

УДК 549.11+611.466.1

## ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СТРУКТУРЕ УРОЛИТОВ (МОЧЕВЫХ КАМНЕЙ)

Полиенко А.К., Севостьянова О.А.

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,  
Томск, e-mail: polienkoa@yandex.ru

Получены данные по распределению химических элементов и их соотношению в точках на профиле и в плоскости среза (шлифа) уrolита. Установлено, что неоднородность в распределении элементов в структуре связана с особенностями зон роста уrolитов. Это зафиксировано на границах, разделяющих минеральную и органическую компоненты уrolита. Показано, что отдельные химические элементы встречаются во многих точках наблюдения, в то же время другие элементы наблюдаются довольно редко.

**Ключевые слова:** структура уrolитов, элементный состав, распространение элементов

## CHEMICAL ELEMENTS IN THE STRUCTURE OF THE UROLITHS (URIC STONES)

Polienko A.K., Sevostyanova O.A.

National research Tomsk polytechnic university, Tomsk, e-mail: polienkoa@yandex.ru

Data on distribution of the chemical elements and their ratio in the points on a profile and in the plane of a cut (section) of the urolith are obtained. It is established that heterogeneity in the distribution of the elements in the structure is connected with features of the urolith's zones growth. It is recorded on the borders dividing mineral and organic components of the urolith. It is shown that separate chemical elements meet in many points of supervision, at the same time other elements are observed quite seldom.

**Keywords:** structure of uroliths, element composition, distribution of the elements

В последние два десятилетия повысился интерес исследователей к изучению патогенных биоминеральных образований в организме человека. Одними из таких объектов являются уrolиты (мочевые камни), формирующиеся в мочевыделительной системе человека. Привлекает внимание характер распределения химических элементов в структуре уrolитов. Изучение химического и биохимического состава уrolитов, а также структурных особенностей их ритмической зональности отмечено в ряде известных работ [3–5]. Полученная информация имеет большое научное значение для понимания онтогенеза уrolитов.

### Цель исследования

Основной целью исследования является изучение характера распределения химических элементов в структуре уrolитов.

### Материалы и методы исследования

В качестве исходного материала для исследования использованы уrolиты (мочевые камни), полученные в урологических отделениях больниц и поликлиник г. Томска. Изучение уrolитов проведено по комплексной методике, которая предполагает несколько этапов исследования. На первом этапе с применением бинокулярного микроскопа изучалась морфология уrolитов, определялся минеральный состав, текстурно-структурные особенности, затем готовились шлифы. В шлифах исследован минеральный состав и характер взаимоотношений между зёрнами минералов. Следующий этап исследований заключался в изучении распределения химических элементов в структуре уrolитов. Эта работа была выпол-

нена с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-3400N с энерго-дисперсионной приставкой (ЭДС) Bruker XFlash 4010 для проведения рентгеноспектрального анализа. Микроскоп функционирует в учебно-научной лаборатории электронно-оптической диагностики МИНОЦ кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов ТПУ (оператор С.С. Ильенко). Съёмка производилась в режиме обратно рассеянных электронов при низком вакууме.

При исследовании шлифов уrolитов использованы следующие возможности сканирующего электронного микроскопа HITACHI S-3400N:

- определение наличия и содержания химических элементов в точках по профилю (линии);
- изучение распределения химических элементов по площади (в плоскости среза исследуемого объекта);
- представление информации в виде графического материала (спектры элементов) и фотографий (карты распределения элементов).

Исследования с использованием названного оборудования выполнены впервые с получением научных данных, позволяющих сделать важные выводы о распределении отдельных химических элементов.

### Результаты исследования и их обсуждение

В статье приведены результаты изучения шлифа уrolита Ch-1-2 с известным минеральным составом.

В шлифе исследовано 20 точек (рис. 1), в каждой из которых определено содержание химических элементов (в массовых процентах). Изучены спектры элементов в точках наблюдения, а также карты распределения элементов по площади шлифа; по каждому элементу выявлены минимальные и макси-

мальные величины их содержания (с указанием конкретных точек наблюдения).

На рис. 1 показано расположение точек в плоскости шлифа. Точки выбраны с таким расчётом, чтобы можно было получить наиболее полное представление о характере распределения элементов в структуре уrolита. Выбраны точки: в ядре уrolита (точки 4, 5, 6), на периферии ядра (точки 7, 8, 12, 13), на границе между первой и второй зонами (точки 16, 18, 19), в пределах первой от ядра зоны (точки 1, 2, 3, 10, 11, 14) и за пределами первой зоны (точки 15, 20).

Минеральный состав уrolита оксалатно-фосфатный, примерно в одинаковых соотношениях. Ядро уrolита представлено сгустком органики, в которую погружены кристаллы одноводного оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (минерал – уэвеллит), а также кристаллы гидроксил-апатита. Получена информация о распределении отдельных

элементов и их соотношении как в точках на профиле, так в плоскости среза (шлифа), выявлены минимальные и максимальные величины их содержания (таблица).

Из анализа таблицы следует, что 9 химических элементов выявлены в достаточном количестве точек (от 10 до 15 из 20 точек). К таким элементам относятся: O, Na, Ca, C, Si, S, K, P, N. Остальные элементы встречены в меньшем количестве точек. Так, Mg и Al отмечены в 8 точках; Cl – в 7 точках; Fe – в 3 точках; Ba, Zn, As – в 2 точках; Pb и Ni – по одной точке. В отдельных точках шлифа определены соединения:  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{FeS}_2$ , ZnS.

В шлифе (рис. 2) отмечены реперные точки в уrolите Ch-1-2, где видна линия границы ядра (в т. 1 по профилю) и две границы между зонами (т. 2 и 3). В этих точках, а также в т. 4 отмечено повышенное содержание органического материала.

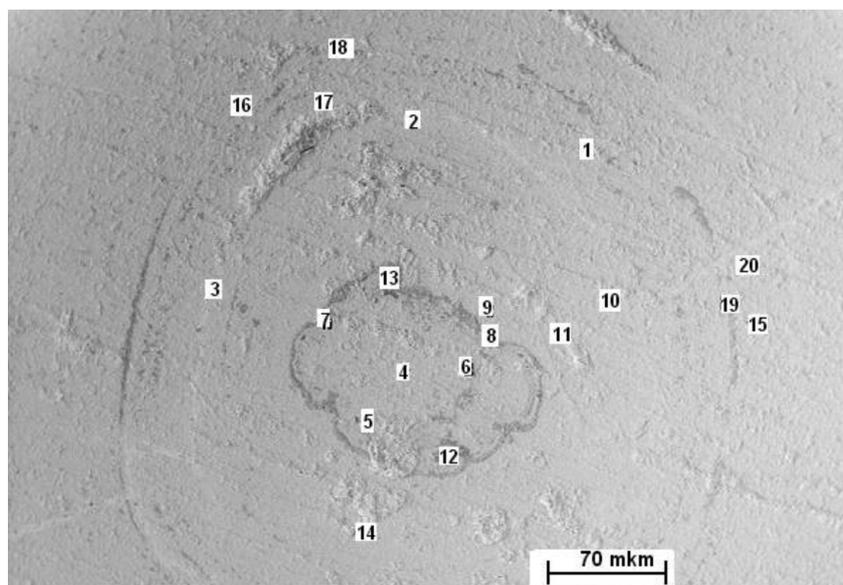


Рис. 1. Схема реперных точек в уrolите Ch-1-2

Содержание химических элементов (мас. %) в шлифе уrolита Ch-1-2

Элемент/частота встречаемости	Min/Max	Элемент/частота встречаемости	Min/Max
O/15	16,3/59,2	Mg/8	*/9,9
Na/15	*/10,8	Fe/3	*/59,8
Ca/15	*/32,8	Ba/2	*/23,0
C/14	2,5/18,4	Zn/2	*/40,4
Si/14	*/28,6	As/2	*/69,1
S/13	*/40,2	Sb/1	*/70,8
K/13	*/2,2	Pb/1	*/75,2
P/12	*/12,3	Ni/1	*/49,3
N/10	8,7/30,9		

Примечание. \*Ниже предела обнаружения.

В изученном уролите отмечено чередование комплексных по химическому составу и значительных по мощности зон роста (мощностью от 20 до 40 мкм) с маломощными (от 5 до 10 мкм) зонами, преимущественно кальциевого состава. Содержание этого основного образующего элемента в маломощных зонах возрастает до 20–30%. При этом значительно снижается содержание углерода (до 2,5–5,3%) и азота (до 9–11%) [233].

В структуре уролита отчётливо выделяются зоны. В пределах одной зоны рост уролита обусловлен, главным образом, формированием соединений преимущественно оксалатного состава. На сформировавшемся

агрегате в дальнейшем может происходить отложение карбоната кальция. Формирование следующей зоны вновь начинается с активного отложения оксалатов кальция.

В изученном уролите отмечено чередование комплексных по химическому составу и значительных по мощности зон роста (мощностью от 20 до 40 мкм) с маломощными (от 5 до 10 мкм) зонами, преимущественно кальциевого состава. Содержание этого основного образующего элемента в маломощных зонах возрастает до 20...30%. При этом значительно снижается содержание углерода (до 2,5...5,3%) и азота (до 9...11%).

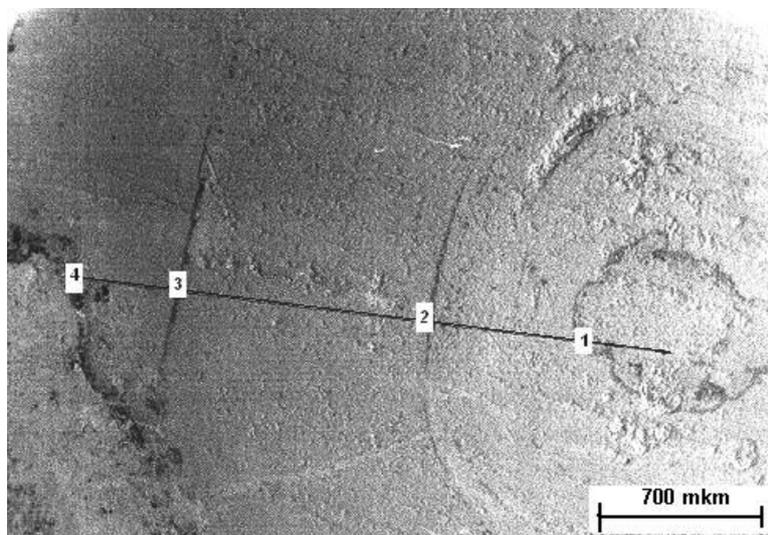


Рис. 2. Схема реперных точек в уролите Ch-1-2 (точки 1, 2, 3, 4)

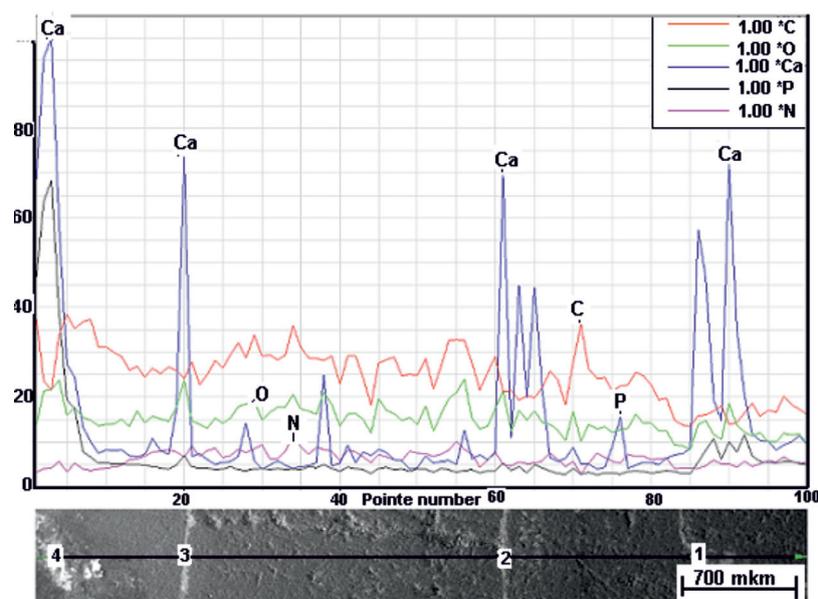


Рис. 3. Распространение химических элементов (C, O, Ca, P, N) по профилю илифа уролита Ch-1-2

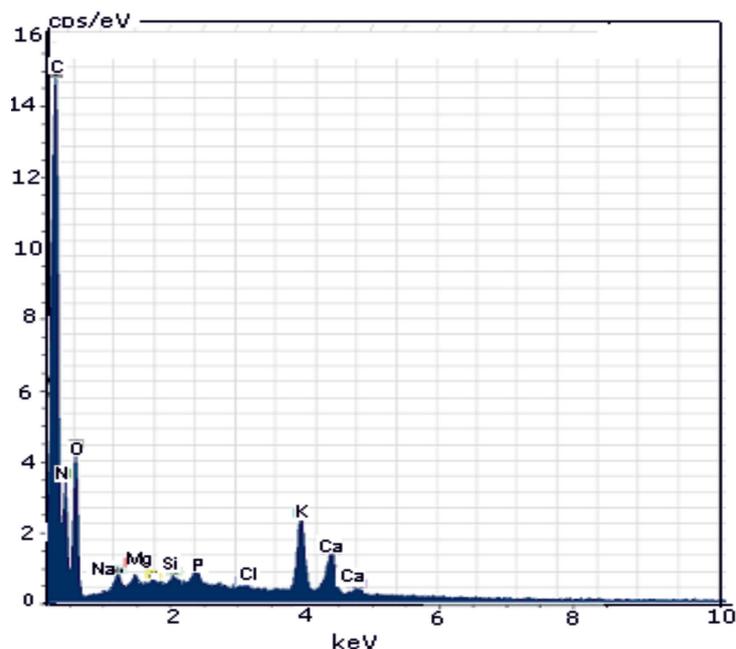


Рис. 4. Спектр элементов в точке 1 шлифа уролита Ch-1-2

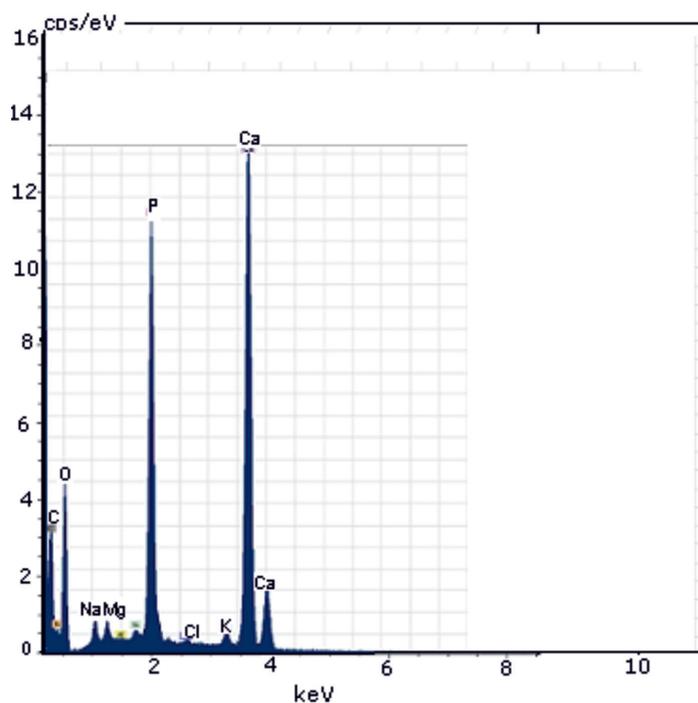


Рис. 5. Спектр элементов в точке 2 шлифа уролита Ch-1-2

По выбранному профилю (рис. 3) показаны 5 элементов, составляющих основу химического и минерального состава уролита: углерод, кислород, кальций, фосфор, азот.

При изучении распределения химических элементов по профилю шлифа установлено наличие четырёх чётко выраженных пиков, соответствующих точкам

наибольшей концентрации ионов кальция. Эти точки (1–4 на профиле) расположены на границах, разделяющих структурные зоны уролита. Границы между зонами представлены органическим веществом. В органической массе содержится кальций, который вместе с фосфором образует сложные фосфаты (карбонат-апатит и др.). Наличие границ между слоями и зонами в структуре уролита свидетельствует о различных параметрах (химизме) среды минералообразования.

Основными параметрами минералообразующей среды в мочевыводящей системе человека являются концентрации веществ, формирующих кристаллические фазы, а также pH среды [1, 2]. Основными ионами, вступающими во взаимодействие и формирующими кристаллические фазы уролитов, являются:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3^-$ . На основании термодинамического и экспериментального моделирования О.А. Головановой [2] установлено, что при повышении концентрации ионов первыми появляются в твердой фазе фосфаты магния и фосфаты кальция, а затем образуются оксалаты магния и кальция. В кислых средах возможно образование уратов. Наибольшее содержание (мас. %) в исследованных точках отмечено для следующих элементов: **кислорода** (59,22 в точке 7), **азота** (30,88 в точке 9), **кальция** (32,83 в точке 8), **углерода** (18,79 в точке 10), **фосфора** (11,91 в точке 5).

В точке 1 установлены элементы (в порядке убывания их процентного содержания): углерод, кислород, азот, калий, кальций, натрий, магний, кремний, фосфор, хлор).

В точке 2 установлены элементы (в порядке убывания их процентного содержания): кальций, фосфор, кислород, углерод, азот, натрий, магний, калий, хлор).

### Заключение

1. Получены данные, свидетельствующие о весьма неоднородном распределении химических элементов в структуре уролита. Наиболее часто встречаются кислород, натрий, кальций, углерод, кремний, сера, калий, фосфор, азот. Неоднородность в распределении элементов в структуре уролита обусловлена изменением параметров среды минералообразования.

2. Взаимоотношение между соседними зонами закономерно и указывает на то, что в строении уролитов отчётливо выделяются ритмы.

3. Наблюдаются весьма существенные различия в содержании элементов как на границах между ритмами, так и в плоскости шлифа. Наибольшее содержание характерно для углерода, кислорода, азота, кальция.

4. Отмечено чередование комплексных по химическому составу и значительных по мощности зон роста с маломощными зонами, преимущественно кальциевого состава. Содержание кальция в маломощных зонах возрастает при значительном снижении содержания углерода.

5. В пределах одного ритма рост уролита обусловлен, главным образом, формированием оксалатных соединений.

### Список литературы

1. Голованова О.А., Борбат В.Ф. Почечные камни. – М.: Медицинская книга, 2005. – 171 с.
2. Голованова О.А. Биоминералогия мочевых, желчных, зубных и слюнных камней из организма человека: дисс. ... д-ра геол.-минер. наук. – СПб, 2007. – 333 с.
3. Полиенко А.К., Грибанова А.А. О химическом составе мочевых камней. Томск. политехн. ин-т. – Томск, 1997. – 5 с. – Деп. в ВИНТИ 24.12.97, 3742.
4. Полиенко А.К., Грибанова А.А. Особенности биохимического состава мочевых камней. – Томск. политехн. ин-т. – Томск, 1997. – 6 с. – Деп. в ВИНТИ 31.12.97, 3859.
5. Севостьянова О.А., Полиенко А.К. Структурные особенности ритмической зональности уролитов (мочевых камней). Записки Российского минералогического общества. – 2010. т. 4. СXXXIX. – № 5. – С. 93–100.