



МИКРОСТРОЕНИЕ И МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИПИЧНЫХ КОНКРЕМЕНТОВ ЧЕЛОВЕКА

В. И. Силаев¹, А. В. Кокин², А. В. Слюсарь³, Ю. В. Попов⁴

¹Институт геологии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар; silaev@geo.komisc.ru

²Российская академия народного хозяйства и государственной службы при Президенте РФ, Ростов-на Дону; alex@avkokin.ru

³Консультативно-диагностическая поликлиника Ростовской-на-Дону клинической больницы, Ростов-на-Дону; mr.dr-sliusar@yandex.ru

⁴Институт наук о Земле Южного федерального университета, Ростов-на-Дону; popov@sfedu.ru

Приведены результаты комплексных минералого-геохимических и изотопно-геохимических исследований коллекции типичных для Ростовской области внутриутробных камней человека. Проанализированы анатомическое строение, микроструктура, термические свойства, химический и фазовый состав, разнообразие и содержание микроэлементов. По данным рентгенодифракционного анализа и нормативно-минерального расчета в конкрементах установлены урицит, натрийурат, гидроксилкарбонатапатит, оксалаты, сульфаты Fe, K, Ca. Впервые из мочевых и почечных камней выделено органическое вещество, и в нём определен изотопный состав углерода и азота. Обсуждаются генетические вопросы образования конкрементов с учетом данных о химическом и микроэлементном составе питьевой воды.

Ключевые слова: конкременты, мочекаменная болезнь, минералого-геохимические исследования, урицит, натрийурат, карбонатапатит, органическое вещество.

MICROWORKING AND MINERAL-GEOCHEMICAL PROPERTIES OF TYPICAL HUMAN CONCREMENTS

V. I. Silaev¹, A. V. Kokin², A. V. Slyusar³, Yu. V. Popov⁴

¹Institute of Geology, Komi Science Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar; silaev@geo.komisc.ru

²Russian Academy of National Economy and Public Service under the President of the Russian Federation, Rostov-on-Don, alex@avkokin.ru

³Consultivno-diagnostic polyclinic Rostov-on-Don clinical hospital, Rostov-on-Don; mr.dr-sliusar@yandex.ru

⁴Institute of Earth Sciences Southern Federal University, Rostov-on-Don; popov@sfedu.ru

The results of complex mineralogical-geochemical and isotope-geochemical studies of a collection of concrements typical for the Rostov-on-Don region are presented. The anatomical structure, microstructure, thermal properties, chemical and phase composition, assortment and content of microelements are analyzed. According to the data of X-ray diffraction analysis and normative-mineral calculation, uricite, sodium urate, hydroxylcarbonatapatite, oxalates, and sulfates of Fe, K, Ca are found in the calculi. For the first time, an organic substance was isolated from urinary and kidney stones and the isotopic composition of carbon and nitrogen were determined in it. The genetic issues of calculus formation are discussed taking into account the data on the chemical and microelement composition of drinking water.

Keywords: concrements, urolithiasis disease, mineralogical and geochemical studies, uricite, sodium urate, carbonatapatite, organic matter.

В условиях нормального протекания обменных процессов в организме человека и непрерывного выведения из него минералообразующих элементов внутриутробные камни (конкременты) не образуются [28]. В условиях нарушения обменных процессов и критичного накопления упомянутых элементов в почках, мочевыводящих каналах, мочевом пузыре, кровеносных сосудах в организме человека происходит биоминералообразование, приводящее к тяжелым патологиям [1], иногда в масштабе эпидемии [12]. По фазовому составу камнеобразователей уролиты подразделяются [8, 19, 23–26] на струвитовые или трипельфосфатные ($(\text{NH}_4\text{Mg}[\text{PO}_4]6\text{H}_2\text{O})$), оксалатные (соли щавелевой кислоты — RHC_2O_4), уратные (мочевая кислота и ее соли — $\text{C}_5(\text{NH}_4, \text{Na})_2\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_3$), фосфатные и цистиновые (аминокислотные). Нарушение обменных процессов в организме человека может носить наследственный или приобретенный характер. Во втором случае патологию объясняют или взаимосвязанными географическими, климатическими и экологическими причинами [9, 18, 22], или предшествующими заболеваниями вследствие, например, инфекций мочевой системы [7, 21]. Кроме того, эндогенными фактора-

ми мочекаменной болезни выступают нарушения кислотно-щелочного баланса в организме из-за чрезмерного потребления жесткой питьевой воды, хронические расстройства желудка, кишечника и мочеполовой системы, дисфункция околощитовидных желез, сильное обезвоживание организма [13].

Если для урологов целью исследований конкрементов является понимание физиологических причин их образования и способов выведения из организма, то для минералогов и геохимиков главное состоит в том, что именно сами конкременты и выступают главным источником информации о внутриутробном камнеобразовании, поскольку они непосредственно аккумулируют в своих морфологических, анатомических, минералого-геохимических и изотопно-геохимических свойствах всю историю своего зарождения, роста и преобразования [3, 6, 11, 15, 27]. Поэтому цель наших исследований состояла в комплексных минералого-геохимических и изотопно-геохимических исследованиях с использованием современных методов, позволяющих изучать конституцию биоминеральных образований с высоким разрешением и на различных уровнях их организации.

Объекты и методы исследований

Изученная коллекция включает в себя типичные для жителей юга Ростовской области образцы конкрементов, хирургически изъятые у пациентов. Общая характеристика образцов может быть представлена следующим образом.

1. **ABK-1** — извлечен из мочевого пузыря женщины 48 лет (зубной техник, г. Ростов-на-Дону). Шиповато-округлый камень, красновато-кирпичного цвета, плотный, с гладкой поверхностью, размером 46×32×28 мм. В разрезе имеет светло-оранжевую окраску (рис. 1, а).

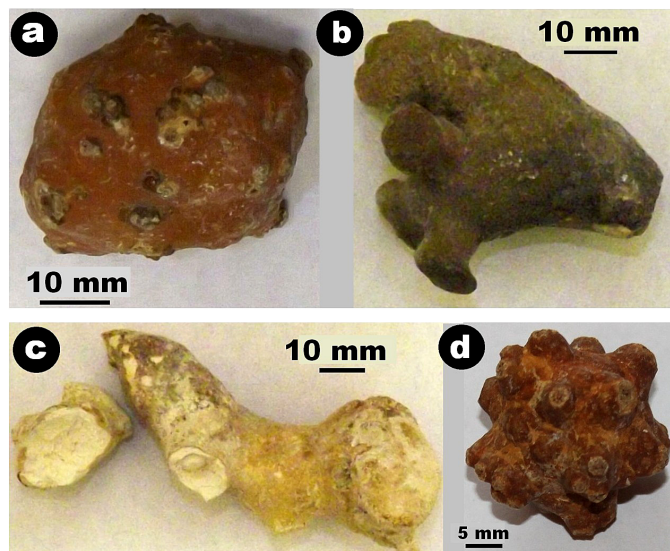


Рис. 1. Внешний вид и морфология исследованных конкрементов

Fig. 1. Appearance and morphology of the researched concretions

2. **ABK-2** — извлечен из почки мужчины 62 лет (инженер, Ростовская область). Камень дендритообразный по форме, от серого до темно-серого цвета, плотный, с мелкошиповатой поверхностью, размером 55×50×21 мм (рис. 1, б).

3. **ABK-3** — также извлечен из почки мужчины 62 лет (рабочий, г. Ростов-на-Дону).

Корневидный камень, желтовато-белый с поверхностью и белый внутри, мягкий, с шероховатой поверхностью, размером 82×22×18 мм (рис. 1, с).

4. **ABK-4** — извлечен из мочевого пузыря мужчины 68 лет (г. Ростов-на-Дону). Округлый камень розовато-оранжевого цвета, с шиповатой поверхностью, диаметром 23.5 мм, массой 11.75 г и плотностью 1.49—1.50 г/см³ (рис. 1, d).

В ходе исследований применялись следующие методы: оптическая микроскопия (компьютеризированный комплекс OLYMPUS BX5), аналитическая сканирующая электронная микроскопия (JSM-6400 Jeol, Tescan Vega3), рентгенофлуоресцентный анализ (XRF 1800 Shimadzu), термический анализ (автоматический дериватограф Shimadzu DTG-60A/60AH), рентгеновская дифрактометрия (Shimadzu XRD-6000), ИК-спектроскопия поглощения (ИнфраЛюм ФТ-2), масс-спектрометрия индуктивно-связанной плазмы (Perkin Elmer ELAN 9000), изотопная масс-спектрометрия (DeltaV Advantage (ThermoFinnigan)). Органическое вещество выделялось методом осторожного кислотного растворения органоминеральной компоненты.

Вводные сведения

Среда обитания пациентов — носителей конкрементов характеризуется средним уровнем загрязнения атмосферного воздуха производными топливно-энергетического комплекса (ТЭК) и автомобильного транспорта. Питьевая вода на юге Ростовской области в сравнении с северными районами более жесткая, с высокой степенью минерализации. Как считается, именно по этой причине на юге Ростовской области около четверти населения страдает мочекаменной болезнью, что сближает эту территорию с наиболее пораженными мочекаменной болезнью регионами мира [29]. Вода из поверхностных и подземных источников на юге Ростовской области имеет хлоридно- и сульфатно-гидрокарбонатный состав со значительной концентрацией Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ (табл. 1). В качестве токсичных тяжелых металлов выступают обычные для природных вод этих мест Fe, Mn, Cd, Zn (табл. 2). Значения pH варьируются в пределах 7.4—8.2 (слабощелочные).

Таблица 1. Солевой состав образцов воды Приазовья в пересчете на 1 дм³

Table 1. Salt composition of water samples of Azov Sea in terms of 1 dm³

Место отбора воды Sampling site	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Сумма ионов* Ion total	Сухой остаток* Dry residue	pH
Пруды Ponds	0.355* 10.0**	1.731 36.07	0.141 2.32	0.228 11.40	0.179 14.80	0.503 21.87	0.012 0.32	3.149	2.840	7.65
р. Миус (лиман) Mius (estuary)	0.610 17.20	1.079 22.48	0.234 3.84	0.080 4.00	0.109 9.00	0.693 30.13	0.015 0.39	2.820	2.596	7.86
Артезианская скважина Artesian well	0.227 6.40	1.817 37.86	0.444 7.28	0.220 11.00	0.148 12.20	0.649 28.21	0.005 0.13	3.510	3.200	7.39
Водопровод, г. Таганрог Water line, Taganrog City	0.184 5.20	0.534 11.14	0.224 3.68	0.096 4.80	0.089 7.40	0.177 7.69	0.005 0.13	1.309	1.128	8.22

Примечание. Данные РосНИИ ПМ, г. Новочеркасск, 2014 г. [9]. *г, **мг-экв

Note. Data by Institute for Melioration Problems, Novocherkassk, 2014 [9]. *g, **mg-ekv

Таблица 2. Важнейшие микроэлементы в воде из разных источников в окрестностях Ростова-на-Дону и Таганрога [22]

Table 2. The most important trace elements in water from different sources in vicinities of the city Rostov-on-Don and Taganrog [22]

№ п/п No	Источник воды для питья или полива овощных культур Source of water for drinking or watering of vegetables	Результаты анализа, мкг/дм ³ Analysis results, mkg/dm ³			
		Mn	Cd	Zn	Fe
1	Пруды / Ponds	12.15	0.69	3.0	243
2	р. Миус (лиман) / Mius river (estuary)	не обн. n/d	0.21	не обн. n/d	25.5
3	Скважины / Wells	«	0.44	«	0.7
4	Водопроводная вода (Ростов-на-Дону, Таганрог) Pipeline water (Rostov-na-Donu, Taganrog)	13.39	0.68	«	16.0

Практически на всей рассматриваемой территории, за исключением Таганрога, такие воды используются населением не только для питья, но и для полива овощных культур, что только усугубляет ситуацию, поскольку обогащение микроэлементами по трофической цепи неизбежно передается от растений человеку. Валовая концентрация в воде солей и органоминеральных соединений в Ростове-на-Дону достигает 1 мг-экв/дм³, что в расчете на ПДК составляет: сухой остаток 0.1–0.4; примесь нефтепродуктов 0.2–1.3; жесткость 0.3–0.7; содержание железа 0.2–22. Согласно многолетним данным [9], кратковременные повышения концентраций в воде р. Дон достигали в единицах ПДК для Cu^{2+} — около 20, $\text{Fe}_{\text{общ}}$ — около 30, нефтепродуктов — более 40, SO_4 — до 4, NO_2 — более 20. А поскольку р. Дон является одним из источников питьевого водоснабжения, то соли и примеси тяжелых металлов из речных вод неизбежно передаются здесь человеку. Другим источником минеральных соединений, попадающих в организм людей, выступают продукты питания.

В условиях сбалансированных обменных процессов минералообразующие компоненты своевременно выводятся из организма человека и конкременты в нем не образуются. Этот баланс можно выразить отношением: $f = \Sigma X_{\text{пов}} / \Sigma X_{\text{пон}}$, где f — функция, описывающая обменные процессы в организме человека и определяющаяся соотношением факторов, повышающих ($\Sigma X_{\text{пов}}$) или понижающих ($\Sigma X_{\text{пон}}$) растворимость камнеобразующих компонентов. В условиях, когда $f \geq 1$, конкременты не образуются, в случае $f \leq 1$, происходит образование камней. Следовательно, в целях оптимизации обменных процессов, происходящих в организме человека, необходимо находить способ повышения внутриутробной растворимости уратных, оксалатных, фосфатных, карбонатных соединений. А если конкременты уже образовались, то требуется поиск способов их внутриутробного растворения или механического дробления с последующим выводом крошки из организма с продуктами жизнедеятельности.

Внутреннее строение конкрементов

Обобщение результатов микроскопических исследований позволяет сделать следующие выводы.

Образец АВК-1 характеризуется хорошо выраженным в разрезе ритмическим концентрически-зональным строением (рис. 2, а) по типу циркадных ритмов [30], вообще характерных для конкрементов [20]. При этом рисунок зональности в пределах камня очень изменчив, варьируясь от моноцентрического в центральной части до полицентрического на краях (рис. 3). У самой поверхно-

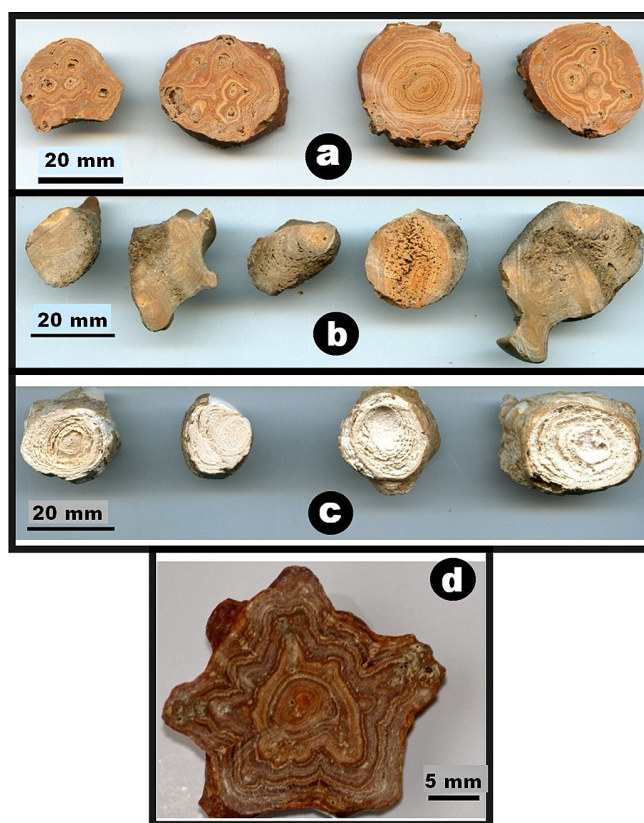


Рис. 2. Анатомическое строение исследованных конкрементов

Fig. 2. Anatomical structure of the researched concretions

сти конкремента зональность снова генерализуется, переходя в облекающую весь камень. Зернисто-комковидная центральная часть с поперечным размером 800–1100 мкм резко сменяется в направлении к краям концентрически-зональной оболочкой. Микрозоны сложены субпараллельно ориентированными индивидами органоминералов размером от нескольких сот нанометров до первых микрон. Толщина зон колеблется от 50 до 400 мкм. Их окраска по мере обогащения органическим веществом изменяется от светло- до темно-бурой. В некоторых наиболее толстых зонах наблюдается микрозональность второго порядка, в рамках которой толщина зонков колеблется в пределах 5–10 мкм. В направлении от центра к краям конкремента толщина зон первого порядка статистически увеличивается. Вблизи поверхности камня в них появляются удлиненные по простиранию пустоты. Общее число концентрических зон первого порядка превышает 60.

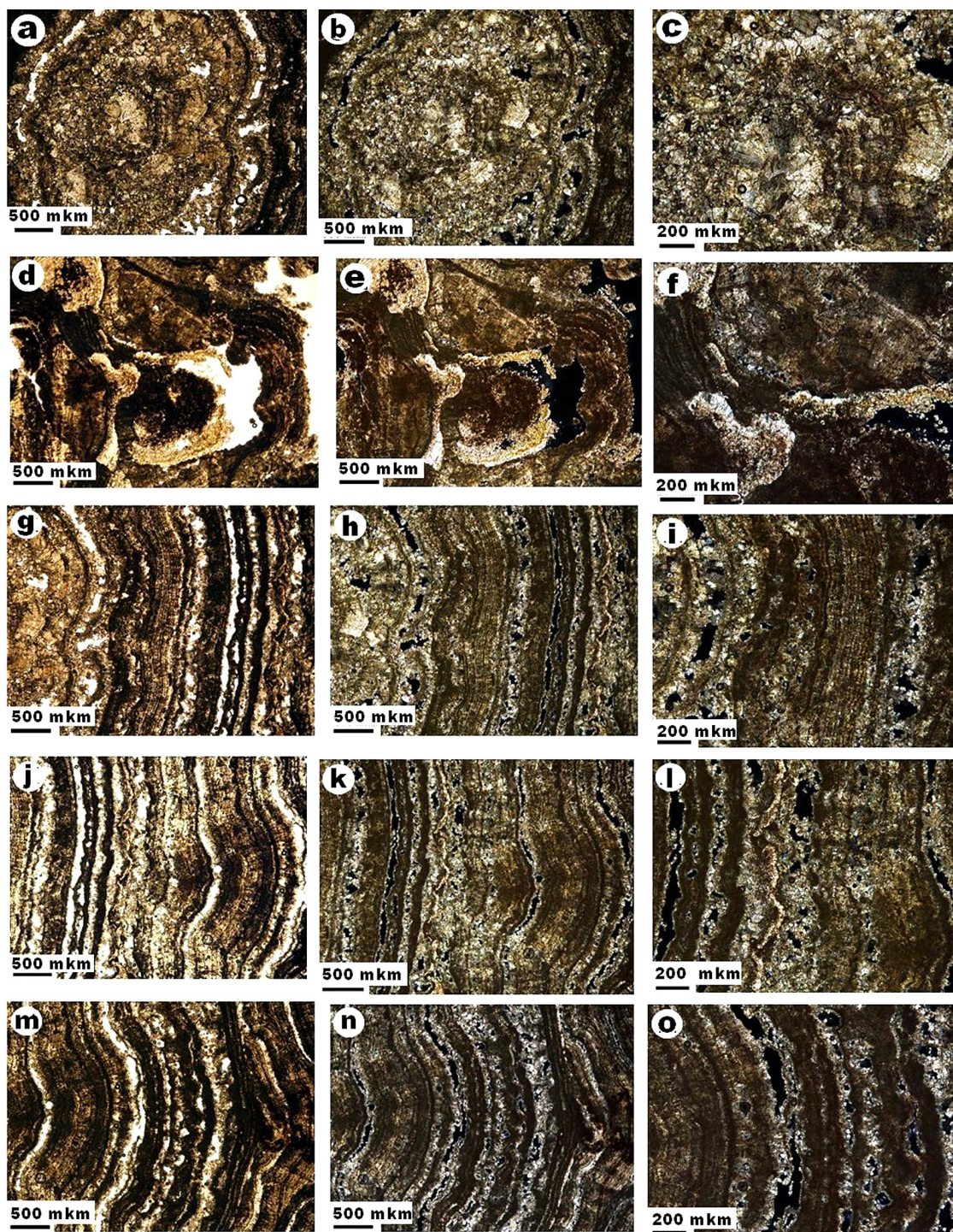


Рис. 3. Микростроение мочевого конкремента АВК-1 в режимах без анализатора (а, d, g, j, m) и со скрещенными николями (b, c, e, f, h, i, k, l, n, o)

Fig. 3. Microstructure of urinary concrement AVK-1 in modes without analyzer (a, d, g, j, m) and with crossed nicolas (b, c, e, f, h, i, k, l, n, o)

Образец АВК-2 неотчетливо зональный. Во внутренней своей части он кавернозно-пористый, на краях более плотный (рис. 2, b). Объемное соотношение кавернозно-пористого ядра и плотной оболочки оценивается как 55—60 на 45—40 %. Генеральная концентрическая зональность в этом камне (рис. 4) более или менее отчетливо проявляется только в оболочке в виде системы варьирующихся по толщине темных концентров (выделения органического вещества) — тонких (10—20 мкм) и толстых (30—50 мкм). На большей части конкремента зональность полицентрическая. Расстояние между тонкими концентрами колеблется в пределах 50—200 мкм, а между более

толстыми — от 80 до 850 мкм. На самом краю камня система концентров сгущается, толщина их заметно возрастает. Следует подчеркнуть, что по своей природе концентрическая зональность в рассматриваемом камне — теневая, лишь отрисованная темными концентриками в однородном плотном агрегате радиально-ориентированных, субпараллельных, шестовато-лучистых биоминеральных индивидов размером 100—300 мкм по длине и 10—60 мкм по толщине. Коэффициент удлинения индивидов составляет 5—10. Судя по интерференционным окраскам, значительную роль среди слагающих лучистые индивиды органоминералов играют сульфаты.

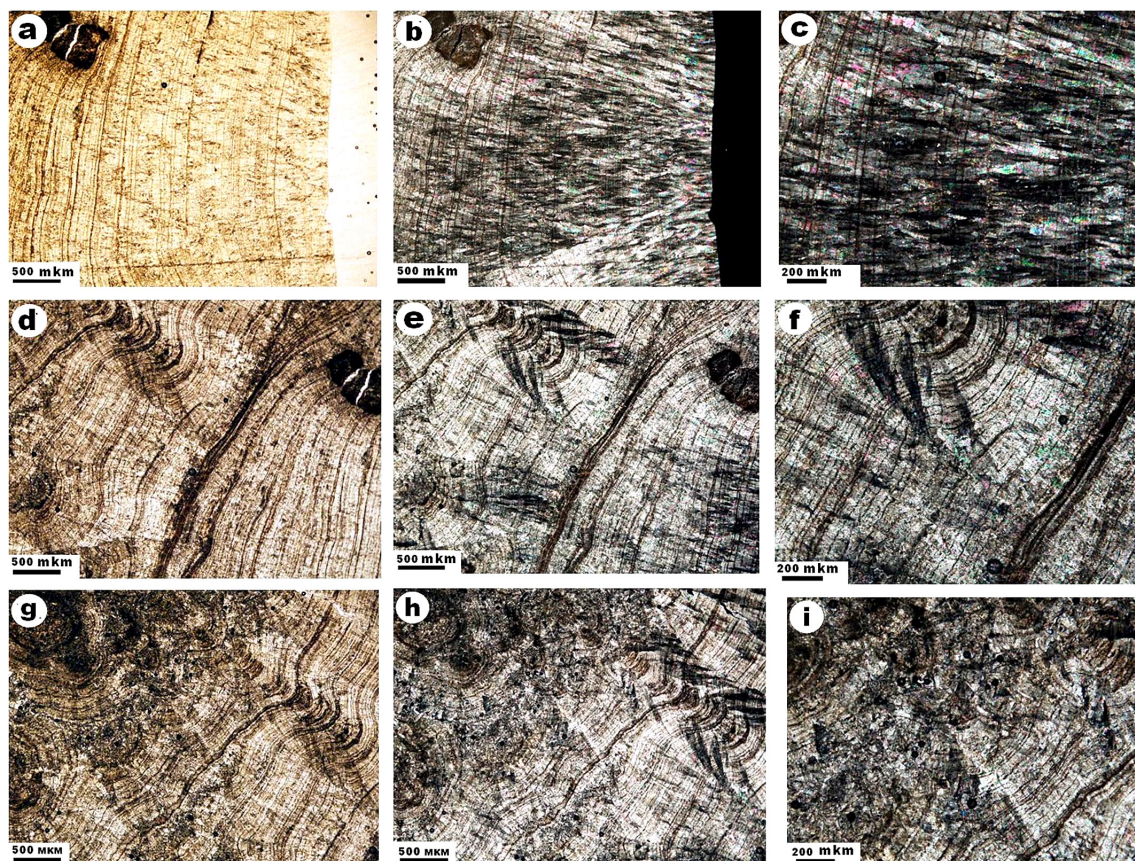


Рис. 4. Микростроение почечного конкремента АВК-2 в режимах без анализатора (а, d, g) и со скрещенными николями (b, c, e, f, h, i)
Fig. 4. Microstructure of renal concrement AVK-2 in modes without an analyzer (a, d, g) and with crossed nicolas (b, c, e, f, h, i)

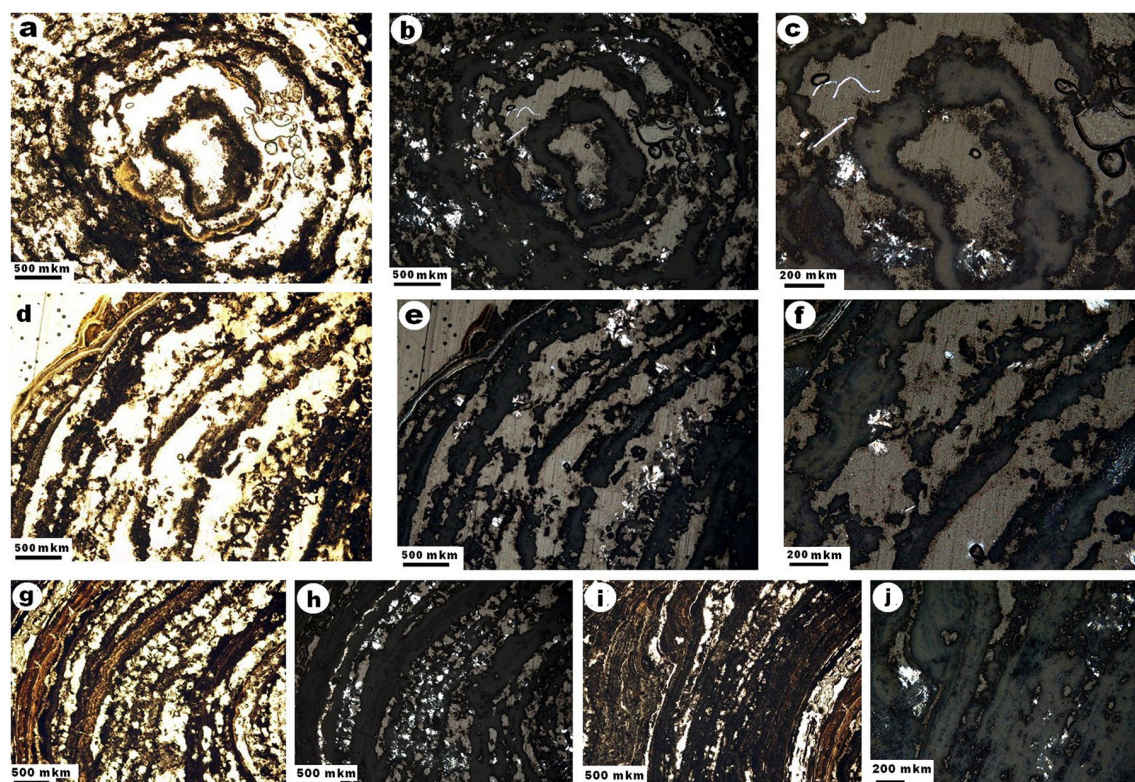


Рис. 5. Микростроение почечного конкремента АВК-3 в режимах без анализатора (а, d, g) и со скрещенными николями (b, c, e, f, h, i, j)
Fig. 5. Microstructure of renal concrement AVK-3 in modes without an analyzer (a, d, g) and with crossed nicolas (b, c, e, f, h, i, j)

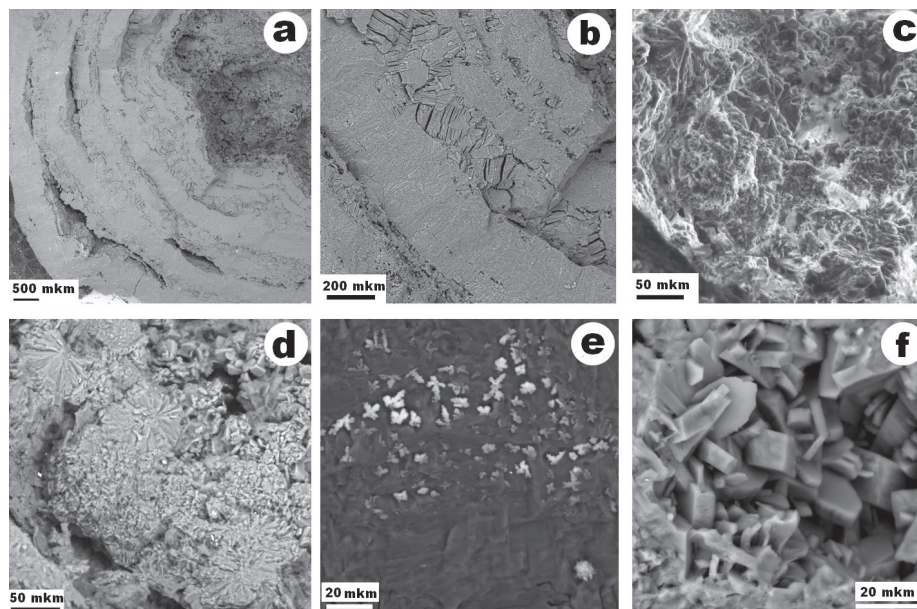


Рис. 6. Микростроение типичного шипа в АВК-4: а, b — концентрическая зональность; с, d — основная масса со сферолитами биоминералов; е, f — идиоморфные индивиды биоминералов на участках раскристаллизации основной массы. СЭМ-изображения в режимах упругоотраженных (а, b, d, е) и вторичных (с, f) электронов

Fig. 6. Microstructure of a typical spike in AVK-4: a, b — concentric zonation; c, d — bulk with biomineral spherules; e, f — idiomorphic individuals biominerals on the areas of recrystallization of the main mass. SEM images in the regimes of elastically reflected (a, b, d, e) and secondary (c, f) electrons

Образец **АВК-3** имеет в сечении белый цвет, отличается рыхлым сложением, но при этом все-таки обнаруживает концентрическую груборельефную зональность роста (рис. 2, с). В центре камня наблюдается полость размером 7×12 мкм, что выглядит странно, поскольку образование конкрементов обычно начинается с нарастания вещества на затравку, в качестве которой чаще всего выступают плотные сгустки органического вещества. Вокруг упомянутой полости наблюдается ритмичное чередование полнотельных и существенно пустотных концентров (рис. 5), толщина которых колеблется от 145 до 400 мкм, достигая в единичных случаях 800—1000 мкм. Именно такое чередование и обуславливает механическую непрочность рассматриваемого конкремента. Общее число концентров достигает 40. Судя по интерференционным окраскам, значительную роль в фазовом составе рассматриваемого камня играют фосфаты.

Образец **АВК-4** характеризуется ярко выраженной концентрической зональностью, которую хорошо демонстрирует поперечный разрез крупного шипа на рис. 2, d. Соответствующее СЭМ-изображение демонстрирует микрокавернозность и признаки перекристаллизации слагающего конкремент биоминерального вещества (рис. 6).

Фазовый состав

В результате проведенного исследования получены два типа рентгеновских дифрактограмм.

Первый тип (рис. 7), отвечающий образцам АВК-1 и АВК-2, образован в основном сильными рефлексами отражений в структуре *уриката* (мочевой кислоты) — $C_5H_4N_4O_3$ и *натрийурата* — $C_5H_2O_3N_4Na_2H_2O$. Кроме того, в некоторых рентгенограммах регистрируются отражения, отвечающие *струвиту* — $Mg(NH_4)[PO_4] \cdot 6H_2O$ и оксалатам — *уэвеллиту* $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ и *уэдделлиту* $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$.

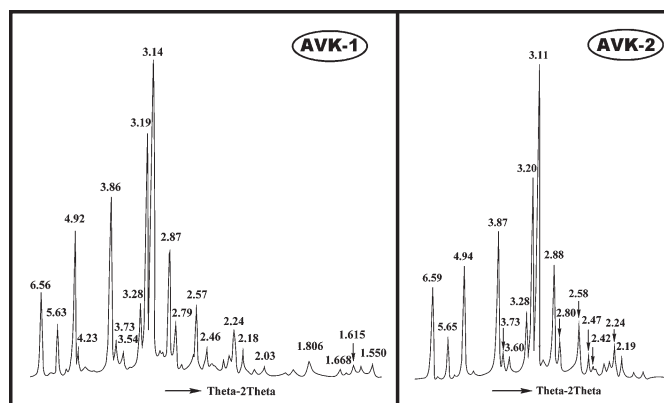


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы первого типа с основными рефлексами отражений в структурах уриката и натрийурата

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the first type with basic reflexes reflections in the structures of uricite and sodium urate

Второй тип рентгеновских дифрактограмм отвечает образцу АВК-3. В этом случае рентгенограмму образуют в основном отражения в структуре *гидроксила-карбонатапатита* (рис. 8). При этом рефлексы соответствующих отражений демонстрируют значительное уширение, что вообще типично для карбонатапатитов именно биогенного происхождения.

Сделанный вывод о природе фосфата в исследуемых конкрементах подтверждается и данными ИК-спектроскопии. В полученных спектрах поглощения зарегистрированы достаточно сильные линии с максимумами при 1419—1420, 1453—1455, 1648—1650 cm^{-1} , отвечающие карбонатапатиту В-типа, в котором реализуется схема гетеро-валентного замещения $CO_3 \rightarrow PO_4$.

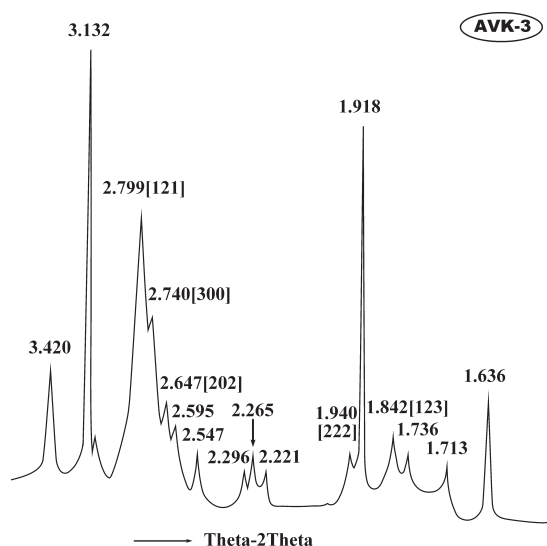


Рис. 8. Рентгеновская дифрактограмма второго типа с основными рефлексами отражений в структуре гидроксилкарбонатапатита

Fig. 8. X-ray diffraction pattern of the second type with basic reflexes reflections in the structure of hydroxyl carbon apatite

Термические свойства

В ходе исследований термических свойств конкрементов, как и в случае рентгеновской дифрактометрии, нами были получены два типа термограмм (рис. 9).

Первый тип термограмм характеризует образцы АВК-1 и АВК-2. На соответствующих кривых регистрируются эндотермический эффект низкотемпературной дегидратации с максимумом при 100–200 °С и серия сближенных в диапазоне 400–500 °С эндотермических эффектов с максимумами при 415–420, 450–465, 470–510 °С. На кривой взвешивания этих образцов всей серии эндотермических эффектов отвечает практически непрерывный этап потери веса, что, скорее всего, отражает последовательную диссоциацию именно уратов, поскольку

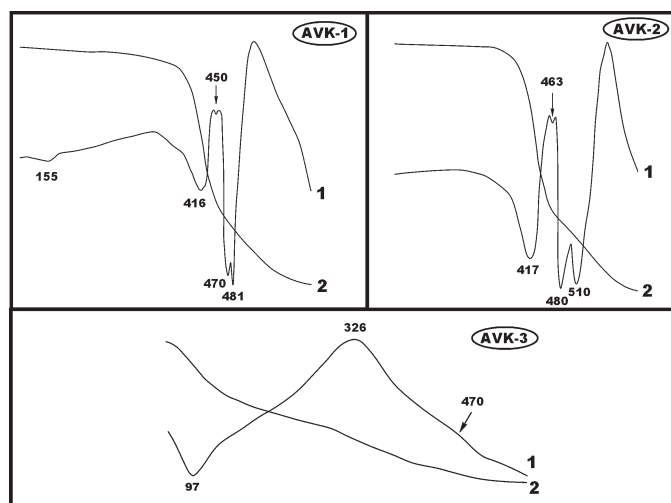


Рис. 9. Результаты термического анализа конкрементов: 1, 2 — кривые соответственно нагрева и взвешивания

Fig. 9. Results of thermal analysis of concretions: 1, 2 — curves, respectively heating and weighing

фосфаты и сульфаты Fe, Ca, K в рассматриваемой области нагревания термopассивны.

Второй тип термограмм демонстрирует образец АВК-3. В этом случае на кривой нагревания выявляются только два термических эффекта — эндотермический эффект низкотемпературной дегидратации с максимумом при 95–100 °С и экзотермический эффект с максимумом при 325–330 °С с сателлитом при 470 °С. Проявившийся экзотермический эффект более всего похож на эффект выгорания органического вещества. На кривой взвешивания этим термическим эффектам соответствуют отдельные этапы потери веса.

Таким образом, результаты термического анализа вполне согласуются с данными рентгеновской дифрактометрии, указывая на существенно разный фазовый состав исследуемых конкрементов.

Химический состав

Химический состав образцов АВК-1,2,3 анализировался рентгенофлуоресцентным методом. Согласно полученным данным, эти образцы являются существенно сульфатно-фосфатными с небольшой примесью SiO₂ и Al₂O₃ (табл. 3). Корреляционным анализом установлено, что вариация химического состава таких конкрементов обусловлена конкуренцией двух групп компонентов, прямо связанных друг с другом в группах (табл. 4). Формулу корреляционных связей можно представить в виде (CaO + P₂O₅ + SrO + MgO + ZnO)/(Al₂O₃ + Fe₂O₃ + SiO₂ + Na₂O + K₂O + SO₃), из которой следует, что химизм сульфатно-фосфатных камней в основном обусловлен конкуренцией фосфатных и сульфатно-уратных соединений.

Таблица 3. Химический состав исследуемых конкрементов, мас. %

Table 3. Chemical composition of the researched concretions, wt. %

Компоненты Components	ABK-1	ABK-2	ABK-3
SiO ₂	3.65	5.84	не обн. n/d
Al ₂ O ₃	1.22	2.27	«
Fe ₂ O ₃	2.94	7.74	0.02
ZnO	не обн. n/d	не обн. n/d	0.17
MgO	2.97	«	6.17
CaO	59.98	31.59	49.91
SrO	не обн. n/d	не обн. n/d	0.17
Na ₂ O	4.03	7.35	1.78
K ₂ O	2.98	7.21	0.09
P ₂ O ₅	12.47	21.22	41.53
SO ₃	9.76	16.98	0.16

Полученные данные рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов дают возможность выполнить расчет нормативно-фазового состава исследуемых камней. Согласно полученным результатам (табл. 5), фазовый состав в ряду исследованных образцов изменяется в направлении от сульфатно-уратно-фосфатного (ABK-1) к уратно-сульфатно-фосфатному (ABK-2) и далее скачкообразно к оксалатно-фосфатному (ABK-3). То есть мочевого и плотный почечный конкременты имеют близкий

Таблица 4. Матрица коэффициентов ранговой корреляции основных компонентов химического состава сульфатно-фосфатных конкрементов

Table 4. The matrix of coefficients of rank correlation of the main components of the chemical composition of sulfate-phosphate concrements

SiO ₂	1										
Al ₂ O ₃	0.99	1									
Fe ₂ O ₃	0.96	0.98	1								
ZnO	-0.93	-0.89	-0.79	1							
MgO	-0.99	-0.99	-0.99	0.88	1						
CaO	-0.52	-0.60	-0.74	0.16	0.62	1					
SrO	-0.93	-0.89	-0.79	0.99	0.88	0.17	1				
Na ₂ O	0.97	0.99	0.99	-0.91	-0.99	-0.72	-0.81	1			
K ₂ O	0.97	0.99	0.99	-0.81	-0.99	-0.72	-0.81	0.99	1		
P ₂ O ₅	-0.78	-0.74	-0.57	0.96	0.70	-0.13	0.96	-0.60	-0.60	1	
SO ₃	0.99	0.99	0.98	-0.90	-0.99	-0.57	-0.90	0.98	0.98	-0.74	1

Таблица 5. Нормативно-фазовый состав конкрементов, мол. %

Table 5. Regulatory-phase composition of concrements, mol. %

Фазы / Phases	Образцы камней Stone samples		
	ABK-1	ABK-2	ABK-3
Сульфат Fe Fe Sulphate	3.97	12.38	не опр. n/o
Сульфат K K Sulphate	5.13	14.73	«
Сульфат Ca Ca Sulphate	5.78	5.08	0.22
Струвит / Struvite	8.02	не опр. n/o	16.73
Na-урат / Na-urate	7.02	15.17	3.11
Карбонатапатит Carbonapatite	25.28	51.02	55.07
Оксалаты, урицит и др. Oxalates, urikites and others	44.80	1.62	24.87

химический и фазовый состав, а мягкий почечный камень существенно от них отличается.

Химический состав образца АВК-4 исследовался рентгеноспектральным микрозондовым методом (рис. 10). Анализировались основная криптозернистая масса и идиоморфные кристаллиты, явно образовавшиеся в результате раскристаллизации основной массы. Судя по полученным данным (табл. 6), криптозернистая основная масса в рассматриваемом камне сложена урицитом, а кристаллиты являются сложными Si-K-Na-хлоридами.

Микроэлементы

В результате проведенного анализа в составе исследуемых конкрементов установлены 26 микроэлементов, содержания которых варьируются в диапазоне от десятков мг/т до тысяч г/т, т. е. в пределах пяти порядков (табл. 7). Сумма содержаний микроэлементов колеблется от 27 до 3426 г/т. Нормирование концентраций микроэлементов в образцах на кларки (табл. 7, 8) показывает следующее. У более чем 60 % элементов кларки концентрации (КК) по отношению к наземным организмам значительно превышают 1, достигая в некоторых случаях

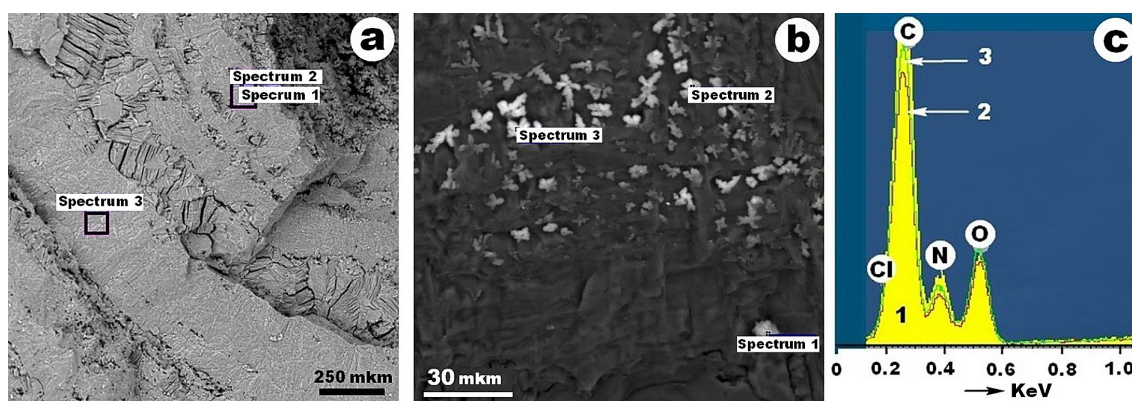


Рис. 10. Точки анализа основной криптозернистой массы (а) и идиоморфных кристаллитов (б) в обр. АВК-4 и ЭДС-спектры (с), полученные от основной массы (точки 1—3 на а)

Fig. 10. Analysis points of the main crypto-grained mass (a) and idiomorphic crystallites (b) in the sample. AVK-4 and EDS spectra (c), obtained from the main mass (points 1—3 on a)



Таблица 6. Химический состав основной криптозернистой массы (1, 2) и кристаллитов (3–5) в обр. АВК-4 (без учета С и H₂O), мас. %

Table 6. The chemical composition of the main cryptogranular mass (1, 2) and crystallites (3–5) in AVK-4 (without taking into account C and H₂O), wt. %

№ п/п No.	N	O	Si	Ti	Al	Fe	Cu	Mg	Ca	Na	K	P	S	Cl	Сумма Total
1	8.85	17.33	не обн. n/d	не обн. n/d	не обн. n/d	не обн. n/d	не обн. n/d	не обн. n/d	не обн. n/d	не обн. n/d	не обн. n/d	не обн. n/d	не обн. n/d	не обн. n/d	26.18
2	6.59	15.02	«	«	< 0.05	«	«	1.30	«	«	«	«	0.07	0.09	21.81
3	не обн. n/d	48.64	10.35	0.36	3.62	1.77	0.63	не обн. n/d	12.85	6.16	1.14	0.23	0.93	5.05	93.03
4	18.05	20.62	не обн. n/d	не обн. n/d	не обн. n/d	не обн. n/d	не обн. n/d	не обн. n/d	не обн. n/d	21.19	12.08	не обн. n/d	не обн. n/d	26.12	98.65
5	12.38	12.76	«	«	«	«	«	«	«	19.15	11.07	«	«	27.62	83.88

сотен и даже тысяч единиц. К числу наиболее избыточных микроэлементов относятся (в последовательности увеличения КК) Ag, Mn, Co, Ni, Pb, U, Ba, Sr, REE. Очевидно, что среди этих элементов подавляющее преимущество имеют микроэлементы с сильной и средней степенью биологического поглощения [10]. В число избыточных элементов входят халькофилы, концентрирующиеся обычно в восстановительных условиях, а также некоторые литофильные элементы — Zr, Sn, накапливающиеся преимущественно в условиях окислительной среды.

Кроме того, к избыточным относятся элементы-токсиканы — Sr, Ba, Cd, первые два из которых аккрецируются с карбонатными и сульфатными соединениями, а второй, скорее всего, с органическим веществом. Несмотря на то, что его содержание в питьевых и поливных водах не достигает ПДК (табл. 2), он способен накапливаться в поливных овощах, входящих в рацион питания населения, и затем переходить в организм человека и накапливаться в конкрементах. Возможно, это объясняется ионообменным эффектом, когда кадмий вытесняет из органоми-

Таблица 7. Содержания, г/т (1) и кларки концентрации (2) микроэлементов в конкрементах относительно наземных растений и животных по В. В. Ковальскому [5]

Table 7. Content, ppm (1) and clark concentrations (2) of impurity elements in concrements regarding terrestrial plants and animals according to V. V. Koval'skii [5]

Элементы Elements	ABK-1		ABK-2		ABK-3	
	1	2	1	2	1	2
Ti	0.427	2.1 35	1.132	5.66	4.552	22.76
V	не обн. / n/o	не опр. / n/d	не обн. / n/o	не опр. / n/d	0.010	0.067
Cr	0.097	1.293	0.069	0.92	не обн. / n/o	не опр. / n/d
Mn	2.111	10.555	3.642	18.21	2.271	11.355
Co	не обн. / n/o	не опр. / n/d	не обн. / n/o	не опр. / n/d	0.475	15.833
Ni	1.542	1.92	1.053	1.316	13.217	16.521
Cu	3.630	1.512	3.176	1.323	2.736	1.14
Zn	49.616	0.308	10.115	0.063	1207.555	7.547
Ga	не обн. / n/o	не опр. / n/d	не обн. / n/o	не опр. / n/d	1.121	186.833
As	0.150	0.75	0.129	0.645	0.106	0.53
Rb	0.257	0.015	0.048	0.003	0.198	0.012
Sr	16.133	1.152	3.054	0.218	2061.994	147.285
Y	0.010	1	0.021	2.1	0.076	7.6
Zr	0.019	0.06	2.161	7.203	0.320	1.067
Mo	1.078	5.39	не обн. / n/o	не опр. / n/d	не обн. / n/o	не опр. / n/d
Ag	0.030	5	0.064	10.667	0.019	3.167
Cd	не обн. / n/o	не опр. / n/d	не обн. / n/o	не опр. / n/d	0.133	0.266
Sn	не обн. / n/o	не опр. / n/d	не обн. / n/o	не опр. / n/d	4.932	32.88
Cs	0.003	0.047	0.003	0.005	не обн. / n/o	не опр. / n/d
Ba	1.393	1.857	1.853	2.471	51.592	68.789
La	не обн. / n/o	не опр. / n/d	0.020	200	0.066	660
Ce	0.020	200	0.066	660	0.166	1660
Pr	не обн. / n/o	не опр. / n/d	не обн. / n/o	не опр. / n/d	0.016	160
W	0.080	не опр. / n/d	0.066	не опр. / n/d	0.103	не опр. / n/d
Pb	1.729	0.864	0.327	0.163	74.034	37.017
U	0.064	4.923	0.098	7.538	0.501	38.538
Сумма	78.389	238,781	27.093	918,505	3426.193	3079,207

Примечание. «Не обн.» — не обнаружен; «не опр.» — не определялся. Note. n/o — not observed, n/d — not determined

Таблица 8. Средние содержания микроэлементов в исследуемых конкрементах и кларки концентрации, рассчитанные относительно кларков по [2, 4, 5] в живом веществе (КК1), в бактериях (КК2) и в горных породах (КК3 и КК4)

Table 8. Average contents of microelements in the studied concretions and clark concentrations calculated relative to clarks according to [2, 4, 5] in living matter (КК1), in bacteria (КК2) and in rocks (КК3 and КК4)

Элементы	Средние содержания, г/г	КК1	КК2	КК3		КК4	
				Карбонатные породы	Глубоководные карбонатные осадки	Глинистые сланцы	Глубоководные глины
Ti	2.037	0.255	0.097	0.509	0.264	0.044	0.044
V	0.015	0.015	0.681	0.75	0.75	0.011	0.012
Cr	0.055	0.055	не опр.	0.5	0.5	0.62	0.62
Mn	2.675	0.267	0.535	0.243	0.267	0.315	0.04
Co	0.158	0.79	1.170	15.8	2.257	0.831	0.213
Ni	5.27	10.54	8.783	26.35	17.567	7.75	2.342
Cu	3.18	1.59	0.405	79.5	10.6	7.067	1.272
Zn	422.429	84.485	30.661	2112.145	1206.94	444.662	256.017
Ga	0.374	не опр.	n/d	9.35	2.876	1.968	1.87
As	0.128	0.427	не опр.	12.8	12.8	0.984	0.984
Rb	0.168	не опр.	n/d	5.6	1.68	0.12	0.153
Sr	693.72	34.186	4.583	113.72	34.686	231.24	385.4
Y	0.036	0.36	не опр.	0.12	0.086	1.384	0.04
Zr	0.833	не опр.	0.083	4.38	4.165	0.52	0.555
Mo	0.359	3.59	0.031	8.975	11.966	13.808	1.329
Ag	0.038	не опр.	n/d	380	380	35.428	34.545
Cd	0.044	не опр.	n/d	125.71	124.0	126.0	1.047
Sn	1.644	3.288	не опр.	328.8	328.8	109.6	109.6
Cs	0.002	0.020	«	0.40	0.5	0.033	0.033
Ba	18.280	0.609	0.034	12.8	9.621	0.795	0.795
La	0.029	не опр.	n/d	0.58	0.29	0.031	0.025
Ce	0.084	не опр.	n/d	0.730	0.24	0.142	0.024
Pr	0.005	не опр.	n/d	0.454	0.151	0.089	0.151
W	0.083	не опр.	n/d	13.833	13.0	10.375	10.0
Pb	25.463	50.926	не опр.	282.922	282.922	125.0	125.0
U	0.221	221.000	«	10.04	100.0	17.0	17.0

Примечание. «Не опр.» — не определены по причине отсутствия соответствующих кларков. Жирным шрифтом выделены значения, превышающие КК микроэлементов.

Note. n/d — not detected due to lacking clarks. Values above CC of microelements are in bold.

ральных образований более слабые в кристаллохимическом отношении элементы, например марганец или цинк.

Сравнительный анализ показывает, что мягкий почечный камень — АВК-3 является среди исследуемых образцов абсолютно аномальным как по разнообразию избыточных микроэлементов (Ti, V, Co, Ni, Zn, Ga, Sr, Y, Cd, Sn, Ba, Pb, U, REE), так и по степени их концентрации, превышающей в 45—125 раз таковые в мочевом камне АВК-1 и особенно в твердом почечном камне АВК-2.

Таким образом, проведенные исследования показали, что конкременты являются сильными концентраторами многих микроэлементов, поступающих в человеческий организм с пищей и питьевой водой. То есть с геохимической точки зрения конкременты человека являются эффективным переводчиком химических элементов из рассеянного состояния в концентрированное с возрастанием их содержания относительно кларков в десятки, сотни и даже тысячи раз. Скорее всего, внутриутробные камни в этом отношении значительно преобладают над другими известными концентраторами микроэлементов в человеческом организме — головным мозгом, легкими, бронхами, селезенкой, кожей [17], уступая, возможно, только волосам [16].

Органическое вещество

Важнейшим компонентом в конкрементах выступает органическое вещество (ОВ), патологическое выделение которого часто считается важнейшим фактором зарождения конкрементов в человеческом организме и образования в них концентрической зональности [14]. Из исследуемых конкрементов ОВ выделялось методом осторожного кислотного растворения органоминеральной компоненты. В результате из образцов АВК-1, 2, 3 были выделены белковые частицы (рис. 11), общая характеристика которых приведена ниже.

Образец АВК-1. Частицы ОВ светло-оранжевые, неправильной угловатой формы, размером $(879 \pm 520) \times (809 \pm 431) \times (624 \pm 306)$ мкм, коэффициент удлинения 1.57 ± 0.46 . Линейные размеры частиц положительно коррелируются между собой ($r = 0.75-0.80$) и не коррелируются с коэффициентом удлинения.

Образец АВК-2. Частицы ОВ желтые и зеленовато-серые, неправильной угловатой формы размером $(601 \pm 270) \times (496 \pm 217) \times (389 \pm 188)$ мкм, коэффициент удлинения 1.61 ± 0.51 . Линейные размеры частиц положительно коррелируются между собой ($r = 0.75-0.80$), а коэффициент

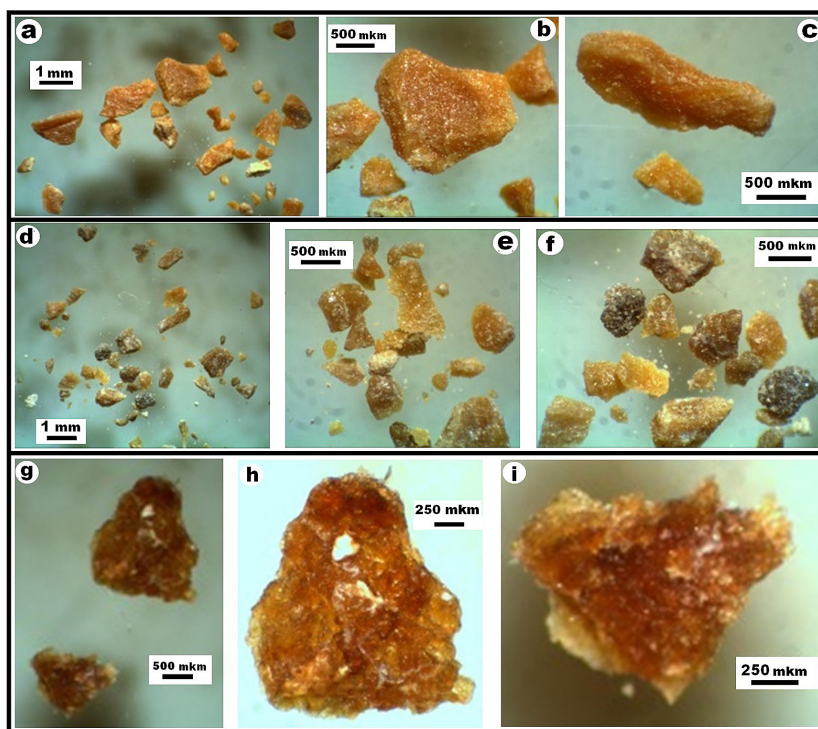


Рис. 11. Частицы белкового вещества из исследуемых конкрементов: а—с — АВК-1; d—f — АВК-2; g—i — АВК-3

Fig. 11. Particles of protein matter from the researched concretions: a—c — in AVK-1; d—f — in AVK-2; g—i — AVK-3

удлинения положительно коррелируется с длиной ($r = 0.32$).

Образец **АВК-3**. Частицы оранжевые, неправильной сглажено-угловатой формы размером $(1901 \pm 424) \times (1677 \pm 435) \times (1377 \pm 379)$ мкм, коэффициент удлинения 1.34 ± 0.15 . Линейные размеры частиц прямо коррелируются между собой ($r = 0.82-0.86$), а коэффициент удлинения обратно коррелируется с длиной и шириной частиц ($r = -0.80... -0.97$).

Для оценки биохимических свойств белковых частиц, выделенных из конкрементов, в них был проанализирован изотопный состав углерода и азота. Из полученных данных следует (табл. 9), что по изотопным параметрам белковые частицы в исследованных камнях подразделяются на два типа. К первому типу относятся частицы ОВ в сульфатно-уратно-фосфатных конкрементах (АВК-1 и АВК-2), характеризующиеся относительно изотопно-тяжелым углеродом и изотопно-легким азотом. Второму типу соответствуют частицы в почечном оксалатно-фосфатном конкременте с более изотопно-легким углеродом и значительно более изотопно-тяжелым азотом, что примерно соответствует изотопным характеристикам обычных белков. Таким образом, выявляется факт явной нетождественности характера и степени изотопного фракционирования в

ОВ углерода и азота, происходящего в ходе образования конкрементов разного химического и фазового состава.

Заключение

Проведенные исследования внутриутробных камней, изъятых у людей, проживающих на юге Ростовской области, позволяют сделать следующие выводы.

Во всех образцах наблюдается примерно одинаковый характер чередования микрозон первого и второго порядка с близкой плотностью насыщения ими тел конкрементов. Толщина концентрических микрозон роста не обнаруживает зависимости от качества питания, состава потребляемой воды, возраста и пола пациентов, варьируясь от 100 до 250 мкм при среднем значении около 200 мкм. Размер биоминеральных кристаллитов в зонах роста колеблется от нескольких сот нанометров до первых десятков микрон. В фазовом отношении биоминералы варьируются от легко растворимых уратов и оксалатов до гораздо более упорных к растворению фосфатов. Выявленное содержание биоапатита в 7—15 мол. % и пропорции между уратами, оксалатами и фосфатами коррелируют с данными о фазовом составе конкрементов, исследованных в других

Таблица 9. Изотопный состав углерода и азота в органическом веществе конкрементов, ‰

Table 9. Isotope composition of carbon and nitrogen in organic matter of concretions, ‰

Образцы Samples	Тип конкремента, фазовый состав Concretion type, phase composition	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$
АВК-1	Мочевой, сульфатно-уратно-фосфатный Urine, sulphate-urate-phosphate	-18.24	1.61
АВК-2	Почечный, уратно-сульфатно-фосфатный Kidney, urate-sulphate-phosphate	-17.27	0.54
АВК-3	Почечный, оксалатно-фосфатный Kidney, oxalate-phosphate	-22.46	9.80

регионах РФ. Наблюдающееся увеличение толщины зон роста на краях конкрементов объясняется диффузионным процессом, который чаще всего идет с затуханием, концентрации в растворе уменьшаются, скорость кристаллизации замедляется, что свидетельствует о стабилизации условий. В тех редких случаях, когда наблюдается не увеличение, а уменьшение толщины зон роста, имеет место и второй, к тому же преобладающий фактор — инфильтрация компонентов к точкам кристаллизации.

Основной причиной запуска процесса образования конкрементов выступают нарушения в системе обменных биохимических реакций, вследствие которых происходит эндогенное выделение в застойных лакунах человеческого организма мелких нерастворимых частиц органического вещества, которые служат субстратом для зародышей биоминералов. Зародыши образуются в течение суток, и если они не растворяются, то конкременты начинают расти вследствие послойного отложения биоминерального вещества. В случае нескольких сегрегаций возникает несколько концентров и рост конкремента происходит послойно-полицентрически. Но как только концентры срастаются, возникает единый фронт роста и образуется генерализованная во всем объеме конкремента зональность.

Принимая среднюю толщину концентрических зон 200 мкм, диаметр образцов 20—25 см и учитывая возраст пациентов, мы можем оценить величину среднесуточного прироста исследуемых конкрементов в 500—1000 мкм, что сопоставимо с размерами биоминеральных индивидов. Очевидно, что в геологических условиях образование аналогичных по механизму кристаллизации конкреционных тел происходит гораздо медленнее. Например, конкреции фосфоритов в юрских терригенных отложениях в Якутии формировались в течение 6000 лет. Это почти в 2 млн раз медленнее, чем образование конкрементов в организме человека.

Если склонность к нарушениям обменных процессов в организме человека сохраняется, то никакая профилактика и оперативные вмешательства не могут обеспечить радикальное избавление человека от соответствующей патологии. Рано или поздно камни начнут образовываться снова. В случае если процесс образования камней обусловлен не только наследственностью, но и какими-либо предшествующими заболеваниями, то рост камней происходит с большей скоростью, хотя морфология и анатомия конкрементов от причины камнеобразования — наследственной или патогенной — практически не зависит.

Очевидно, что внешние экологические факторы не являются главными виновниками образования внутриутробных камней. Например, на юге Ростовской области около 75 % населения не страдают мочекаменной болезнью, хотя по рациону питания и качеству питьевой воды они не имеют никаких преимуществ перед людьми, страдающими от камнеобразования. Тем не менее нельзя исключать того, что у склонных к заболеванию людей именно загрязнения окружающей среды, жесткость питьевых и поливных вод и стрессы могут нарушить обменный баланс в организме и открыть путь тяжелому заболеванию.

За сотрудничество в исследованиях авторы глубоко признательны к. г.-м. н. Д. В. Киселёвой (Институт геологии и геохимии УрО РАН), к. г.-м. н. Ю. С. Симаковой, вед. химик-технологу О. В. Кокшаровой, ст. физику Ю. Ф. Самогатовой, ст. инженеру-химику И. В. Смолевой, ст. инженерам-технологам С. Т. Неверову и Е. М. Тропникову.

Литература

1. Бородудин В. Б., Глыбочко П. В., Дудакова Ю. С. Гипотеза биохимических механизмов образования почечных камней // Урология. 2009. № 3. С. 77—81.
2. Виноградов, А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555—571.
3. Каткова В. И. Мочевые камни: минералогия и генезис. Сыктывкар: Изд. Коми НЦ РАН, 1996. 86 с.
4. Карбонаты. Минералогия и химия. М.: Мир, 1987. 494 с.
5. Ковальский В. В., Андрианова Г. А. Микроэлементы в почвах СССР. М.: Наука, 1970. 180 с.
6. Кораго А. А. Введение в биоминералогию. СПб.: Недра, 1992. 279 с.
7. Мочекаменная болезнь. Европейская ассоциация урологов. 2011. URL: http://uroweb.org/wp-content/uploads/14_Urolithiasis.pdf.
8. Нигматуллина Е. Н., Сокол Э. В., Чиглинец А. Ю., Лукьянов Я. Л. Главные минеральные типы почечных камней // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. № 12. С. 61—81.
9. Никаноров А. М., Хоружая Т. А., Минаева Л. И., Миронова Т. В. Влияние мегаполиса на качество воды большой реки (на примере г. Ростов-на-Дону) // Вестник южного научного центра РАН, 2009. Т. 5. № 4. С. 62—70.
10. Перельман А. И. Геохимия. М.: Высшая школа, 1979. 430 с.
11. Полиенко А. К., Севостьянова О. А. Генезис уrolитов // Известия Томского политехнического университета. 2003. Т. 306. № 4. С. 50—55.
12. Полиенко А. К., Севостьянова О. А., Макеев В. А. Эпидемиология мочекаменной болезни в мире // Урология. 2005. № 5. С. 68—71.
13. Полиенко А. К., Севостьянова О. А., Мосеев В. А. Влияние некоторых причин на распространение мочекаменной болезни в мире // Урология. 2006. № 1. С. 218—222.
14. Полиенко А. К., Севостьянова О. А., Орлов А. А. Симбиоз живого и косного вещества в уrolитах // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317. № 1. С. 10—15.
15. Полиенко А. К., Шубин Г. В., Ермолаев В. А. Онтогенез уrolитов. Томск: Пресс-интеграл ЦПК ЖК, 1997. 128 с.
16. Полосьмак Н. В., Трунова В. А. Смертельное наслаждение. СИ обнаруживает убийцу // Наука из первых рук. 2006. № 1. С. 38—49.
17. Рихванов Л. П., Барановская Н. В., Игнатова Т. А., Судыко А. Ф., Сандимирова Г. П., Пахомова Н. Н. Химический элементный состав органов и тканей человека и его экологическое значение // Геохимия. 2011. № 7. С. 779—784.
18. Севостьянова О. А. Питьевая вода как фактор окружающей среды, способствующий формированию мочекаменной болезни // Современные техника и технологии: Труды X Юбилейной международной научно-практической конференции. Томск: Изд-во ТПУ, 2004. Т. 2. С. 215—217.
19. Севостьянова О. А., Полиенко А. К. Минеральный состав уrolитов // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. № 2. С. 62—64.
20. Севостьянова О. А., Полиенко А. К. Структурные особенности ритмической зональности уrolитов // Записки РМО. 2010. Ч. 139. № 5. С. 93—100.
21. Тиктинский О. Л., Александров В. П. Мочекаменная болезнь. СПб.; М.: Питер, 2000. С. 27—30.
22. Шумакова Г. Е. Влияние запаса почвенной влаги на миграционные способности водорастворимых соединений металлов в почве и агропродукции под влиянием загрязнений автотранспортной магистрали // Известия Нижневолжского агроуниверситетского комплекса. 2014. № 4 (36). С. 84—94.



23. Baumann J. M., Affolter B., Caprez U., Henze U., Lauper D., Maier F. Hydroxyapatite induction and secondary aggregation of calcium oxalate, two important processes in calcium stone formation // Urol. Res. 2001. T. 29. P. 417–421.

24. Bayraktar D., Tas A. C. Formation of hydroxyapatite precursors at 37°C in urea and enzyme urease- containing body fluids // J. of materials science letters. 2001. V. 20. P. 401–403.

25. Bouropoulos C., Vagenas N., Klepetsanis P., Stavropoulos N., Bouropoulos N. Growth of calcium oxalate monohydrate on uric acid crystals at sustained supersaturation // Cryst. res. technol. 2004. V. 39. P. 699–704.

26. Christoffersen J., Christoffersen M. R., Kibalczyk W., Andersen F. A. A contribution to, the understanding of the formation of calcium phosphates // Crystal Growth. 1989. № 94. P. 767–777.

27. Finlayson B. Pathologic mineralization, nucleation, growth and retention // In.: Biological mineralization and demineralization. Berlin, N.J.: Springer Veriag, 1982. P. 271–285.

28. Mandel N. Seminars in Nephrology, 16, 5 (1996) 364.

29. Ord W. M. Hospital morbidity. Canadian diagnostic list 1972. Catalogue 82, Statistics Canada. Ottawa: Information Canada, 1975. 57 p.

30. Vahlensieck E. W., Bach D., Hesse A. Circadian rhythm of lithogenic substances in the urine // Urol. Res. 1982. V. 10. №. 4. P. 195–204.

References

1. Borodudin V. B., Glybochko P. V., Dudakova Yu. S. *Gipoteza biokhimicheskikh mekhanizmov obrazovaniya pochechnykh kamnei* (Hypothesis of biochemical mechanisms of kidney stones). Urologiya, 2009, No. 3, pp. 77–81.

2. Vinogradov, A. P. *Srednie sodержaniya himicheskikh elementov v glavnykh tipakh izverzhennykh gornyykh porod zemnoi kory* (Average composition of chemical elements in main types of igneous rocks of earth crust). Geokhimiya, 1962, No. 7, pp. 555–571.

3. Katkova V. I. *Mochevye kamni: mineralogiya i genesis* (Urinary stones: mineralogy and genesis). Syktyvkar: Publ. Komi SC RAS, 1996, 86 pp.

4. Karbonaty. *Mineralogiya i himiya* (Mineralogy and chemistry). Moscow: Mir, 1987, 494 pp.

5. Kovalskii V. V., Andrianova G. A. *Mikroelementy v pochvah SSSR* (Microelements in soils of USSR). Moscow: Nauka, 1970, 180 pp.

6. Korago A. A. *Vvedenie v biomineralogiyu* (Introduction to biomineralogy). St. Petersburg: Nedra, 1992, 279 pp.

7. *Mochekamennaya bolezn. Evropeiskaya assotsiatsiya urologov* (Urolithiasis) 2011 http://uroweb.org/wp-content/uploads/14_Urolithiasis.pdf.

8. Nigmatullina E. N., Sokol E. V., Chiglintsev A. Yu., Lukyanov Ya. L. *Glavnye mineralnye tipy pochechnykh kamnei* (Main mineral types of kidney stones). Himiya v interesakh ustoychivogo razvitiya, 2004, No. 12, pp. 61–81.

9. Nikanorov A. M., Horuzhaya T. A., Minina L. I., Mironova T. V. *Vliyanie megapolisa na kachestvo vody bolshoi reki (na primere g. Rostov-na-Donu)* (Influence of megapolis on river quality (Rostov-na-Donu)). Vestnik yuzhnogo nauchnogo tsentra RAN, 2009, Vol. 5, No. 4, pp. 62–70.

10. Perelman A. I. *Geokhimiya* (Geochemistry). Moscow: Vysshaya shkola, 1979, 430 pp.

11. Polienko A. K., Sevostyanova O. A. *Genezis urolitov* (Urolith genesis). Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo universiteta, 2003, Vol. 306, No. 4, pp. 50–55.

12. Polienko A. K., Sevostyanova O. A., Makeev V. A. *Epidemiologiya mochekamennoi bolezni v mire* (Epidemiology of urolithiasis in the world). Urologiya, 2005, No. 5, pp. 68–71.

13. Polienko A.K., Sevostyanova O.A., Moseev V.A. *Vliyanie nekotorykh prichin na rasprostraneniye mochekamennoi bolezni v mire* (Influence of some reasons on development of urolithiasis in the world). Urologiya, No. 1, 2006, pp. 218–222.

14. Polienko A. K., Sevostyanova O. A., Orlov A. A. *Simbioz zhivogo i kosnogo veschestva v urolitakh* (Symbiosis of living and bone substance in uroliths). Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo universiteta, 2010, Vol. 317, No. 1, pp. 10–15.

15. Polienko A. K., Shubin G. V., Ermolaev V. A. *Ontogeniya urolitov* (Ontogeny of uroliths). Tomsk: Press-integral, 1997, 128 pp.

16. Polos'mak N. V., Trunova V. A. *Smertelnoe naslazhdenie. SI obnaruzhivaet ubiitsu* (Death delight. SI detects killer). Nauka iz pervykh ruk, 2006, No. 1, pp. 38–49.

17. Rihvanov L. P., Baranovskaya N. V., Ignatova T. A., Sudyko A. F., Sandimirova G. P., Pahomova N. N. *Himicheskii elementnyi sostav organov i tkanei cheloveka i ego ekologicheskoe znachenie* (Chemical elements of organs and tissues of human and its ecological value). Geokhimiya, 2011, No. 7, pp. 779–784.

18. Sevostyanova O. A. *Pitevaya voda kak faktor okruzhayushchei sredy, sposobstvuyushchii formirovaniyu mochekamennoi bolezni* (Drinking water and factor of environment forming urolithiasis). Sovremennye tekhnika i tekhnologii: Proceedings. Vol. 2, Tomsk: TPU, 2004, pp. 215–217.

19. Sevostyanova O. A., Polienko A. K. *Mineralnyi sostav urolitov* (Mineral compositions of uroliths). Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo universiteta, 2004, Vol. 307, No. 2, pp. 62–64.

20. Sevostyanova O. A., Polienko A. K. *Strukturnye osobennosti ritmicheskoi zonal'nosti urolitov* (Structural features of rhythmic zoning of uroliths). Zapiski RMO, 2010, Ch. 139, No. 5, pp. 93–100.

21. Tiktinskii O. L., Aleksandrov V. P. *Mochekamennaya bolezn* (Urolithiasis). St. Petersburg, Moscow: Piter, 2000, pp. 27–30.

22. Shumakova G. E. *Vliyanie zapasa pochvennoi vlagi na migratsionnye sposobnosti vodorastvorimyykh soedineniiy metallov v pochve i agroproduktii pod vliyaniem zagryaznenii avtotransportnoi magistrali* (Influence of reserves of soil water on migration capabilities of water soluble metal compounds in soil and agroproductions under pollution by automobile road). Izvestiya nizhnovolzhskogo agrouniversitetskogo kompleksa, 2014, 4 (36), pp. 84–94.

23. Baumann J. M., Affolter V., Caprez U., Henze U., Lauper D., Maier F. Hydroxyapatite induction and secondary aggregation of calcium oxalate, two important processes in calcium stone formation. Urol. Res., 2001, Vol. 29, pp. 417–421.

24. Bayraktar D., Tas A. C. Formation of hydroxyapatite precursors at 37°C in urea and enzyme urease- containing body fluids. J. of materials science letters, 2001, Vol. 20, pp. 401–403.

25. Bouropoulos C., Vagenas N., Klepetsanis P., Stavropoulos N., Bouropoulos N. Growth of calcium oxalate monohydrate on uric acid crystals at sustained supersaturation. Cryst. res. technol., 2004, Vol. 39, pp. 699–704.

26. Christoffersen J., Christoffersen M. R., Kibalczyk W., Andersen F. A. A contribution to, the understanding of the formation of calcium phosphates. Crystal Growth, 1989, No. 94, pp. 767–777.

27. Finlayson B. Pathologic mineralization, nucleation, growth and retention. In.: Biological mineralization and demineralization. Berlin, N.J.: Springer Veriag, 1982, pp. 271–285.

28. Mandel N. Seminars in Nephrology, 16, 5 (1996) 364.

29. Ord W. M. Hospital morbidity. Canadian diagnostic list 1972. Catalogue 82, Statistics Canada. Ottawa: Information Canada, 1975. 57 p.

30. Vahlensieck E. W., Bach D., Hesse A. Circadian rhythm of lithogenic substances in the urine, Urol. Res., 1982. Vol. 10, No. 4, pp. 195–204.