

## ОСОБЕННОСТИ ГРАННОГО МИКРОРЕЛЬЕФА КРИСТАЛЛОВ ОДНОВОДНОГО ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ (УЭВЕЛЛИТА)

А.К. Полиенко, А.А. Поцелуев

Томский политехнический университет

E-mail: polienkoa@yandex.ru

*Исследована микроморфология гранного рельефа кристаллов одноводного оксалата кальция (уэвеллита). Показано, что на гранях кристаллов проявляются элементы микрорельефа со следами роста и растворения. Изучение микрорельефа поверхностей граней позволяет получить информацию для восстановления истории формирования как отдельных кристаллов, так и агрегатов уролитов в целом. Наблюдение деталей роста и растворения на гранях кристаллов позволяет понять их онтогению.*

### Ключевые слова:

Уролиты, уэвеллит, микрорельеф граней кристаллов.

### Key words:

Urolithes, wewellite, a microrelief of sides of crystals.

Несмотря на публикуемые в последние годы работы по изучению уролитов (мочевых камней), ещё недостаточно изучены особенности зарождения и роста этих весьма необычных органоминеральных образований. В работах А.Г. Фекличева [1, 2] показано, что морфология и микроморфология кристалла, запечатлевшая в себе особенности генетического процесса, позволяет получить сведения о способе формирования и разрушения кристалла, а также об отдельных сторонах этого процесса. Объектом наших исследований являются органоминеральные агрегаты (уролиты), возникающие в мочевой системе человека. Специалисты в области урологии периодически изучают уролиты, формирующиеся в результате роста кристаллов оксалата кальция, фосфатов, уратов. Авторы многочисленных исследований отмечали хорошую сформированность кристаллов, высокую прочность их сростков. Однако в работах, посвящённых детальному изучению морфологических особенностей растущих кристаллов, не всегда находят ответы на многие возникающие вопросы.

Нами выполнены детальные исследования микроморфологии кристаллов оксалата кальция (уэвеллита) на микроуровне (на электронном сканирующем микроскопе), позволяющем наблюдать детали гранного микрорельефа при больших увеличениях. Работа выполнена в лаборатории Сибирского физико-технического института с использованием растрового электронного микроскопа РЭМ-200 (аналитик А.К. Полиенко). Наблюдение деталей роста и растворения отдельных слоев кристаллов позволяет понять их онтогению [3–5]. Исходной информацией для написания данной статьи послужили материалы, изложенные в одной из наших ранних работ [6]. В публикациях зарубежных авторов имеются сведения о микроструктурной эволюции дендритного роста кристаллов [7–9], а также об эволюции их морфологии. Переработанные и дополненные наши наблюдения позволили представить более глубоко процессы за-

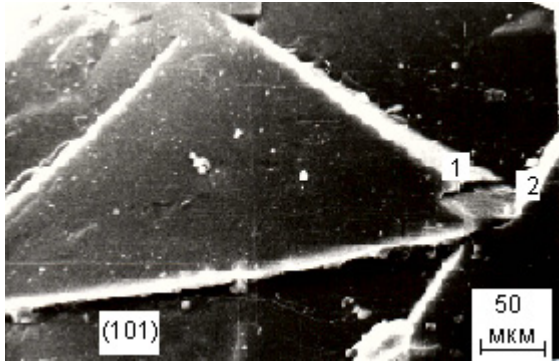
рождения, роста и изменений кристаллов одноводного оксалата кальция.

Органические соединения (уэвеллит и уэдделлит) в уролитах встречаются довольно часто в виде хорошо сформированных кристаллов. Кристаллы уэвеллита (одноводная соль шавелевой кислоты –  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) относятся к призматическому классу моноклинной сингонии ( $1/m$ ), оптически двуосные положительные ( $\text{Ng} > \text{Np}$ ); погасание косое (угол  $\text{C Ng} = 19 \dots 31^\circ$ ), двупреломление равно 0,160. Часто уэвеллит образует сложные сердцевидные двойники по (101). Уэдделлит (двуводная соль шавелевой кислоты –  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) относится к дипирамидальному классу тетрагональной сингонии ( $4/m$ ); он оптически одноосный положительный ( $\text{Ne} > \text{No}$ ), имеет прямое симметричное погасание, двупреломление его незначительное (0,011).

При наблюдениях под бинокулярным микроскопом поверхность некоторых граней кристаллов уэвеллита представляет собой достаточно сложную картину. На гранях (в отдельных их участках) проявляются элементы микрорельефа со следами роста и растворения. Исследования на микроуровне показали, что для этих минералов биогенного происхождения характерны элементы гранного микрорельефа, аналогичного другим природным минералам. Размеры изучаемых кристаллов не превышали 1 мм. Для исследований кристаллы предварительно изучались под бинокулярным микроскопом. Затем поверхность граней кристаллов оттенялась алюминием в вакуумной камере. Изучение микрорельефа производилось на угольной реплике. Главной целью микроморфологического анализа кристаллов было установление способа формирования гранного микрорельефа. Основная задача подобных микроскопических исследований – получить информацию об условиях роста и растворения кристаллов при формировании микрорельефа.

На одном из кристаллов нами исследован микрорельеф трёх граней (рис. 1). Так, на рисунке от-

чётливо видно, что на грани (101) развиваются два субиндивида.



**Рис. 1.** Кристалл узеллита. На грани (101) развиваются два субиндивида (1 и 2). Субиндивид 2 – более поздней генерации



**Рис. 2.** Микрорельеф грани (101) кристалла узеллита со следами растворения и выступами

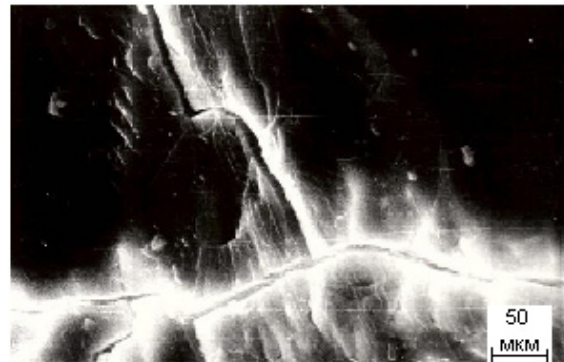
Представлены они пирамидальными образованиями, выросшими на исследованной грани параллельно ей. На рис. 1 выявляется неравномерность роста граней и непрямолинейность всех видимых рёбер. Так, грань (101) субиндивида 1 имеет все три ребра в виде слегка изогнутых линий. Здесь же отмечается явление более позднего роста субиндивида 1, который при своём росте соприкасается с субиндивидом 2. При микроскопическом исследовании отмечено, что на гранях кристалла наблюдается параллельная штриховка. Штрихи представлены короткими линиями. На грани (101) отмечается уступ с широкой площадкой. При несколько большем увеличении на отдельных участках грани проявляется микроблочная структура роста, подобная описанной в работе Н.П. Юшкина [4]. На грани (101) наблюдается выступчатый микрорельеф в сочетании с микроблочной структурой (рис. 2).

Некоторые торцы выступов сглажены, отдельные же выступы имеют остроугольную форму. Единичные уплощённые выступы разбиты трещинами на более мелкие блоки. Края трещин сглажены. Центральная трещина имеет вид ломаной кривой линии, по обеим сторонам от которой развиваются параллельно друг другу широкие уплощённые штрихи-выступы и неглубокие штрихи-борозды.

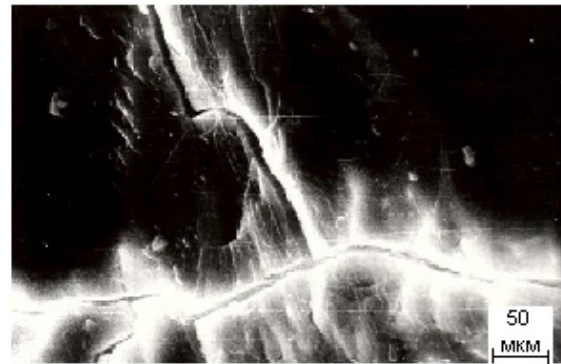
Штрихи-выступы имеют ширину от 1,5 до 5,5 мкм. В правой части рисунка расположены более широкие штрихи-впадины (ширина до 10 мкм, глубина до 8 мкм).

Грань покрыта серией трещин отрыва (рис. 3). Трещины крупных размеров расположены почти перпендикулярно друг другу. Ширина их достигает 1 мкм. От главной трещины под углом к ней отходят более мелкие трещины. На грани отмечается небольшая серия коротких штрихов-выступов. Длина их достигает 4 мкм, высота – 1 мкм, ширина – от 1 до 1,5 мкм.

Большой интерес представляет микроскульптура грани на рис. 4. Серия параллельных штрихов-выступов и штрихов-впадин сменяется отрицательными формами роста. Ширина валиков штрихов-выступов равна 1,5 мкм.



**Рис. 3.** Кристалл узеллита. Микрорельеф грани (011).



**Рис. 4.** Кристалл узеллита. Микрорельеф грани (101). Серия штрихов-выступов и штрихов-впадин

Этот микрорельеф располагается на наклонной плоскости уступа, ширина горизонтальной площадки которого составляет около 10 мкм. На площадке присутствуют в большом количестве присыпки обломочного материала в виде небольших кусочков и целых свалов. Вероятно, минералообразующий раствор, двигаясь по наклонной плоскости уступа, формировал на ней штрихи-выступы, не растворяя поверхность уступа. Здесь же отмечается прогрессирующее развитие серии отрицательных форм с постепенным увеличением расстояния между гранями и толщины граней. На наклонной плоскости уступа штрихи-выступы пере-

секаются под прямым углом более поздними выступами высотой до 4 мкм.



Рис. 5. Скульптура грани (011) со следами растворения и образования ямок травления



Рис. 6. Микрорельеф грани (101). Серия призм с пирамидальными вершинами

Несколько иной характер микрорельефа наблюдается на гранях другого кристалла. На рис. 5 поверхность грани (011) прорезана серией хребтообразных скульптур с ложбинами между ними. Эти микроскульптуры («хребты» и «ложбины») сходятся в пучок лучей, формируя своеобразный микрорельеф. Высота отдельных выступов-хребтов достигает 40 мкм. На отдельных участках граней этих выступов и впадин отчётливо видны следы растворения. Они представляют собой ямки травления и располагаются в преобладающем количестве на одинаковых поверхностях (склонах) этих впадин и выступов. Вся нижняя линия штрихов-впадин покрыта многочисленными ямками травления. Вероятно, в результате растворения материал выносился и в виде наплывов оседал в пониженных частях микрорельефа. На грани наблюдается редкая трещиноватость. В местах сочленения линий гранного микрорельефа в пучке лучей, где сходятся линии двух впадин, также наблюдаются наплывы.

На этой же грани наблюдаются многочисленные образования в форме удлинённых призм с нередко чётко выраженными вершинами пирамидального облика (рис. 6). Длина призм достигает 10 мкм, ширина — 7,5 мкм. Углы между гранями пирамид составляют 100...110°. В большинстве случаев верхушки призм сглажены в одном направлении (с загибанием и утолщением в верхней части).

Некоторые более развитые призмы (все они имеют уплощённую форму) «заглушают» рост более мелких призм. Подобная структура напоминает строение черепитчатой крыши, когда одни элементы структуры частично перекрываются другими. Серия параллельных призм сменяется другой серией призм, расположенных к первой под углом 40°.



Рис. 7. Уступы разбиты трещинами



Рис. 8. Штрихи-впадины с ямками травления

Другая грань этого же кристалла (рис. 7) имеет более сложный микрорельеф. Здесь наблюдается ступенчатость в виде резких уступов. Высота уступов достигает 30 мкм. Поверхности уступов покрыты многочисленными штрихами-впадинами глубиной до 1 мкм. По трещинам, расположенным перпендикулярно плоскостям уступов, наблюдаются наплывы. Сами уступы имеют мелкоступенчатый характер. Отдельный участок поверхности грани представлен серией параллельных штрихов-впадин, ширина и глубина которых достигает 1 мкм. Впадины образовались, вероятно, в результате растворения, которому подверглась поверхность грани, но не в одинаковой степени на всех участках. В увеличенном виде фрагмент участка грани (101) показан на рис. 8. Штрихи-впадины с ямками травления и трещины характеризуют сложность микрорельефа участка. В поперечном направлении развивается сеть редких трещин с ямками травления. «Кратеры» ямок травления достигают в поперечнике размеров 1,5×3 мкм. Участки поверхности без признаков трещиноватости имеют более спокойный микрорельеф, без ямок травления и с менее глубокими штрихами-впадинами.





Рис. 9. «Валунный» микрорельеф

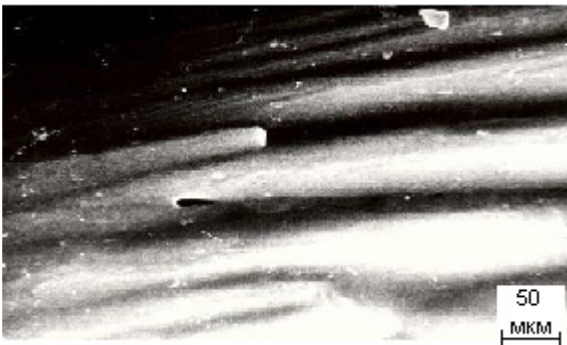


Рис. 10. Скульптура микрорельефа (скульптура «вложения»)

На этой же грани наблюдается особый тип микрорельефа – «валунный» (рис. 9). Это поверхность скола одного из исследуемых кристаллов. Названные так формы достигают значительных размеров в длину и высоту и вытянуты преимущественно в одном направлении. Длина их в отдельных случаях относится к высоте 4:1, ширина при этом составляет 1...2 мкм. Некоторые «валуны» имеют на поверхности штрихи-впадины (следы растворения). Пониженной своей частью эти образования прикреплены к поверхности грани, а расширенная передняя часть их несколько приподнята над гранью.

Представленный на рис. 10 микрорельеф характеризуется параллельными штрихами-выступами (явления роста). Выступы имеют высоту до 1 мкм, ширина их достигает 1,5 мкм. Здесь же присутствуют отдельные штрихи-выступы с резко выраженными окончаниями в виде срезов. Эти штрихи-выступы представляются вложенными в промежутки между штрихами-выступами первой генерации. Далее серия элементов микрорельефа первой генерации сменяется более мелкими подобными образованиями с несколько изменённым направлением выступов. На одном из выступов первой генерации наблюдается серия штрихов-впадин. Это – микроструктуры второго порядка, они расположены под углом  $10^\circ$  к выступам первой генерации. Ширина штрихов-впадин составляет 0,5 мкм, глубина их – около 0,1 мкм.

Грань кристалла имеет на своей поверхности ясно выраженный уступ (рис. 11). Наклонная часть уступа покрыта многочисленными штрихами-вы-

ступами и штрихами-впадинами. Уступ оканчивается более круто наклоненной плоскостью, на которой в большом количестве накопился материал в виде капель и сосулек. Глубина штрихов-впадин достигает 1 мкм при ширине от 1 до 4 мкм. Поверхность грани кристалла покрыта редкими трещинами, ориентированными почти перпендикулярно основной трещине; последняя явилась подводящим каналом для раствора, сформировавшего на грани скульптуру из штрихов-впадин и штрихов-выступов. На поверхности грани и особенно во впадинах располагаются многочисленные присыпки минерального вещества. Характерно, что большинство штрихов-впадин явилось путями сноса растворённого материала. В результате перенасыщения вещество из раствора отлагалось на наклонной поверхности уступа в виде наплывов, капель, т. е. вслед за процессом растворения происходило отложение вещества. Ширина площадки интенсивного растворения составляет 40...50 мкм.



Рис. 11. Штрихи-выступы и штрихи-впадины



Рис. 12. Сферолитовый микрорельеф

При большем увеличении на поверхности рассматриваемой грани наблюдаются крупные (реже) и мелкие шарообразные (сферолитовые) образования (рис. 12). Вся поверхность исследуемого участка покрыта такими образованиями, размер которых составляет в среднем 0,2 мкм. Самые мелкие сферолиты тесно соприкасаются друг с другом. Более крупные из них (размером до 0,5 мкм) расположены на расстояниях 4...5 мкм один от другого. Особенно выделяются три крупных сферолита, отстоящие друг от друга на расстояниях в 11, 12 и 13 мкм. Диаметры двух сферолитов достигают 3 мкм,

третьего – 1 мкм. По поверхности грани прослеживается валик («шрам»), возникший, вероятно, в результате «залечивания» микротрещины. «Шрам» выступает над поверхностью на 0,1...0,3 мкм. В отдельных участках валика наблюдаются утолщения в виде желваков размером до 1 мкм.

#### Выводы

Изучена микроморфология гранного рельефа кристаллов одноводного оксалата кальция (уэвел-

лита). Установлено, что на гранях кристаллов отчетливо проявляются элементы микрорельефа со следами роста и растворения. Выявлены признаки роста (штрихи-выступы) и растворения (ямки травления, штрихи-впадины). Получена информация об онтогении отдельных кристаллов уэвеллита. Показана возможность объяснения онтогении (зарождение, рост и изменения) как индивидов (кристаллов), так и агрегатов (совокупность кристаллов одноводного оксалата кальция).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фекличев В.Г. Микроструктуроморфологический анализ. – М.: Наука, 1966. – 200 с.
2. Фекличев В.Г. Микроструктуроморфологические исследования. – М.: Наука, 1966. – 176 с.
3. Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогения минералов (индивиды). – М.: Наука, 1975. – 320 с.
4. Жабин А.Г. Онтогения минералов (агрегаты). – М.: Наука, 1979. – 315 с.
5. Юшкин Н.П. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. – Сыктывкар: Изд-во Ин-та геологии КФ АН СССР, 1971. – 52 с.
6. Микроморфология поверхности кристаллов оксалата кальция из агрегатов почечных камней / Полиенко А.К., Ермолаев В.А.; Томск. политехн. ин-т. – Томск, 1985. – 17 с. – Деп. в ВИНИТИ 11.02.1985, № 1120–85.
7. Beckermann C., Li Q., Tong X. Microstructure evolution in equiaxed dendritic growth // Science and technology of advanced materials. – 2001. – V. 58. – № 3. – P. 117–126.
8. Tong X., Beckermann C., Karma A. Velocity and shape selection of dendritic crystals in a forced flow // Physical Review. – 2000. – V. 61. – № 1. – P. 49–52.
9. Yili Lu, Beckermann C., Karma A. Convection Effects in Three-Dimensional Dendritic Growth // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 2002. – V. 71. – № 1. – P. 1–10.

*Поступила 16.02.2011 г.*