

Минералогия

УДК 549.11+611.466.1

НЕОДНОРОДНОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА УРОЛИТОВ

А.К. Полиенко, А.А. Поцелуев, С.С. Ильенок

Томский политехнический университет
E-mail: polienkoa@yandex.ru

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

Ключевые слова:

Структура уролитов, элементный состав, распространение элементов.

Key words:

Structure of uroliths, element structure, distribution of elements.

Введение

В последние два десятилетия повысился интерес исследователей к изучению патогенных биоминеральных образований в организме человека. Одними из таких образований являются уролиты, формирующиеся в мочевыделительной системе. Заслуживает пристального внимания характер распределения химических элементов в структуре уролитов. Изучение химического и биохимического состава уролитов, а также структурных особенностей их ритмической зональности отмечено в ряде работ [1–5]. Полученная информация имеет большое значение для понимания онтогении уролитов.

Материалы и методы исследования

Задачей исследования является изучение распределения отдельных химических элементов в структуре уролита, которая представлена чётко выраженным ядром и несколькими зонами. Каждая зона отделена от соседней тончайшим слоем, состоящим из органического вещества и имеющим тёмную окраску.

Актуальность данной проблемы диктуется необходимостью детального исследования химического состава уролитов с целью получения новых данных, которые могут более глубоко понять механизм зарождения, развития и изменений, происходящих в уролитах.

Для выполнения поставленной задачи в качестве объекта исследований использован уролит, полученный в результате удаления камня из почки в урологическом отделении городской больницы № 3 (пациент 70 лет). Изучение уролита проведено по комплексной методике, которая предполагает несколько этапов исследования. Вначале на бинокулярном микроскопе изучена морфология поверхности, определён минеральный состав, текстурно-структурные особенности уролита, а затем был изготовлен шлиф. В шлифе исследован минеральный состав уролита и характер взаимоотношений между зёрнами. Следующий этап исследования заключался в изучении распределения химических элементов в структуре уролита. Эта работа была выполнена с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-3400N с энерго-дисперсионной приставкой (ЭДС) Bruker XFlash 4010 для проведения рентгеноспектрального анализа. Микроскоп располагается в учебно-научной лаборатории электронно-оптической диагностики МИНОЦ кафедры геоэкологии и геохимии (ГЭГХ) Института природных ресурсов ТПУ (оператор С.С. Ильенок). Съёмка (исследование) шлифа производилась в режиме обратно рассеянных электронов при давлении порядка 30...40 Па.

При исследовании шлифа уролита были использованы следующие возможности сканирую-

шего 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 (содержание элементов) и фотографий (карты распределения элементов).

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

Основные результаты исследований и их обсуждение

Изучен шлиф уролита Ch-1-2 с известным минеральным составом (оксалатно-фосфатным). Ядро уролита представлено сгустком органики, в которую погружены кристаллы одноводного оксалата кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (минерал – уэвеллит).

В шлифе исследовано 20 точек, в каждой из которых в массовых процентах определено содержание химических элементов (табл. 1). Получена информация о распределении отдельных элементов и их соотношений как в точках на профиле, так и в плоскости среза (шлифа).

Изучено содержание элементов в отдельных точках шлифа, по каждому элементу выявлены минимальные и максимальные величины их содержания.

Таблица 1. Содержание химических элементов (мас. %) в шлифе уролита (наблюдения по 20 точкам)

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

*Ниже предела обнаружения.

Из анализа табл. 1 следует, что 9 химических элементов выявлены в достаточно большом количестве точек (от 10 до 15 из 20 точек наблюдения). 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: BaSO_4 , FeS_2 , ZnS .

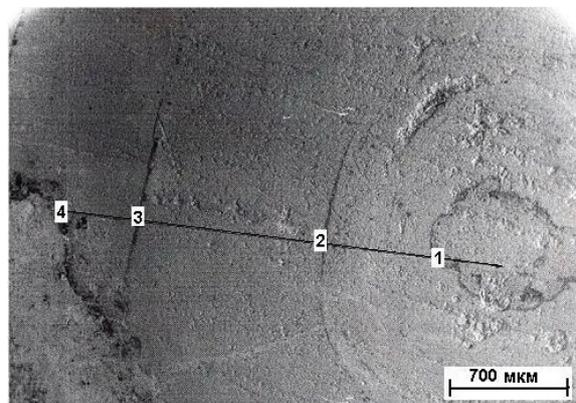


Рис. 1. Расположение точек исследования на профиле в шлифе уролита (от периферии – т. 4 к ядру уролита – т. 1)

В шлифе (рис. 1) отчетливо 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.

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%).

В строении уролитов отчетливо выделяются зоны. В пределах одной зоны рост уролита обусловлен, главным образом, формированием оксалатных соединений. На сформировавшемся агрегате оксалатного состава в дальнейшем может происходить отложение карбоната кальция. Формирование следующей зоны вновь начинается с активного отложения оксалатов.

По выбранному профилю (рис. 2) 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, которое расположено на поверхности слоя, сложенного минеральным веществом. В органической массе содержится

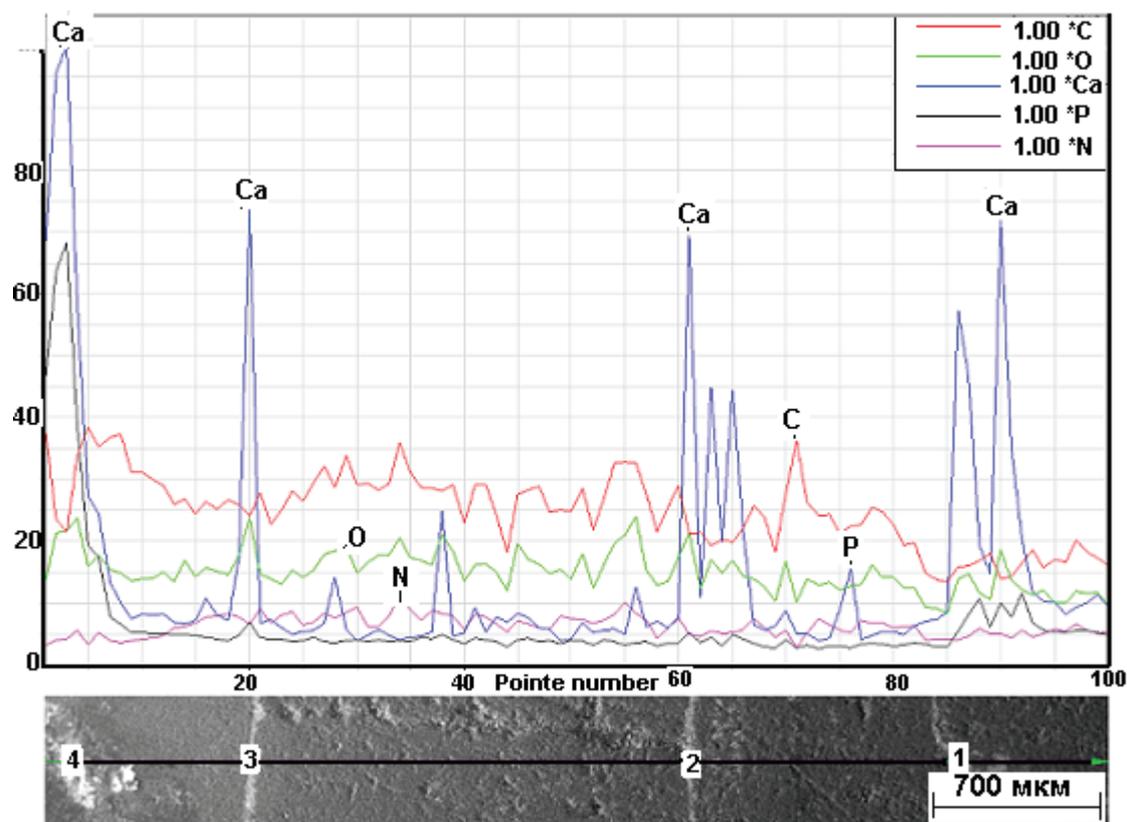


Рис. 2. Распределение химических элементов (углерода, кислорода, кальция, фосфора, азота) по профилю (точки 1–4) в шлифе уrolита

кальций, который вместе с фосфором образует сложные фосфаты (карбонат-апатит и др.). Наличие границ между слоями и зонами в структуре уrolита свидетельствует о различных параметрах (химизме) среды минералообразования.

Как следует из работы О.А. Головановой [4], основными параметрами минералообразующей среды в почке человека являются концентрации веществ, формирующих кристаллические фазы, и рН среды. Основными ионами, вступающими во взаимодействие и формирующими кристаллические фазы уrolитов, являются: Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3^-$. На основании термодинамического и экспериментального моделирования О.А. Головановой установлено, что при повышении концентрации ионов первыми появляются в твердой фазе фосфаты магния и фосфаты кальция. Далее могут образовываться оксалаты магния и кальция. В кислых средах возможно образование уратов.

В медицинской литературе обсуждаются вопросы о возможности выведения уrolитов из мочевой системы без хирургического вмешательства. М.Я. Жолондз в газете «Лечебные письма» [6] приводит информацию, касающуюся ионообменных процессов в организме человека. Эти процессы могут способствовать изменению химического состава и структуры уrolита, уменьшению его прочности и разрушению до состояния «песка». Объясняется это тем, что ионы калия могут вытеснять ионы

других металлов из их солей. В качестве источника ионов калия используется распространенное лекарство от сердечной аритмии – аспаркам (панангин). Также рекомендованы любые богатые калием и широко доступные травы и овощи в виде отваров. К ним относятся петрушка, кресс-салат, картофель, капуста зеленая, свекла, морковь.

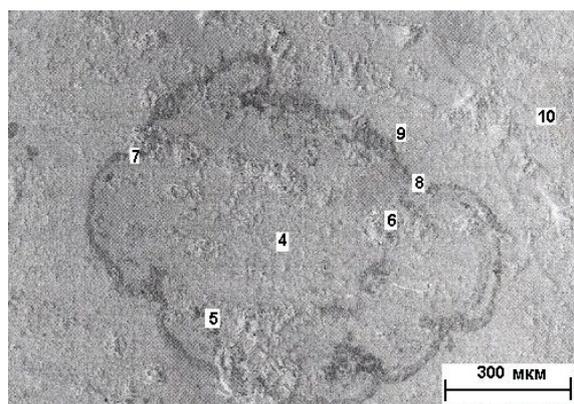


Рис. 3. Расположение точек наблюдения (4–10) в плоскости шлифа

На рис. 3 приведено положение наиболее характерных точек наблюдения в плоскости шлифа. Точки наблюдения выбраны с таким расчётом, чтобы можно было получить полное представление о характере распределения элементов в структуре уrolита. Выбраны точки: в центре ядра (т. 4), бли-

же к периферии (тт. 5 и 6), на границе ядра (тт. 7 и 8) и за пределами ядра (тт. 9 и 10).

Таблица 2. Содержание химических элементов в шлифе (наблюдения по 7 точкам)

Элементы	Точки наблюдения						
	4	5	6	7	8	9	10
	Содержание, мас. %						
O	47,7	42,83	55,79	59,22	51,17	48,43	51,38
N	30,8	9,88	8,72	9,07	11,58	30,88	27,18
Ca	*	26,44	20,07	23,64	32,83	*	*
C	15,4	5,34	2,46	4,51	2,53	15,45	18,79
P	*	11,91	*	*	*	*	*
Na	*	*	*	*	*	*	*
Mg	*	*	9,87	*	*	*	*
Al	*	*	*	*	*	*	*
Si	*	*	*	*	*	*	*
S	*	*	*	*	*	*	*
Cl	*	*	*	*	*	*	*
K	2,23	*	*	*	*	2,06	*

*Ниже предела обнаружения.

Отдельные химические элементы, такие как алюминий, кремний, сера и хлор в точках 4...10 встречаются в количествах, находящихся ниже предела определения. Фосфор и магний установлены каждый в одной точке, калий – в 2-х точках, кальций – в 4-х точках.

Наибольшее содержание (мас. %) в исследованных точках отмечено для следующих элементов: **кислорода** (59,2 в точке 7), **азота** (30,9 в точке 9), **кальция** (32,8 в точке 8), **углерода** (18,8 в точке 10), **фосфора** (11,9 в точке 5).

В точке 13 наибольшее содержание отмечено для кислорода и бария. Соединение этих элементов с серой способствовало образованию сульфата бария BaSO₄ (минерал барит).

В точке 14 зафиксировано два элемента – Fe и S, соединение которых способствовало образованию сульфида железа FeS₂ (минерал пирит).

В точке 15 отмечено повышенное содержание Zn и S (минерал сфалерит ZnS). Остальные элементы содержатся в меньших количествах, и их точное определение находится ниже предела

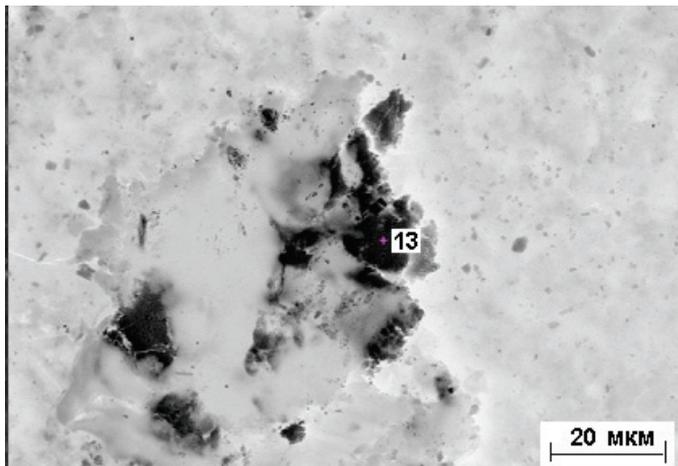


Рис. 4. Точка 13 в шлифе Ch-1-2. Барит (BaSO₄)

Элементы в т. 13	мас. %
Углерод	9,3
Кислород	53,3
Натрий	*
Кремний	*
Фосфор	*
Хлор	*
Калий	*
Кальций	*
Азот	8,9
Сера	4,7
Барий	23,0

*Ниже предела обнаружения

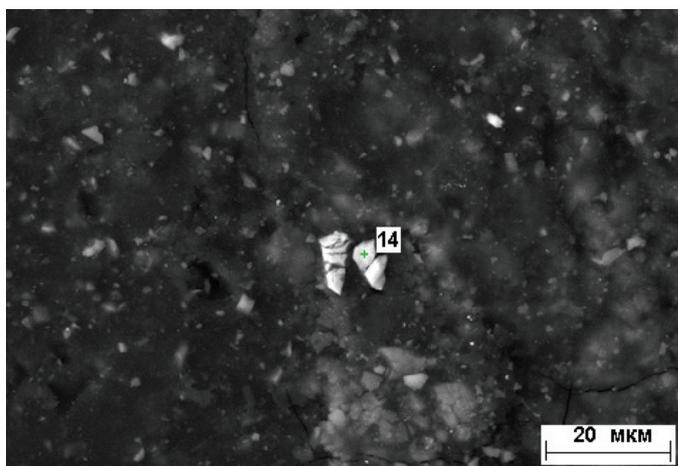


Рис. 5. Точка 14 в шлифе Ch-1-2. Пирит (FeS₂)

Элементы в т. 14	мас. %
Сера	40,2
Железо	59,8

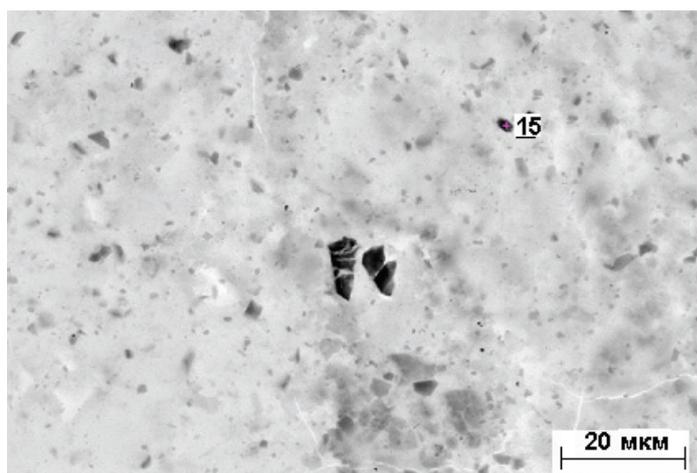


Рис. 6. Точка 15 в шлифе Ch-1-2. Сфалерит (ZnS)

Элементы в т. 15	мас. %
Углерод	11,8
Кремний	*
Фосфор	*
Кислород	16,3
Сера	19,7
Кальций	2,6
Калий	*
Железо	4,9
Цинк	40,4

*Ниже предела обнаружения

обнаружения. В т. 16 установлено неожиданно высокое содержание As – 69,1 мас. %, также S – 30,8 мас. %; а в т. 18 также отмечены высокие содержания Sb – 70,8 мас. % и S – 29,1 мас. %.

Выводы

1. Получены данные, свидетельствующие о неоднородном распределении химических элементов в структуре уrolита. Преобладают элементы следующих групп Периодической системы Д.И. Менделеева: I – Na, Ca, K; IV – C, Si; VI – O, S. Причина неоднородности в распределении элементов в структуре уrolита заключается в периодическом изменении параметров среды минералообразования.
2. В структуре уrolита выделяются зоны, границы между которыми подчёркнуты отчётливо выраженным преобладанием органического

вещества по отношению к минеральному. Отмечено чередование зон, сложных по химическому составу и имеющих большие мощности по сравнению с относительно менее мощными зонами (преимущественно кальциевого состава). Содержание кальция в таких зонах возрастает при заметном снижении содержания углерода.

3. Отмечены существенные различия в содержании элементов как на границах между зонами, так и в плоскости среза (шлифа) уrolита. Наибольшее содержание характерно для элементов: C, O, N, Ca, P.
4. Результаты исследований, полученные при изучении конкретного шлифа уrolита, с определённой степенью осторожности могут быть экстраполированы на другие уrolиты, не подвергнутые наблюдению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О химическом составе мочевых камней / Полиенко А.К., Грибанова А.А.; Томск. политехн. ин-т. – Томск, 1997. – 5 с. – Рус. – Деп. в ВИНТИ 24.12.1997, № 3742 – 97.
2. Особенности биохимического состава мочевых камней / Полиенко А.К., Грибанова А.А.; Томск. политехн. ин-т. – Томск, 1997. – 6 с. – Рус. – Деп. в ВИНТИ 31.12.1997, № 3859 – 97.
3. Голованова О.А., Борбат В.Ф. Почечные камни. – М.: Медицинская книга, 2005. – 171 с.
4. Голованова О.А. Биоминералогия мочевых, желчных, зубных и слюнных камней из организма человека: дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – Томск, 2007. – 333 с.
5. Севостьянова О.А., Полиенко А.К. Структурные особенности ритмической зональности уrolитов (мочевых камней) // Записки Российского минералогического общества. – 2010. – Т. 4. – № 5. – С. 93–100.
6. Жолондз М. Я. И камни растворяются! // Лечебные письма (СПб.). – 2006. – № 16. – С. 20–24.

Поступила 15.12.2011 г.