

А. Г. ЕГИАЗАРЯН, А. А. ДЖАФАРОВ

О МИНЕРАЛЬНОМ СОСТАВЕ МОЧЕВЫХ КАМНЕЙ ПО ДАННЫМ ИХ КОМПЛЕКСНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе приводятся результаты исследования минерального состава мочевых камней, извлеченных из почек, мочеточников и мочевого пузыря, при помощи кристаллооптического, термического, рентгеноструктурного, химического и полуколичественного спектрального анализов. Рассматривается также вопрос о применении комплекса современных методов исследования минерального и химического состава мочевых камней, что открывает новые возможности в выявлении их сложного химического состава и количественных соотношений существующих в камнях минералов.

Эндемический характер распространенности мочевых камней является ярким доказательством огромной роли факторов внешней среды (географических, климатических, водных, пищевых) в этиологии и патогенезе мочекаменной болезни. Поэтому изучение крайних особенностей возникновения мочекаменной болезни имеет большое значение для рациональной организации ее профилактики и лечения. С этой точки зрения давно уже придается большое значение изучению минерального состава камней, воды и основных элементов пищи, применяемых в данной местности. Имеется много работ, посвященных изучению минерального состава мочевых камней, однако эти исследования освещают лишь вопросы качественного состава мочевых камней, почти не касаясь количественных соотношений минеральных компонентов [8, 10]. Что касается Армянской ССР, то подобных исследований до настоящего времени не было выполнено.

В настоящей работе обобщены результаты наших исследований как качественных, так и количественных показателей минерального состава мочевых камней, удаленных у группы больных, проживающих в различных районах Армянской ССР.

При выполнении этих исследований был использован комплекс методов: кристаллооптический, термический, рентгеноструктурный, химический и спектральный.

Кристаллооптическому исследованию подверглись 78 камней, извлеченных из почек (15), мочеточника (27) и мочевого пузыря (36); термическому и химическому—по 13 камней, рентгеноструктурному—4 и спектральному—63 камня.

В результате микроскопического, термического и рентгеноструктурного исследования камней в них обнаружено 13 минералов органического и неорганического происхождения, количественные соотношения

которых установлены путем пересчета результатов химических анализов (табл. 5) на минеральный состав по методу А. А. Джафарова [2] (табл. 1).

Результаты пересчета химического анализа мочевых камней на количественно-минеральный состав (табл. 1) показывают, что подавляющая часть минералов, выявленных в исследуемых мочевых камнях, является камнеобразующей, однако в составе одного камня число камнеобразующих минералов может колебаться в пределах одного, двух или трех минералов, а другие могут быть представлены лишь в виде примеси. Так например, в мочевом камне № 23 камнеобразующими являются карбонатапатит (84,16%) и мочевины (13,80%), а ювеллит и кремь являются примесями (0,45—1,49%). В мочевых же камнях №№ 24, 26, 27, 36, 37, 63 и 67 ювеллит является камнеобразующим. Следовательно, один и тот же минерал в одних случаях может быть камнеобразующим, а в других—примесью, мочевины же во всех камнях является камнеобразующей, лишь в редких случаях она полностью отсутствует. Содержание ее варьирует в весьма широких пределах—от 5 до 94,0%.

Кристаллооптический метод исследования минералов производился при помощи поляризационного микроскопа, применяемого в геологии. Для этого из мочевых камней изготовлялись прозрачные шлифы или иммерсионные препараты. Ниже приводится краткая характеристика выявленных нами в мочевых камнях минералов.

Кальцит (арAGONит) является широко распространенным, часто камнеобразующим минералом мочевых камней, содержание его варьирует в пределах 14,0—83,0% (табл. 1). Однако в составе некоторых мочевых камней он полностью отсутствует. Под микроскопом кальцит и арагонит трудно отличимы друг от друга, особенно в тех случаях, когда они образуют радиально-лучистые, волокнистые или сферические кристаллы, поэтому они описываются совместно. Это оптически двусосные отрицательные минералы с очень сильным двупреломлением, представляющие собой ромбические (арAGONит) и тригональные (кальцит) модификации карбонатов кальция. Цвет кальцита и арагонита обычно белый, желтый и красновато-желтый, местами розовый или светло-зеленый.

Гидроксилатапатит имеет малое распространение (табл. 1) и лишь в редких случаях представляет собой камнеобразующий минерал. Так, в мочевом камне № 39 его содержание достигает 95%. В остальных изученных нами камнях (№№ 37, 45, 65) содержание гидроксилатапатита не превышало 8,0%. Гидроксилатапатит оптически одноосный и отрицательный, иногда проявляет двусосность с положительным знаком ($N_g = 1,650$, $N_p = 1,643$, $N_g - N_p = 0,007$). Образует изометричные, часто неправильные кристаллы размером от микроскопических величин до 0,01 мм.

Оксиатапатит обнаружен нами в мочевом камне № 26, в котором тонковолокнистые кристаллы его слагают концентрически-слоистые корки вокруг центральной части камня, которая состоит из ювеллита и мочевины. Оксиатапатит от гидроксилатапатита отличается меньшим двупреломлением. Он оптически одноосный, отрицательный, иногда двусосный ($N_g = 1,635$, $N_p = 1,630$, $N_g - N_p = 0,005$).

Карбонатапатит также, как и гидроксилатапатит, в исследуемых мочевых камнях широко распространен. При этом в мочевом камне № 23 он представлен как главный камнеобразующий минерал с содержанием 84,0%, но в составе других камней количество его варьирует в пределах 4,35—5,54% (табл. 1, №№ 27, 36, 66, 67). Карбонатапатит образует волокнистые или уплощенные по базису кристаллы. Оптически он двусосный с положительным знаком.

Таблица 1

Минералы	№ исследованных мочевых камней, содержание минералов в весовых процентах												
	23	24	25	26	27	36	37	39	45	63	65	66	67
Кальцит (арагонит)	—	14,08	—	—	26,66	23,90	—	—	83,00	—	17,00	—	64,60
Карбонатапатит	84,16	—	—	—	5,54	4,35	—	—	—	—	—	4,91	4,59
Гидроксилапатит	—	—	—	—	—	—	6,11	95,35	7,66	—	1,14	—	—
Оксиапатит	—	—	—	49,65	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Струвит	—	—	—	19,70	—	—	—	4,15	—	—	—	—	—
Нюбернит	—	1,52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ювеллит	1,49	56,06	1,72	25,10	53,32	61,40	64,22	—	—	61,62	—	0,94	17,60
Уэделит	—	—	—	—	— ^г	—	19,68	—	—	—	—	—	—
Мочевина	13,80	27,31	41,39	4,94	12,80	9,26	9,79	—	9,13	38,01	81,66	93,72	12,96
Тиомочевина	—	0,83	56,61	—	1,40	0,88	—	—	—	—	—	—	—
Халцедон (кремьень)	0,55	0,20	0,28	0,55	0,22	0,17	0,14	0,40	0,13	0,33	0,15	0,39	0,14
Гипс	редко	—	—	— ^г	редко	—	—	—	—	—	—	—	—
Лимонит	—	0,09	0,04	0,06	0,06	0,04	0,06	0,10	0,08	0,04	0,05	0,04	0,06

Струвит в мочевых камнях встречается редко. Наличие его установлено в двух мочевых камнях №№ 26 и 29, в которых он образует неправильной формы кристаллы, волокнистые агрегаты и сферолиты. Струвит обычно бесцветный, иногда желтый. Одноосный положительный ($N_g=1,5045$, $N_p=1,4957$, $N_g-N_p=0,0088$).

Нюберит так же, как струвит, имеет ограниченное распространение, наличие его установлено лишь в мочевом камне № 24 (табл. 1) с содержанием 1,52%. Цвет белый ($N_g=1,536$, $N_p=1,518$, $N_g-N_p=0,018$).

Гипс обнаружен в мочевых камнях №№ 6, 25, 39 и др., где его бесцветные, более или менее идиоморфные кристаллы слагают внешнюю корку. Бесцветные и белые пластинки гипса местами слабо загрязнены посторонними пигментами.

Кремень (халцедон) имеет широкое распространение, наличие его установлено химическим анализом во всех исследуемых камнях. Весовой процент его варьирует от 0,14 до 0,53%. Под микроскопом кремень определяется благодаря его резкому шагреновому рельефу.

Лимонит установлен лишь в мочевом камне № 9 (около 0,15%). В других мочевых камнях он неравномерно окрашивает минералы в желтый, бурый, оранжево-бурый цвет.

Ювеллит является одним из широко распространенных камнеобразующих минералов. Он составляет основную массу мочевых камней (табл. 1, моч. кам. №№ 24, 27, 36, 37, 63), в которых содержание его колеблется от 53 до 64%. Ювеллит образует как мелкозернистые (от микроскопических величин до 0,3—0,5 мм), так и сложные кристаллы в виде радиально-лучистых, волокнистых и сферических форм с высоким двупреломлением.

Уэдделит по сравнению с ювеллитом менее распространен. Наличие его установлено лишь в мочевом камне № 37 (до 20%). Под микроскопом уэдделит, подобно ювеллиту, образует кристаллы изометричной, радиально-лучистой, волокнистой и сферической формы.

Мочевина имеет широкое распространение и как главный камнеобразующий минерал мочевых камней №№ 25, 74, 63 и 66 (табл. 1) по форме образования и оптическим признакам почти идентична кальциту и ювеллиту. Кристаллы мочевины при микроскопическом исследовании проявили одноосность с отрицательным знаком. Она образует обычно призматические и неправильные кристаллы, а также радиально-лучистые, волокнистые, сферические формы. Призматические кристаллы характеризуются прямым угасанием и отрицательным удлинением. Кристаллы мочевины с высоким двупреломлением ($N_g-N_p=0,175$) и интенсивной псевдоабсорбцией весьма трудно отличаются от кальцита или доломита, поэтому наличие их следует подтверждать только термическим или рентгеноструктурным анализами ($N_g=1,656$, $N_p=1,481$).

Тиомочевина по физическим и оптическим свойствам не отличается от мочевины. Характерными признаками являются: труднорастворимость в спирте (мочевина легко растворима), сравнительно высокая температура плавления—172°C (мочевины 133°C) и наличие серы.

Термический анализ является удобным способом изучения мелкозернистых, криптокристаллических и тонкодисперсных минеральных смесей, так как позволяет познать фазовую природу материала и физико-химическую сущность превращения, происходившего в нем при нагревании.

Термическому исследованию подверглись 13 камней мочевых путей (рис. 1). При этом полученные дифференциальные кривые (рис. 1, №№ 24, 25, 26, 27, 36, 37, 39 (23), 45, 63, 65а, 66, 67) показывают их сложный минеральный состав, что весьма наглядно обнаруживается при сравнении их с дифференциальными кривыми мономинеральных проб кальцита (№ 1), мочевины (№ 1а) и гипса (№ 2). На дифференциальных кривых нагревания мочевых камней получено больше одного эндо-

экзотермического эффекта, ибо каждый эндотермический эффект соответствует точке плавления одного минерала.

Как видно из табл. 1, в минеральном составе мочевых камней №№ 24, 27, 36, 45, 65 и 67, кроме кальцита, принимают участие также ювеллит, мочеви́на, гидроксилapatит (№ 45) и карбонатапатит (№ 67), что весьма отчетливо выражено в двух дифференциальных кривых нагревания.

Другим характерным примером является мочево́й камень № 24, главными камнеобразующими минералами которого оказались ювеллит (56,06%), мочеви́на (27,13%) и кальцит (14,08%) (табл. 1). Соответственно указанным минералам на дифференциальной кривой было получено три эндотермических эффекта 280°, 530° и 930°C (рис. 1, № 24). Первый эндотермический эффект проявляется в пределах 200—300°C, при этом процесс дегидратации начинается с 100°C. Отмеченный предел температур характерен для органических минералов—мочеви́ны, тиомочеви́ны, ювеллита и уэдделита, а также гипса. Второй эндотермический эффект возникает в интервале 450—530°C, что соответствует минералам переходного состава от органических к неорганическим, или от одной модификации к другой.

По данным Ж. Т. Фауста (по [3]), при скорости нагревания 12°C в 1 мин. на кривой нагревания при температуре 387—488°C появляется небольшой эндотермический эффект, отражающий переход арагонита в кальцит. Третий эндотермический эффект появляется в интервале 875—960°C, где происходит плавление почти чистого кальцита.

В мочевых камнях №№ 25, 37, 63, 66 дифференциальные кривые нагревания отмечаются одним эндотермическим эффектом в пределах 300°C (№ 25), 480°C (№ 66), 500°C (63) и 520°C (№ 37), которые соответствуют органическим минералам (ювеллит, мочеви́на, тиомочеви́на).

Другим характерным результатом термического исследования являются термограммы № 23 и 39, где дифференциальные кривые нагревания равны и невыразительны и вполне соответствуют минералам фосфора—карбонатапатиту и гидроксилapatиту.

Результаты рентгеноструктурного анализа мочеви́ны, ювеллита и оксиapatита приведены в табл. 2, 3, 4.

В табл. 2 приводятся данные межплоскостных расстояний (d) химически чистой мочеви́ны (как эталона) и мочеви́ны из мочевого камня № 37. При интерпретации данных межплоскостных расстояний химически чистой мочеви́ны и мочеви́ны, входящей в состав мочевого камня № 37, можно заметить, что подавляющая часть параметров совпадает с параметрами эталона.

В табл. 3 приводятся результаты рентгеноструктурного анализа ювеллита. Интерпретация данных межплоскостных расстояний ювеллита с эталонными данными В. И. Михеева [7] показала большое сходство основных параметров их (3,64, 2,95).

Характерны данные межплоскостных расстояний (d) и интенсив-

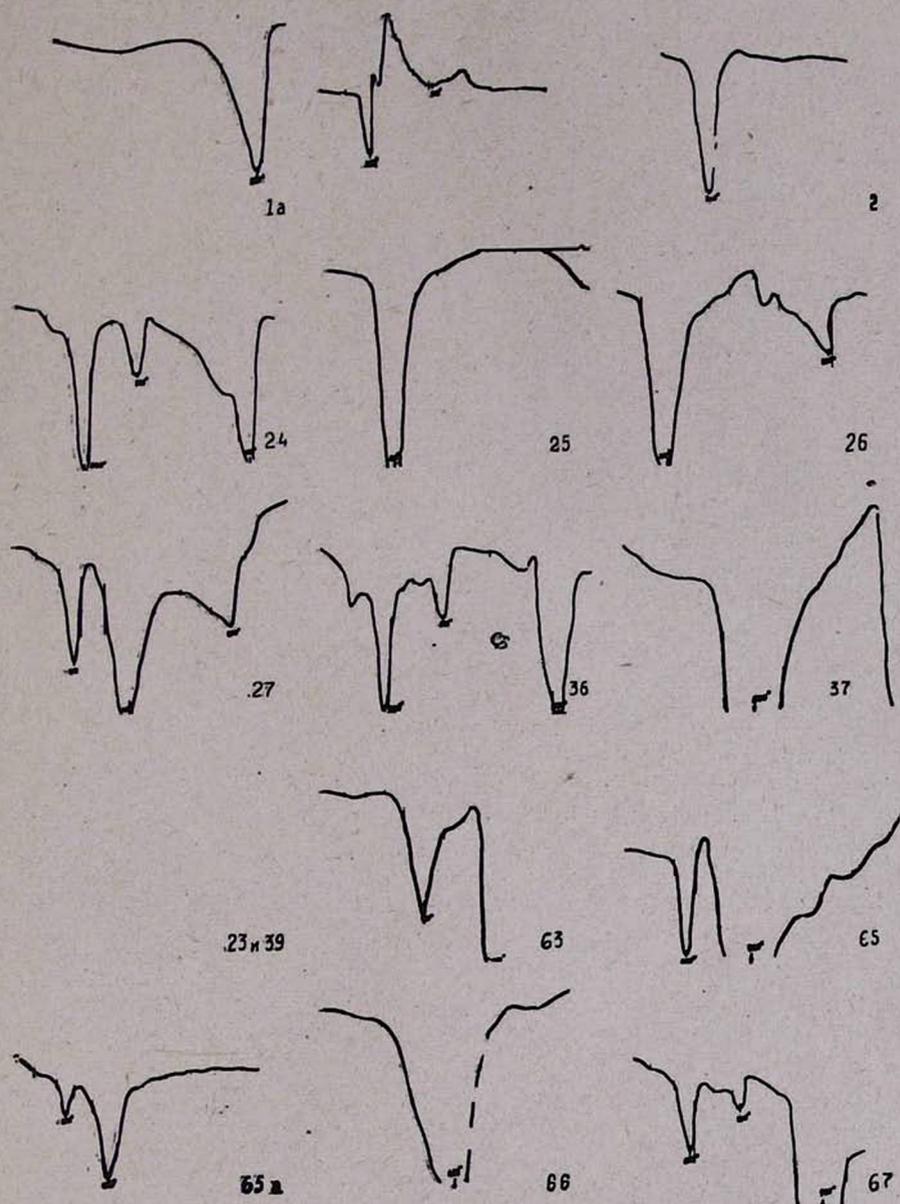


Рис. 1. Дифференциальные кривые нагревания. Проба № 1а. Кальцит химически чистый. Проба № 1. Мочевина химически чистая. Проба № 2. Гипс химически чистый. Пробы №№ 23, 24, 25, 26, 27, 36, 39, 63, 65, 65а, 67. Камни из мочевых пузырей, мочеточников и почек.

ность линий (J) оксиапатита, приведенные в табл. 4, которые подтверждают наличие оксиапатита в составе мочевого камня № 26.

Исследование полного химического состава мочевых камней дает представление об элементарном составе минералообразующих раство-

Таблица 2

№ п.п.	Мочевина химически чистая		Мочевина из мочевого камня № 37		№ п.п.	Мочевина химически чистая		Мочевина из мочевого камня № 37	
	J	d	J	d		J	d	J	d
1	4	9,1	—	—	11	6	2,36	—	—
2	3	7,2	—	—	12	6	2,23	6	2,24
3	2	5,8	—	—	13	7	2,17	7	2,19
4	1	4,43	—	—	14	8	1,99	8	2,04
5	2	3,63	—	—	15	9	1,84	—	—
6	4	3,18	4	3,20	16	1	1,79	1	1,803
7	10	3,06	—	—	17	2	1,75	—	—
8	1	2,83	2	2,81	18	1	1,67	1	1,663
9	5	2,52	4	2,57	19	3	1,442	3	1,438
10	5	2,42	4	2,42					

Таблица 3

№ п.п.	Ювеллит (моч. кам. 24, 26, 36)		Ювеллит (Михеев [7])		№ п.п.	Ювеллит (моч. кам. 24, 26, 36)		Ювеллит (Михеев [7])	
	J	d	J	d		J	d	J	d
1	—	—	2	6,7	10	7	2,36	7	2,33
2	—	—	10	5,8	11	3	2,26	3	2,25
3	3	4,22	3	4,03	12	4	2,08	5	2,07
4	7	(3,64)	8	3,64	13	5	1,98	4	1,97
5	—	—	3	3,29	14	5	1,94	5	1,92
6	8	(2,95)	8	2,95	15	2	1,817	2	1,81
7	2	2,85	2	2,82	16	3	1,794	3	1,73
8	—	—	2	2,62	17	—	—	2	1,306
9	6	2,50	7	2,49	18	—	—	2	1,21

Таблица 4

№ п.п.	Оксиапатит (американ. рентген. карта. АFTM)		Оксиапатит (моч. кам. № 26)		№ п.п.	Оксиапатит (американск. рентген. карта АFTM)		Оксиапатит (моч. кам. № 26)	
	J	d	J	d		J	d	J	d
1	4	3,44	5	3,43	8	2	1,94	2	1,96
2	0,8	3,11	1	2,92	9	2	1,84	2	1,82
3	10	2,79	8	2,76	10	1,6	1,71	2	1,67
4	0,8	2,62	1	2,69	11	0,8	1,45	1	1,42
5	1,6	2,27	2	2,36	12	0,8	1,31	—	—
6	0,4	2,13	1	2,15	13	0,4	1,24	—	—
7	0,4	2,06	1	2,05	14	0,8	1,11	—	—

ров. Вопрос всестороннего исследования минералообразующих растворов не является предметом наших исследований, однако мы попытались осветить их элементарный состав. С другой стороны, результаты химического анализа (табл. 5) дали возможность установить количественные соотношения минералов, входящих в состав мочевых камней (табл. 1).

Как видно из табл. 5, главными химическими элементами мочевых камней являются C^{4+} , N^{5+} , O^{2+} , P^{5+} , Ca^{2+} . Определенное значение имеют также H^{1+} и S^{2+} . Что касается F^{-} , Na^{1+} , Si^{4+} , Mg^{2+} , K^{+} , Fe^{3+} , то они имеют ограниченное распространение и содержатся в мочевых камнях до 0,20, редко до 2,0%.

Спектральным анализом в мочевых камнях нами выявлено 14 элементов примесей (от 0,001 до 0,30%), представленных Al^{3+} , Ti^{4+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{3+} , I^{3+} , Mo^{4+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ge^{4+} , Zr^{4+} .

Таблица 5

№ проб мочевых камней	Содержание химических элементов в мочевых камнях в весовых %												Сумма	
	H^{1+}	C^{4+}	N^{5+}	O^{2+}	F^{-}	Na^{1+}	Mg^{2+}	Si^{4+}	P^{5+}	S^{2-}	K^{1+}	Ca^{2+}		Fe^{3+}
23	1,28	7,12	6,44	48,67	2,17	—	0,05	0,27	10,63	—	—	23,34	0,03	100,00
24	2,70	16,48	13,04	45,82	—	0,11	0,21	0,09	0,27	0,35	0,04	20,98	—	100,09
25	5,75	17,58	40,17	12,04	—	0,02	—	0,18	—	23,84	сл.	0,47	0,02	100,08
26	1,96	5,11	3,43	48,37	—	0,09	1,95	0,26	11,85	—	0,17	27,02	0,03	100,24
27	1,69	15,02	6,49	48,44	0,14	—	—	0,11	0,70	0,59	—	26,79	0,04	100,01
36	1,54	15,16	4,31	50,27	0,11	0,15	—	0,08	0,55	0,37	0,10	27,56	0,03	100,23
37	2,04	18,28	4,57	52,12	—	0,09	—	0,06	0,42	—	0,03	22,39	0,04	100,05
39	0,49	—	0,24	47,12	—	—	0,41	0,18	7,22	—	—	43,38	0,06	100,00
45	0,63	11,79	4,27	46,02	—	—	—	0,06	0,54	—	—	36,71	0,05	100,07
63	3,39	17,73	17,74	44,07	—	—	—	0,16	—	—	—	16,88	0,03	100,00
65	5,43	18,37	38,11	30,57	—	—	—	0,07	0,08	—	—	7,34	0,03	100,00
66	6,28	19,13	43,76	28,33	0,13	—	—	0,19	0,58	—	—	1,56	0,04	100,00
67	1,12	13,45	6,05	46,63	0,12	—	—	0,06	0,58	—	—	31,93	0,03	99,97

Выводы

1. Мочевые камни являются продуктом органической среды и представляют собой сложное сочетание различных минеральных компонентов, генетически резко отличающихся друг от друга.

2. Результаты оптического, рентгеноструктурного, термического и химического анализа показывают, что из органических минералов в мочевых камнях встречаются: ювелилит, уэдделит, мочеви́на и тиомочеви́на, а из неорганических: кальцит (аралонит), гидроксилпатит, карбонатпатит, струвит, ноберийит, гипс, халцедон (кремень) и лимонит (гидроксил железа). Причем неорганический компонент камня преобладает над органическим.

3. Подавляющая часть выявленных нами минералов является камнеобразующей, однако в каждом конкретном мочевом камне превалирует один, два или три минерала, остальные являются примесью и содержатся в небольших количествах.

4. Сложность минерального состава мочевых камней требует дальнейшего их комплексного изучения.

Хирургическое отделение
районной больницы Камо,

Поступила 12/V 1972 г.

Петрографическая лаборатория Управления
геологии Совета Министров Армянской ССР

Ա. Գ. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Ա. ԶԱՖԱՐՈՎ

ՄԻԶԱՅԻՆ ՔԱՐԵՐԻ ՀԱՆՔԱՐԱՆԱԿԱՆ ԿԱԶՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Միզաքարային հիվանդությունների ուսումնասիրության հիմնական հարցերից մեկը միզային քարերի հանքաբանական կազմի հետազոտումն է:

Միզային 78 քարերի մանրադիտակային, ջերմային և ռենտգենակառուցվածքային ուսումնասիրությունների միջոցով հայտնաբերել ենք 13 միներալներ (կալցիտ, կարբոնատապատիտ, հիդրօքսիլապատիտ, օքսիապատիտ, ստրոնտիտ, նյութերիտ, յոալեպիտ, ուեդդեիտ, միզանյութ տիոմիզանյութ, գիպս, օպալ և լիմոնիտ), որոնց քանակական հարաբերությունը որոշվել է քիմիական տարրալուծման արդյունքները հանքային կազմի վերածելու միջոցով: Այդ միներալների ճնշող մեծամասնությունը հանդիսանում է քար առաջացնող, ընդ որում որոշ քարեր կարող են գոյանալ մեկ, երկու կամ երեք միներալներից, իսկ մյուսները հանդիպում են խառնուրդների ձևով:

Միզային քարերի կազմի մեջ մտնող միներալները օրգանական միջավայրի արդյունք են և իրենցից ներկայացնում են տարբեր հանքային բաղադրատարրերի ծագումով միմյանցից խիստ տարբերվող բարդ համակցություններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Винчелл А. Н. и Винчелл Г. Оптическая минералогия. М., 1953.
2. Джафаров А. А. Записки Армянского отдела ВМО, 1970, 4, стр. 70.
3. Дир Х. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Пороодообразующие минералы. М., 1966.
4. Колпаков И. С. и Глики Н. В. Урология и нефрология, 1965, 2, стр. 14.
5. Колпаков И. С. и Глики Н. В. Урология и нефрология, 1965, 5, стр. 21.
6. Цветков А. И. Методы изучения осадочных пород, т. I. М., 1957, стр. 421.
7. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., 1957.
8. Мурадян К. М., Гаспарян И. Г. Журнал экспериментальной и клинической медицины АН АрмССР, 1970, 5, стр. 28.
9. Ферсман А. Е. Избранные труды. М., 1959.
10. Флеровский И. А. Материалы XX научной сессии Хабаровского мединститута. Хабаровск, 1963, стр. 42.
11. Чичибабин Л. Е. Основные начала органической химии, т. I. М., 1963.
12. Штрунц Х. Минералогические таблицы. М., 1962.