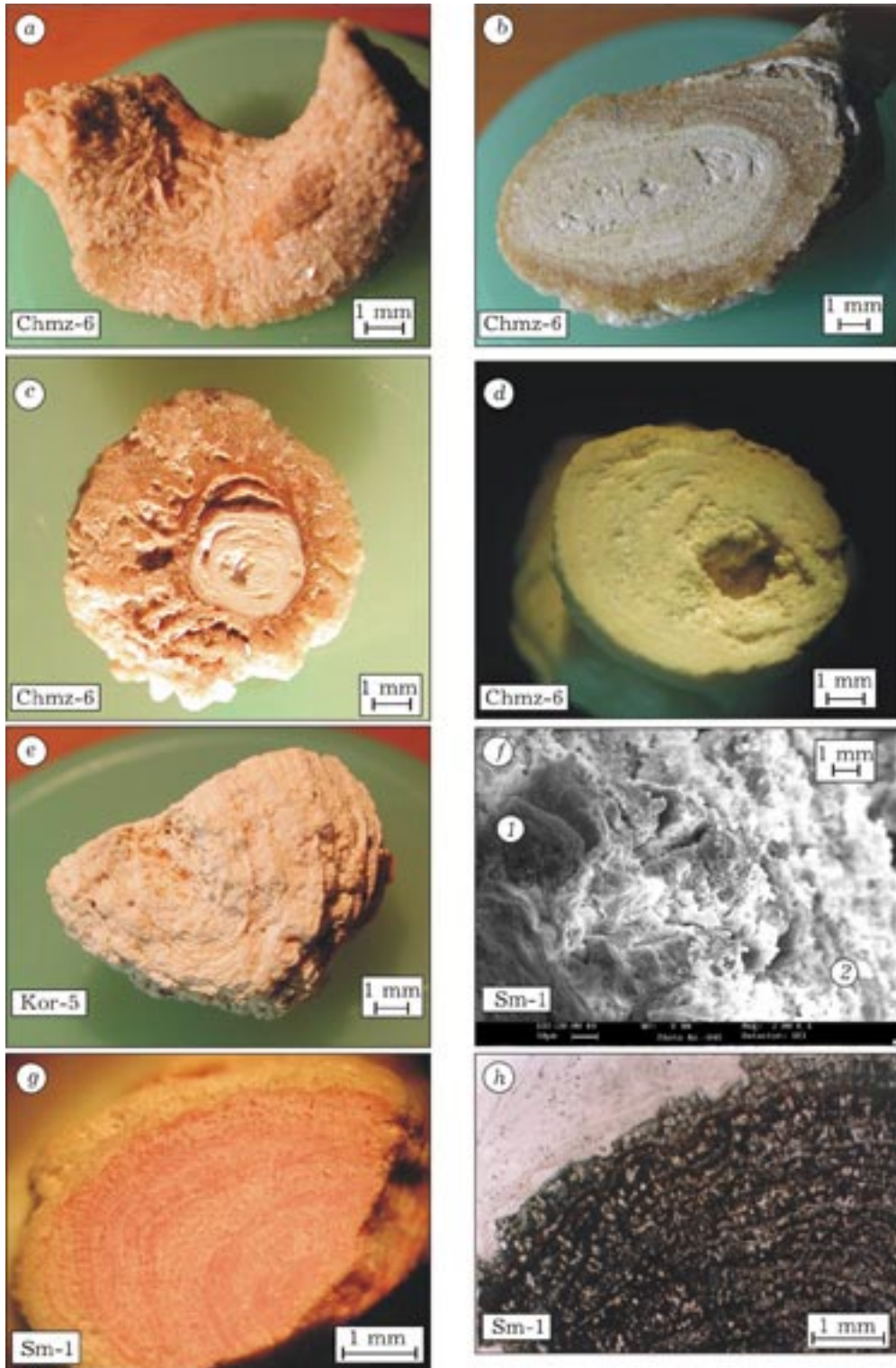


Рис. 3. Внешний вид и внутреннее строение апатит-струвитовых камней (тип 3-1) (СЭМ LEO 420): а-г – внешний вид, б-г – поперечные срезы фрагментов коралловидных камней сложного строения; в ядре преобладают струвит и карбонатапатит, в промежуточных зонах струвит исчезает и растет содержание дегидратированного  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , псевдоморфно замещенного  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , внешняя зона состоит из фторгидроксилапатита и  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , на поверхности – друзовый агрегат  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; д – грубая микрослоистость (ламинарность) струвитсодержащих почечных камней, обусловленная наличием регулярных межслоевых пустот; е – индивиды струвита (1) в микрозернистой массе апатита (2); ж, з – агрегат радиально ориентированных скелетных индивидов струвита в концентрически зональном конкременте (ж – спил, з – петрографический шлиф, поляризованный свет).

камней – их “стержневой” части. По мере движения к периферии конкремента его количество резко убывает (см. рис. 3, б–г). В зонах развития апатит-оксалатной минерализации наблюдаются только спорадические кристаллы струвита, распыленные в массе апатита и не имеющие непосредственных контактов с оксалатами.

Апатиты струвитсодержащих камней морфологически весьма разнообразны. Среди апатитов из “стержня” кораллоподобного камня были обнаружены своеобразные агрегаты, морфология которых напоминает биогенные постройки (рис. 4, а). Агрегат плотный, микроглобулярный, с характерным рисунком, позволяющим предполагать его образование в результате жизнедеятельности колоний патогенной микробной флоры, продуктом метаболизма которых является фосфат-ион  $\text{PO}_4^{3-}$  [1, 2, 13]. В. И. Каткова [2] определяет такие образования как “окаменелые бактериальные микроколонии”. Ни в каких других типах мочевых камней подобные формы выделений апатита не обнаружены. По данным рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии, в этой ассоциации диагностированы структурно наиболее несовершенные карбонатапатиты.

Для промежуточных зон камня характерно сосуществование трех морфологических (а возможно, и фазовых) разновидностей фосфата кальция (см. рис. 4, в). Преобладает материал, не имеющий характерных текстурных особенностей. В его спектре присутствуют линии Са и Р ( $\text{Са} : \text{Р} = 1.0\text{--}1.5$ ), что, однако, оставляет открытым вопрос о наличии воды. В работах [2, 13] подобные образования интерпретируются как аморфный фосфат кальция, представляющий собой благоприятную среду для существования бактерий. Глобулярный фосфат кальция в данном случае, по-видимому, является продуктом жизнедеятельности патогенной микрофлоры. Кристаллический апатит – наиболее поздняя фаза в этой тройке – представляет собой продукт перекристаллизации ранее образовавшихся фосфатов кальция.

Синтез глобулярного фосфата кальция, как биогенного, так и хемогенного, осуществлялся в течение всего периода роста камня, о

чем свидетельствуют характерные “присыпки” глобул, блокирующие рост граней апатита (см. рис. 4, в) и одноводного оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Микроморфология глобул разнообразна. Наряду с овоидами обнаружены микропластинчатые и микроиглольчатые агрегаты (см. рис. 4, в–е). Вероятно, в дальнейшем морфология глобул может быть использована как инструмент для распознавания хемогенной и биогенной природы фосфатов кальция. Первый шаг в этом направлении уже сделан в работе [13].

Идентификация фазового состава фосфатов кальция в каждом конкретном случае затруднена. Результаты рентгеновских исследований свидетельствуют, что в образцах преобладает апатит низкой степени кристалличности. Однако отношение Са : Р в конкретных микроглобулах, оцененное по спектрам энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа, варьирует в пределах 1.0–1.5. Это свидетельствует о сосуществовании на микроуровне разнообразных форм фосфатов кальция. Аналогичный вывод получен в работах [13, 14].

Во внешней зоне апатит-струвитовых камней присутствуют микроглобулярный апатит (диагностика подтверждена рентгенометрически) и кавернозный пористый агрегат фосфатов кальция. Последний материал легко отслаивается с поверхности камня. В одном из образцов поверхность камня покрывала тонкая (доли миллиметра) пластичная пленка, изучение которой под электронным микроскопом показало, что она представляет собой агрегат крупных обособленных глобул апатита в “паутине” тонких нитей (см. рис. 4, ж, з). По аналогии с фотографиями, приведенными В. И. Катковой [2], можно предположить, что названные образования являются гифами грибов.

Оксалаты кальция в этих камнях преимущественно представлены полными псевдоморфозами  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  по крупным кристаллам  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Неизмененный уэдделит обнаружен только в составе друз, непосредственно образующих внешнюю поверхность кораллоподобных камней (см. рис. 3, а).

**Тип 3-2.** Четкую границу между типами 3-1 и 3-2 провести трудно, поскольку стру-



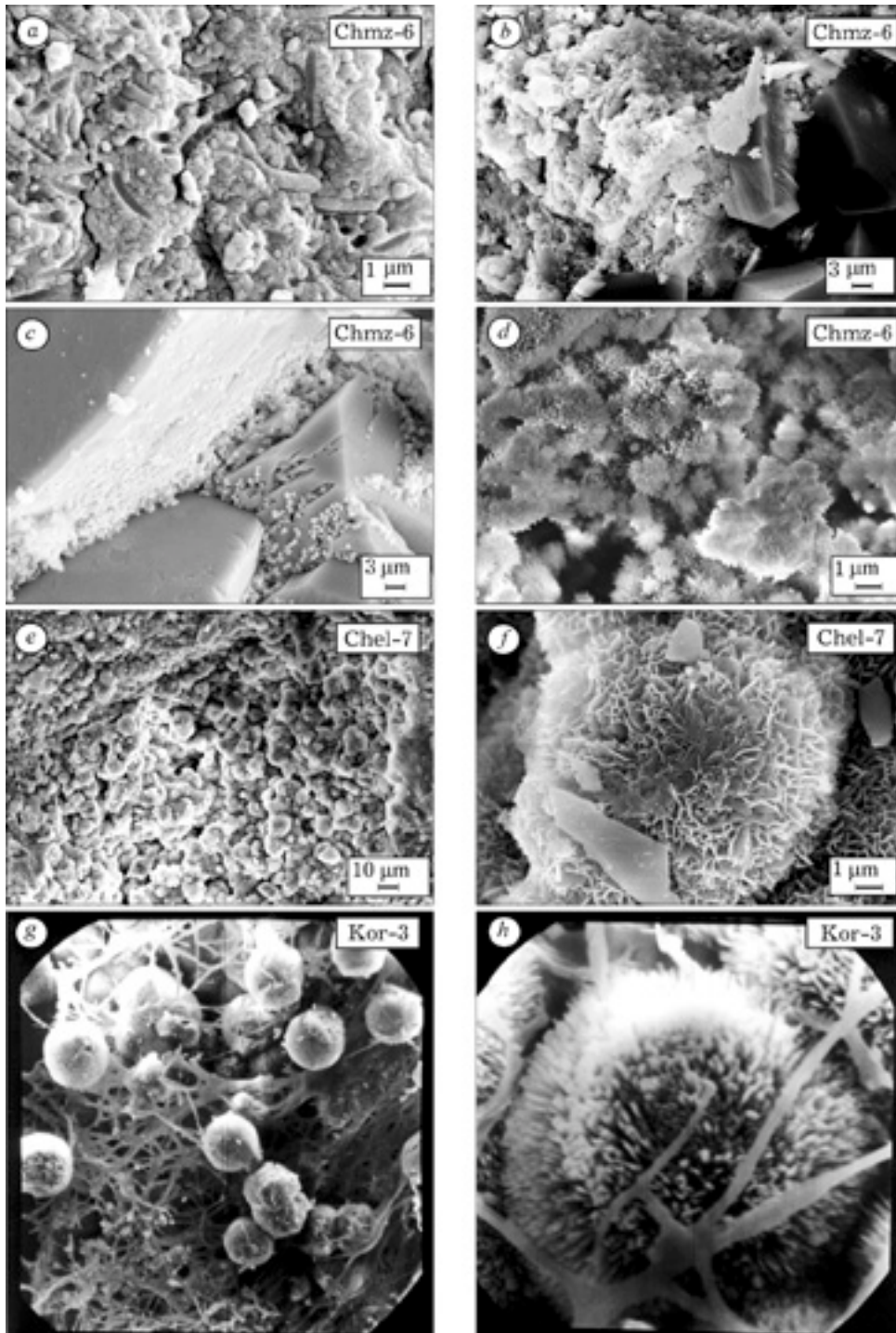


Рис. 4. Микроморфологические особенности фосфатов кальция из почечных камней (типы 3-1, 3-2) (СЭМ LEO 420, JSM-35): а – карбонатапатиты, образующие псевдоморфозы по биогенным постройкам в стержневой части коралловидных камней; б – коллоидный и глобулярный фосфаты кальция и продукт их перекристаллизации – апатит, сосуществующие в микрообъеме почечного камня; в – “присыпки” позднего глобулярного фосфата кальция, блокирующие рост граней кристаллов  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и апатита; г – глобулы, сложенные игольчатыми микроиндивидами карбонатапатита (центральный ствол коралловидного струвитсодержащего камня, тип 3-1); д, е – глобулярный гидроксилфторапатит из автономного “кармана”, расположенного в ядре оксалатного камня (тип 1-3); д – общий вид агрегата; е – отдельная глобула, состоящая из пластинчатых индивидов; на ее поверхности видны обособления коллоидного фосфата кальция; ж, з – органоминеральный агрегат, формирующий поверхность почечного камня (тип 3-1) – крупные глобулы апатита, соединенные гифами грибов (ж – общий вид агрегата (ув. 300); з – апатитовая глобула, сложенная игольчатыми микроиндивидами (ув. 2600)).

ТАБЛИЦА 2

Представительные микронзондовые анализы и усредненные химические составы индивидуальных минеральных фаз оксалатных почечных камней, % (по массе)

Статистические характеристики	Компонент						
	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
<b>Сферолитовые агрегаты CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O</b>							
<i>Светлые зоны</i>							
<i>n</i> = 20	0.01	0.10	39.51	0.10	0.06	0.00	0.35
	0.02	0.11	40.21	0.13	0.06	0.00	0.29
	0.04	0.17	39.96	0.15	0.05	0.00	0.24
$\bar{X}$	0.02	0.12	39.48	0.15	0.06	0.02	0.31
$S_x$	0.02	0.03	0.64	0.03	0.01	0.03	0.06
<i>Зоны, обогащенные пигментом</i>							
<i>n</i> = 9	0.17	0.08	38.95	0.12	0.06	0.15	1.04
	0.01	0.10	39.11	0.20	0.06	0.54	0.58
	0.00	0.11	38.99	0.17	0.05	0.33	0.49
$\bar{X}$	0.03	0.10	39.26	0.16	0.05	0.27	0.59
$S_x$	0.06	0.02	0.36	0.04	0.01	0.14	0.26
<i>Оксалатные ядра зрелых сферолитов</i>							
<i>n</i> = 13	0.00	0.12	38.83	0.21	0.05	0.78	0.49
	0.00	0.13	39.79	0.26	0.09	0.43	0.54
	0.00	0.08	39.40	0.19	0.06	0.55	0.51
$\bar{X}$	0.00	0.12	39.58	0.20	0.08	0.46	0.48
$S_x$	0.01	0.03	0.61	0.04	0.02	0.19	0.11
<i>Оксалатные ядра молодых сферолитов</i>							
<i>n</i> = 8	0.03	0.11	39.21	0.15	0.05	0.40	0.50
	0.01	0.12	40.02	0.23	0.06	0.38	0.40
	0.00	0.17	40.18	0.14	0.05	0.75	0.41
$\bar{X}$	0.03	0.13	39.01	0.17	0.06	0.46	0.56
$S_x$	0.04	0.03	0.84	0.03	0.01	0.18	0.30
<b>Кристаллы CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O</b>							
<i>n</i> = 17	0.00	0.03	35.76	0.01	0.00	0.01	0.09
	0.04	0.02	35.85	0.07	0.00	0.00	0.05
	0.01	0.01	35.01	0.02	0.01	0.00	0.07
$\bar{X}$	0.00	0.02	35.96	0.05	0.01	0.00	0.04
$S_x$	0.01	0.02	0.97	0.03	0.01	0.01	0.05
<b>Псевдоморфозы CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O по кристаллам CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O</b>							
<i>n</i> = 14	0.04	0.07	40.35	0.20	0.02	0.12	0.13
	0.00	0.03	38.98	0.18	0.00	0.06	0.08
	0.02	0.03	39.12	0.14	0.00	0.00	0.10
$\bar{X}$	0.04	0.05	39.64	0.13	0.01	0.04	0.09
$S_x$	0.09	0.02	1.22	0.04	0.01	0.05	0.08

Примечания. 1. Теоретический состав (массовая доля, %) CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O: CaO – 38.38, CO<sub>2</sub> – 49.28, H<sub>2</sub>O – 12.34; CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O: CaO – 34.17, CO<sub>2</sub> – 43.89, H<sub>2</sub>O – 21.94. 2. *n* – число определений,  $\bar{X}$  – среднее значение,  $S_x$  – стандартное отклонение. 3. Массовая доля Cl не превышает 0.04 %, F – ниже предела обнаружения (0.08 %), CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O не определялись.

вит может присутствовать в центральной части ствола кораллоподобного камня и отсутствовать в его внешних зонах (см. рис. 3, а, б, ж). Апатит-оксалатные камни обычно прочнее и плотнее, чем апатит-струвитовые (тип 3-1). Сферолитовые агрегаты  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  для этого типа камня отмечены не были. Кристаллические индивиды  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  во всех случаях (кроме кристаллов, непосредственно выходящих на поверхность) дегидратированы и представляют собой псевдоморфозы  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  по  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (аналогично типу 1-3). Их разветвленный агрегат создает своеобразный “каркас”, который армирует рыхлую апатитовую массу, повышая в результате прочность камней. Микроморфология апатита аналогична типу 3-1.

**Особенности химического состава индивидуальных минералов почечных камней**

В задачу исследований, выполненных посредством микронзондового анализа, входили идентификация и определение абсолютных содержаний элементов-примесей в кристаллических фазах и в различных анатомических зонах минеральных агрегатов, слагающих почечные камни. Объектами изучения были зрелые и молодые ядра оксалатных конкрементов, тонкошестоватые агрегаты  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с неравномерным распределением органического пигмента, крупные неизменные кристаллы  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , псевдоморфозы  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  по  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , фазы-включения в матрице оксалатов кальция, апатиты из всех типов камней, струвит и мочевая кислота.

Массовая доля СаО в сферолитовых агрегатах  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  колеблется от 38 до 40 % (табл. 2). В них всегда присутствуют и значимые количества Р и S. Их максимальные массовые доли ( $\text{P}_2\text{O}_5$  до 0,8,  $\text{SO}_3$  до 1,0 %) зарегистрированы в ядрах и в зонах, обогащенных пигментом. В зонах, лишенных пигмента, их массовые доли достоверно ниже ( $\text{P}_2\text{O}_5$  до 0,05,  $\text{SO}_3$  до 0,4 %). В сферолитовых агрегатах постоянно присутствуют примеси (массовая доля, %):  $\text{K}_2\text{O}$  (0,05–0,10),  $\text{MgO}$  (0,05–0,20) и  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,10–0,25). Максимальные массовые доли хлора (0,03–0,08 %) удалось обнаружить в яд-

рах поздних сферолитов. Содержание Fe, Si, Al, Ti, Cr, Mn в большинстве случаев не превышает пределов обнаружения, которые обеспечивает используемая методика.

В противоположность сферолитовым агрегатам  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  состав крупных кристаллов неизменного  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  близок к теоретическому (см. табл. 2). Удалось зафиксировать только микроколичества (0,0n %) S, Mg и Na; фосфор не обнаружен. По содержанию микропримесей псевдоморфозы  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  по  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  занимают промежуточное положение (см. табл. 2).

В матрице оксалата кальция эпизодически удается обнаружить единичные минерализованные включения органического вещества (размером 15–20 мкм). Представительный состав такого образования следующий (массовая доля, %):  $\text{SiO}_2$  – 0,27,  $\text{MgO}$  – 1,13,  $\text{CaO}$  – 17,69,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 1,35,  $\text{K}_2\text{O}$  – 27,21,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,97,  $\text{SO}_3$  – 0,69, Cl – 17,62.

В кристаллах мочевой кислоты (см. рис. 2) посредством микронзондового анализа идентифицированы примеси (массовая доля, %):  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,02–0,30),  $\text{K}_2\text{O}$  (0,04–0,18),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0,01–0,13),  $\text{SO}_3$  (0,06–0,16) и Cl (0,01–0,09).

Среди фосфатных фаз, слагающих уролиты, нами обнаружены и проанализированы струвит и апатит. Для струвита характерен следующий разброс концентраций элементов (массовая доля, %):  $\text{SiO}_2$  (1,02–2,38),  $\text{MgO}$  (29,65–31,71),  $\text{CaO}$  (0,09–0,20),  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,00–0,03),  $\text{K}_2\text{O}$  (0,16–0,34),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (53,27–57,06),  $\text{SO}_3$  (0,00–0,01), Cl (0,01–0,03). Массовая доля фтора была ниже предела обнаружения – 0,08 %.

Биогенные апатиты по составу в большинстве случаев нестехиометричны и обладают пониженными содержаниями СаО (38–48,5 %) и  $\text{P}_2\text{O}_5$  (33–40 %) (табл. 3). Они характеризуются постоянным присутствием примесей (массовая доля, %):  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,8–2,0),  $\text{MgO}$  (0,5–3,0) и  $\text{K}_2\text{O}$  (0,1–0,3), количества которых в пределах одного образца хорошо воспроизводятся. Это, возможно, свидетельствует об изоморфном вхождении данных элементов в позиции кальция.

Наиболее разнообразные изоморфные замещения реализуются в анионных радикалах апатита. Согласно данным ИК-спектроскопии, для большей части исследованных образцов

ТАБЛИЦА 3

Представительные микрозондовые анализы апатитов из различных типов почечных камней, % (по массе)

Компонент	Фосфатные ядра в оксалатных камнях (тип 1-1)		Апатиты из автономных “карманов” в оксалатных камнях (тип 1-3)						Апатитовый слой, бронирующий камни из мочевой кислоты (тип 1-2)		Апатиты из фосфатных камней (типы 3-1 и 3-2)			
			бескарбонатные		низкокарбонатные		высококарбонатные				высококарбонатные из струвитовых ассоциаций (тип 3-1)		из ассоциации с оксалатами (тип 3-2)	
SiO <sub>2</sub>	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.60	0.08	0.02	1.87	0.94	0.00	0.02
MgO	0.89	0.73	0.62	0.62	0.97	1.07	3.00	3.17	1.61	1.20	2.98	3.08	2.64	2.23
CaO	42.81	45.53	46.67	46.58	44.36	44.87	43.62	43.19	47.30	47.75	43.32	43.55	43.65	45.17
Na <sub>2</sub> O	0.89	1.01	1.22	1.19	1.46	1.43	1.49	1.86	1.51	1.26	1.63	1.86	2.15	2.06
K <sub>2</sub> O	0.15	0.15	0.33	0.16	0.19	0.17	0.20	0.15	0.30	0.23	0.13	0.16	0.29	0.28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	36.35	36.73	40.27	40.22	38.79	38.04	35.28	34.07	37.94	36.69	33.76	34.68	34.49	36.60
SO <sub>3</sub>	0.33	0.44	0.44	0.64	0.45	0.37	0.16	0.14	0.30	0.18	0.09	0.05	0.19	0.21
F	1.15	0.78	1.34	1.14	0.91	1.06	0.28	0.16	0.69	1.29	0.19	0.10	0.95	0.77
Cl	0.12	0.08	0.02	0.04	0.27	0.32	0.03	0.02	0.04	0.04	0.06	0.04	0.02	0.00
<i>Сумма</i>	82.73	85.45	90.91	90.59	87.40	87.33	84.11	83.36	89.77	88.66	84.03	84.46	84.38	87.34

*Примечание.* Полуколичественное определение CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-групп выполнено методом ИК-спектроскопии. Во всех случаях этим же методом установлено присутствие OH<sup>-</sup>-групп.

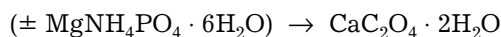
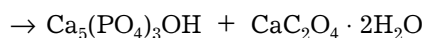
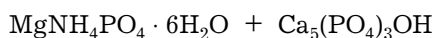
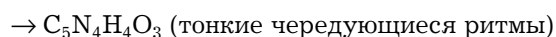
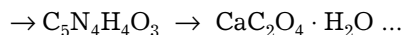
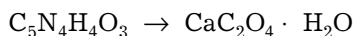
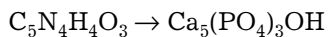
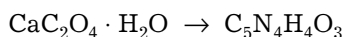
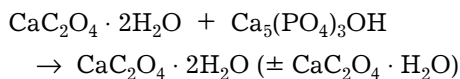
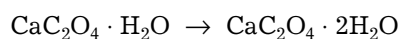
характерно присутствие как гидроксо-групп, так и карбонат-ионов. Однако в ряде случаев колебания  $\text{CO}_3^{2-}$ -групп не зафиксированы. Микронзондовый анализ показал (см. табл. 3), что подавляющее большинство изученных апатитов содержат значительные количества фтора (от 0.4 до 2 %). Это апатиты из микроядр в сферолитах  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (тип 1-1), из самостоятельных зон фосфатов среди оксалатов (тип 1-3), из внешних фосфатно-оксалатных зон, обрастающих поверхности растворения камней из мочевой кислоты (тип 2), и, наконец, из фосфатных камней сложного состава с преобладанием апатита (типы 3-1 и 3-2).

Только в апатитах из инфекционных струвитсодержащих конкрементов (тип 3-1) массовая доля фтора оказалась близка к пределу его обнаружения (0.2 %). Составы биогенных апатитов тем ближе к “идеальным”, чем выше содержание в них фтора. Участки развития фторапатитов наиболее хорошо полируются и в минимальной степени “горят” под пучком зонда. Массовая доля фтора в апатитах может значительно варьировать в пределах одного камня в случае, если от центра к периферии происходит смена минеральных ассоциаций – от струвитсодержащей (0.1 %) до оксалатсодержащей (1 %).

Массовые доли хлора и серы в апатитах устойчиво низкие, %: Cl 0.0–0.2,  $\text{SO}_3$  0.1–1. Особенностью апатитов является спорадическое присутствие кремния, содержание которого особенно высоко в карбонатапатитах (до 2 %  $\text{SiO}_2$ ).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследованной выборке почечных камней (всего 123) выделяются шесть устойчиво повторяющихся сочетаний фазового состава и морфологических особенностей. Каждому из них соответствует определенный тип камня. Большинство изученных образцов представляют собой зональные образования, характеризующиеся определенной последовательностью чередования или смены минеральных зон. Главные из них таковы:



На основании проведенных наблюдений можно сделать вывод, что изменение состава кристаллизационной среды часто не оказывает влияния на рост конкремента, а только провоцирует смену одной минеральной фазы (или ассоциации фаз) другой. Даже в случаях, когда во внутренних зонах камней достоверно обнаруживаются поверхности растворения, вслед за ними непременно наблюдаются зоны регенерации конкремента одноименной (мочевая кислота) или иной (оксалаты кальция, апатит) фазой.

Для оксалатов кальция мало характерны изоморфные замещения в катионной части. Типичные для них примеси фосфора и серы, скорее всего, не структурные. Их содержания взаимонезависимы, следовательно, они входят в состав различных химических соединений. Обнаружение максимального содержания фосфора в ядрах и участках, обогащенных органическим пигментом, и его отсутствие в кристаллах  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  подтверждают традиционную точку зрения о преимущественном нахождении этого элемента в составе фосфатов кальция. Сера мы склонны рассматривать как компонент механически захваченных белков. Вероятнее всего, в процессе роста сферолитов  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  каждый минеральный индивид обволакивался тонкой пленкой коллоидного раствора, содержащего различные белки, которые затем консервировались минеральным агрегатом. По-видимому, механизм захвата примесей P и S зернистыми агрегатами мочевой кислоты аналогичен.

Химический состав апатитов почечных камней нестехиометричный и сложный. Дефицит

кальция в них частично компенсируется присутствием Mg, Na, K. В составе анионных радикалов помимо традиционных для биогенных апатитов ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  обнаружен ион  $\text{F}^-$ . Большинство изученных образцов относится к разряду гидроксил-карбонатфтор-apatитов, что сближает их с апатитами ископаемых организмов [15] и отличает от фосфатов “живых” костных тканей [13, 16]. Гидроксил-карбонатапатиты с минимальным содержанием фтора характерны только для определенного типа камней – струвит-апатитовых (тип 3-1). Их образование, вероятнее всего, было инициировано инфекцией мочевыводящих путей – бактериями *Proteus*, *Klebsiella*, *Pseudomona*, *E. Coli* [17].

Обнаружение значительных количеств фтора в большинстве апатитов почечных камней позволяет рассматривать метаболизм этого элемента в человеческом организме и учитывать его роль в формировании патогенной биоминерализации. Несмотря на то что концентрация фторид-иона в плазме крови не превышает нескольких микромолей, этот элемент обладает высоким сродством к ряду белков и играет решающую роль на начальных этапах минерализации как твердых, так и мягких тканей. Регуляция содержания фтора в организме в основном осуществляется двумя системами – скелетом и почками. Через почки из организма выводится до 90 % данного элемента. Фтор покидает кровоток в результате клубочковой фильтрации и ограниченной реабсорбции почечными канальцами (51–63 %). Для сравнения: реабсорбция (возврат в кровеносную систему) хлора составляет 99.5 % [18, 19]. Этот факт хорошо объясняет синтез в почках именно фтор-, а не хлорапатита. Реабсорбция фтора полнее протекает в щелочной среде. Отсюда становится понятным отсутствие фтора в составе карбонатапатитов, ассоциирующих со струвитом и формирующих при pH 7.2–8.8 [20]. Высокое содержание фтора в апатитах из оксалатсодержащих камней и зон регенерации частично растворенных мочекислых конкрементов также закономерно.

Замещение  $\text{OH}^-$ -групп  $\text{F}^-$ -ионом в минерализованных тканях и новообразованиях спо-

собствует повышению стабильности образующихся соединений, придает кристаллам апатита большее структурное совершенство и понижает их растворимость. Повышенное выделение фтора почками может быть одной из причин минерализации белковых материалов и формирования устойчивых центров кристаллизации почечных камней, в частности белково-фосфатных ядер сферолитовых агрегатов оксалата кальция.

Для фтора свойственно образование не-распадающихся комплексов с некоторыми ферментами (в частности, эналазой), ионами двухвалентных металлов ( $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) и фосфорильной группой, чем можно объяснить стабильно высокое содержание магния в апатитах почечных камней.

Анализ особенностей анатомии почечных камней позволяет утверждать, что в течение всего периода нахождения в организме конкремент взаимодействует с биологическими жидкостями. Минеральное вещество его глубинных зон претерпевает фазовые трансформации (дегидратация оксалата), морфологические изменения (перекристаллизация апатитовых глобул, аморфных фосфатов кальция), а почечный камень в целом обладает способностью к регенерации (залечивание трещин, восстановление поверхностей растворения, формирование новых ростовых ритмов, агрегирование и уплотнение глобулярных частиц с образованием единого тела). Таким образом, одним из важных выводов работы является следующий: при изменении химических параметров ростовой среды почечный камень не прекращает свой рост, а остается центром кристаллизации, изменяя при этом фазовый состав.

Авторы искренне признательны профессору К. П. Куценогому за конструктивные предложения и советы при подготовке статьи к печати, В. Н. Столповской, В. С. Павлюченко, С. Н. Федоровой за выполнение ИКС и рентгенофазового анализа образцов, а также С. В. Летову за помощь в проведении исследований методом СЭМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 02-05-64756 и 01-05-96416-p2001урал).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 А. А. Кораго, Введение в биоминералогию, Недра, С.-Петербург, 1992.
- 2 В. И. Каткова, Мочевые камни: минералогия и генезис, изд. Коми НЦ РАН, 1996.
- 3 N. Mandel, *Seminars in Nephrology*, 16, 5 (1996) 364.
- 4 И. С. Колпаков, Н. В. Глики, *Урология и нефрология*, 5 (1965) 3.
- 5 А. К. Полиенко, Г. В. Шубин, В. А. Ермолаев, Онтогенез уролитов, Пресс-Интеграл, Томск, 1997.
- 6 С. С. Потапов, С. Л. Вотяков, Д. Р. Борисов, А. Ю. Чиглинец, Минералогия техногенеза, Изд-во Имин УрО РАН, Миасс, 2000, с. 40.
- 7 В. Н. Столповская, Н. А. Пальчик, С. С. Шкуратов, И. В. Леонова, *Химия в интересах устойчивого развития*, 10 (2002) 469.
- 8 K. Lonsdale, *Science*, 159 (1968) 1199.
- 9 С. G. Kontoyannis, N. C. Vouropoulos, P. G. Koutsooukos, *Appl. Spectr.*, 51, 8 (1997) 1205.
- 10 Э. В. Сокол, Е. Н. Нигматулина, Н. В. Максимова, А. Ю. Чиглинец, *Химия в интересах устойчивого развития*, 11, 3 (2003) 547.
- 11 Ю. Г. Лаврентьев, Л. В. Усова, *Журн. аналит. химии*, 46, 1 (1991) 67.
- 12 Г. Г. Петров, Е. Б. Трейвус, Ю. О. Пунин, А. П. Касаткин, Выращивание кристаллов из растворов, Недра, Ленинград, 1983.
- 13 T. Kodaka, K. Debari, T. Sano, M. Yamada, *Scanning Microscopy*, 8, 2 (1994) 241.
- 14 T. Suzuki, M. Yano, S. Sumi *et. al.*, *Urol. Int.*, 58 (1997) 88.
- 15 Е. Г. Панова, Т. И. Иванова, О. В. Франк-Каменецкая и др., *ЗВМО*, 4 (2001) 97.
- 16 H. C. W. Skinner, *EMU Notes in Mineralogy. Environmental mineralogy*, D. J. Vaughan and R. A. Wogelius (Eds.), Eötvös University Press, Budapest, 2000, p. 383.
- 17 О. Л. Тиктинский, В. П. Александров, Мочекаменная болезнь, Литер, С.-Петербург, 2000.
- 18 А. П. Авцын, А. А. Жаворонков, М. А. Риш, Л. С. Строчкова, Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология, Медицина, Москва, 1991.
- 19 Trace Elements in Man and Animals, Proc. 5th Int. Symp. Aberdeen, June-July, 1984, London, 1985, p. 977.
- 20 М. Мебель, Г. Брин, Г. Шуберт, Наука и человечество, Знание, Москва, 1988, с. 35.