

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СОСТАВОВ И ИЗОМОРФИЗМ ОСНОВНЫХ МИНЕРАЛОВ ПОЧЕЧНЫХ КАМНЕЙ

*Ельников В.Ю., Голованова О.А., Франк-Каменецкая О.В.,
Рождественская И.В., Зорина М.Л., Кузьмина М.А.*

Санкт Петербургский государственный университет;
yelnikov@newmail.ru

Формирование органо-минеральных агрегатов в различных органах и тканях организма человека обусловлено процессом патогенного минералообразования. В значительной степени этому процессу подвержена мочевая система, в которой образуются камни разной локализации, строения и состава. Изучение патогенных агрегатов, в частности почечных камней, к сожалению, обычно ограничивается определением их минерального и элементного состава. Минералы характеризуются идеальными формулами, в случае карбонат-апатитов – некомпенсированными [1, 2 и др.]. Сложный многокомпонентный состав мочи человека, обусловленный обменом с окружающей средой, нестационарность условий, при которых происходит кристаллизация, предопределяет вероятность переменного (часто нестехиометрического) состава образующихся фаз, их интенсивный изоморфизм. Результаты детального комплексного исследования основных минералов почечных камней жителей Санкт-Петербурга и Омска подтверждают это предположение.

Оксалаты.

Увэллит. Значимые изменения параметров элементарной ячейки (табл.) свидетельствуют о переменном составе биоминерала. Все параметры варьируют примерно в равной степени. Данные микронзондового анализа и уточнения кристаллической структуры (дифрактометр «Nicolett R3», 1169 отражений, $R = 0.033$), указывают на отсутствие значимых изоморфных замещений в позициях кальция. Результаты выполненных и опубликованных структурных определений увэллитов с максимальными значениями параметров ($a = 6.296(1), 6.290(1)$; $b = 14.598(2), 14.583(1)$, $c = 10.115(1), 10.116(1)$ Å, $\beta = 109.50(1), 109.50(1)$) [3, 4] показали, что их формулы близки к идеальной $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Этот результат, а также отсутствие в структуре увэллита вакантных мест для локализации дополнительных молекул воды позволяют предположить, что причиной вариаций параметров кристаллической решетки является различный дефицит молекул воды, что соответствует формуле $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$.

Вариации параметров элементарной ячейки минералов почечных камней.

Минерал ¹	пр.гр. симм.	П. Э. я.			
		a, Å	b, Å	c, Å	β , °
уэвеллит	P2 ₁ /c	6.286 – 6.296(1)	14.560 – 14.598(4)	10.094 – 10.132(4)	109.39 – 109.50(2)
уэдделлит	I4/m	12.344 – 12.365(1)		7.348 – 7.362(1)	
струвит	Pmn2 ₁	6.933 – 6.955(2)	11.193 – 11.224(4)	6.127 – 6.139(2)	
апатит	P6 ₃ /m	9.395 – 9.457(4)		6.849 – 6.885(4)	
урицит	P2 ₁ /n	13.109 – 13.112(5)	7.439 – 7.443(2)	6.206 – 6.197(2)	90.21 – 90.31(4)

Уэдделлит. Характеризуется значимыми изменениями параметров элементарной ячейки (табл.), причем параметр *a* варьирует в большей степени, чем *c*. Выполненные (дифрактометр «Nicolett R3», ~1300 отражений, R = 0.045, 0.053) и опубликованные [3, 4] данные структурных исследований показали, что этот эффект также связан с переменным количеством молекул воды в структуре, что соответствует формуле CaC₂O₄ · (2+x)H₂O, где *x* – доля «цеолитной» воды, находящейся в канале структуры вдоль [001]. При полном заполнении позиции *x* = 0.5. Нами на основании структурных определений выявлена прямая зависимость между величиной *x* и параметром *a*, а также объемом элементарной ячейки. Молекулы «цеолитной» воды находятся в центре тетрагональной призмы, образованной молекулами воды, входящими в координационное окружение катионов Ca. Чем больше *x*, тем больше расстояния между молекулами воды образующими основание призмы (связь W – W параллельна оси *a*). Судя по значениям параметров элементарной ячейки (табл.) доля «цеолитной» воды в структурах уэдделлита варьирует от 0.13 до 0.33. При этом для большинства уэдделлитов *x* близко к верхнему пределу.

Фосфаты.

Струвит. Параметры кристаллической решетки следующего за оксалатами по распространенности минерала струвита с идеальной формулой NH₄MgPO₄ · 6H₂O также значимо варьируют. Результаты рентгеноспектрального микроанализа зерен струвита (P – 19.26 - 23.00, Mg – 14.58 - 15.88, Ca – 0.51 - 1.29, K – 0.28 - 0.41, S – 0.18 - 0.21 мас. %), позволяют предположить наличие следующих изоморфных замещений: Ca²⁺ → Mg²⁺; K⁺ → NH₄⁺; □_{NH4} + SO₄²⁻ → NH₄⁺ + PO₄³⁻; □_{Mg} + 2A²⁻ → Mg²⁺ + 2PO₄³⁻, где A²⁻ – двухвалентный анион SO₄ или HPO₄. Величина соотношения (Mg+Ca)/(P+S) варьирует от 0.84 до 0.90, что указывает на наличие вакансий в позиции Mg. На модельных системах было показано, что при увеличении содержания катионов K⁺ в позиции NH₄⁺ параметры *a* и *c* увеличиваются, а *b* и объем уменьшаются. При вхождении кальция и

вакансии в позицию Mg параметр b увеличивается, а c уменьшается. Кристаллохимическая формула струвита почечных камней имеет вид: $((\text{NH}_4)_{0,98}\text{K}_{0,02})(\text{Mg}_{(0,83-0,87)}\text{Ca}_{(0,01-0,03)}\square_{(0,12-0,17)})(\text{PO}_4)_{(0,67-0,75)}(\text{HPO}_4)_{(0,24-0,32)}(\text{SO}_4)_{0,01}$.

Апатит. Параметр a апатитов почечных камней очень сильно варьирует и может быть как больше, так и меньше стехиометрического апатита ($a = 9.418$, $c = 6.884$ Å) на 3 – 4 %. Значения параметра c либо близки к стехиометрическому апатиту, либо меньше. Количество карбонат-иона, который преимущественно замещает PO_4 -тетраэдры, не более 1 %. Можно предположить, что значительный разброс параметров апатита почечных камней (в первую очередь a) связан, в основном, с различным содержанием H_2O и F^- . Уменьшение параметра a (до 9.393 Å) апатитов, находящихся в парагенезисе со струвитом, может быть связано с входением катионов Mg^{2+} в позиции кальция. По данным кластерного анализа в структуру апатита почечных камней могут также входить атомы K, Rb, Sr, Ba, Zn, Cd, Zr, Sb содержание которых не превышает 10^{-3} мас. %.

Урицит. Значимых вариаций параметров кристаллической решетки (табл.) выявлено не было, что указывает на близость состава к стехиометрическому $\text{C}_5\text{N}_4\text{H}_3\text{O}_3$.

Таким образом, результаты исследования показали, что нестехиометрический состав оксалатов почечных камней связан с переменным количеством воды в структуре, а фосфатов – с интенсивным изоморфизмом в катионных и анионных позициях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 06-05-65165-а).

1. *Кораго А.А.* Введение в биоминералогия. СПб.: Недра, 1992. 280 с.
2. *Каткова В.И.* Мочевые камни: минералогия и генезис. Сыктывкар, Изд. Коми научный центр УрО РАН. 1996. 88 с.
3. *Ельников В.Ю., Рождественская И.В., Франк-Каменецкая О.В.* Уточнение кристаллических структур оксалатов кальция почечных камней // Материалы IV Национальной кристаллохимической конференции (в печати)
4. *Tazzoli V., Domeneghetti C.* The crystal structures of whewellite and weddellite: re-examination and comparison // Amer. Miner. 1980. V. 65. P. 327-334.