

УДК 549.6.04

ЗАМІЩЕННЯ УЕДЕЛІТУ ЮВЕЛІТОМ І АПАТИТОМ

Ф. Зузук

*Волинський державний університет імені Лесі Українки
43009 м. Луцьк, просп. Волі, 13*

Заміщення уеделіту ювелітом і апатитом відбувається в організмі людини. Утворюються пластинчасті, рідше табличчасті та лускоподібні зерна ювеліту, тоді як голчастих індивідів та їхніх агрегатів немає. Заміщення апатитом, ймовірно, відбувається за активної участі мікроорганізмів.

Ключові слова: біомінералогія, уеделіт, ювеліт, апатит, заміщення, внутрішня порожнина

Уеделіт – нестійкий мінерал як у природі, так і в умовах експерименту. Є відомості про його трансформацію в ювеліт під час експериментів, тоді як у сечових конкрементах виявлено заміщення двоводного оксалату ювелітом і апатитом.

Трансформація уеделіту в ювеліт. Перехід уеделіту в ювеліт як за умов експерименту, так і в природних об'єктах відбувається без формування в кристаликах внутрішньої порожнини, хоча в біолітах трапляються окремі заміщені індивіди з внутрішніми порожнинами.

Заміщення уеделіту ювелітом без утворення внутрішніх порожнин. В умовах експерименту вивчали фазові переходи уеделіту в ювеліт при температурі 100 і 110°C, у киплячій воді, а також за умов кімнатної температури під час висушування двоводного оксалату на повітрі протягом шести місяців [1, 2]. Згідно [1], під час нагрівання уеделіту впродовж однієї, двох та трьох годин при температурі 100°C він трансформується у суміш моногідрату й дигідрату. Аж після 4-х годин нагрівання можна зафіксувати одну фазу моногідрату. Це підтверджують рентгеноструктурні дослідження. Наприклад, інтенсивна лінія 2,77 Å (411) після однієї години нагрівання препарату залишається майже незмінною. Після 2-х годин нагрівання рефлекс зміщується від 2,76 до 2,82 Å, а після трьох більшість ліній двоводного оксалату зникає, одночасно з'являються рефлекси моногідрату, тобто існують дві фази.

Довготривале нагрівання мінералу при температурі 110°C супроводжується його заміщенням дрібними кристаликами ювеліту, які можна фіксувати під поляризаційним мікроскопом завдяки появі високого двозаломлення.

Витримування дигідрату оксалату кальцію у воді при температурі кипіння, а також на повітрі при температурі 110°C сприяє орієнтованому росту кристаликів ювеліту вздовж ребер тетрагональної біпіраміди, особливо тих, що утворюють прямокутник. При цьому зовнішня форма уеделіту зберігається. Зауважимо, що у разі знаходження у воді при температурі кипіння на поверхні кристалів уеделіту формуються призматичні індивіди ювеліту та його серцеподібні двійники [2].

Крім того, порівнювали [1] параметри структурної комірки вихідного уделіту та просушеного протягом шести місяців на повітрі при кімнатній температурі.

Вихідні кристали:

$$a_0 = 12,302 \pm 0,007 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 7,381 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

Після висушування при кімнатній температурі протягом 6-ти місяців:

$$a_0 = 12,34 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 7,45 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

Отже, зменшується лише параметр c_0 , що зумовлено, ймовірно, зменшенням частки кристалізаційної води з 2,5 до приблизно 2-х молекул.

Про можливість фазового переходу уделіту в ювеліт у сечовому камінні зазначено в працях [3, 4], а також [5], в якій, однак, не називають мінералів. Зараз існує думка, що в сечовому камінні це всеохоплюючий процес, під час якого від індивідів уделіту залишається лише кристалографічна форма, тоді як “зміст” є ювелітовим [6–9]. Такий перехід називають [10] псевдоморфним перетворенням, а в праці [11] підкреслено, що це явище японський дослідник Торігоє іменує ювелітизацією (Whewelitizierung) уделіту.

В уделітовому камінні, яке ми досліджували, заміщення є практично всеохоплюючим, особливо у разі наявності в біолітах хоча б незначної кількості глобулярного апатиту або апатиту разом із біогенним ювелітом. За їхньої відсутності або за умови дуже незначного вмісту ювелітизація обмежена. Зауважимо, що заміщення не призводить до видимих морфологічних змін первинних кристаликів уделіту.

Часткову або повну ювелітизацію кристалів уделіту в камінні фіксують, насамперед, за пластинчастими або лускоподібними зернами одноводного оксалату. Зерна ювеліту під час заміщення уделіту зазвичай не мають чіткої орієнтації, хоча ми зафіксували орієнтування пластинчастих індивідів одноводного оксалату під певним кутом до ребер тетрагональної біпіраміди (рис. 1). При цьому треба мати на увазі, що в конкрементах, які ми досліджували, ювеліт у первинному уделіті трапляється у вигляді твердих включень різних морфологічних типів – таблитчастих кристаликів, мікросферолітів, мікросфероїдолітів та зірчастих зростань ромбоподібних (пелюсткоподібних) кристаликів (рис. 1, 2). Вторинний ювеліт, порівняно з первинним (тобто твердими включеннями), має “нижчий рельєф” у загальній структурі заміщеного індивіда уделіту (рис. 3).

Багато дослідників [10, 12 та ін.] трактують поодинокі зерна твердих включень ювеліту в уделіті як окремий випадок заміщення. Вони вважають, що одиничні зерна ювеліту формуються за рахунок рекристалізації первинних дрібніших кристаликів (кристалітів) цього ж мінералу. За нашими спостереженнями, таке трактування не відповідає дійсності, оскільки тверді включення ювеліту в межах одного кристалика уделіту можуть бути морфологічно різними, але завжди мають чітко окреслену форму, що свідчить про їхній вільний ріст.

Г. Шуберт і К. Бік [12] також звертають увагу на правильну форму таких утворень, проте вважають їх вторинними. Ці дослідники припускають можливість появи одиничних центрів заміщення, які слугують основою для всеохоплюючого процесу трансформації. Це реально у разі поступового прогресуючого заміщення кристаликів уделіту пластинчастим ювелітом [6].

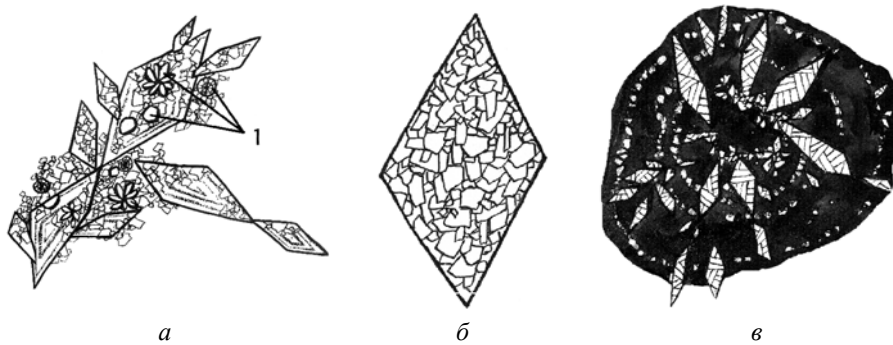


Рис. 1. Часткове (а) та повне (б) заміщення кристалів уделіту пластинчастими та лускоподібними зернами ювеліту без орієнтації або з орієнтацією під певним кутом до ребер тетрагональної біпіраміди (в): 1 – тверді включення ювеліту.

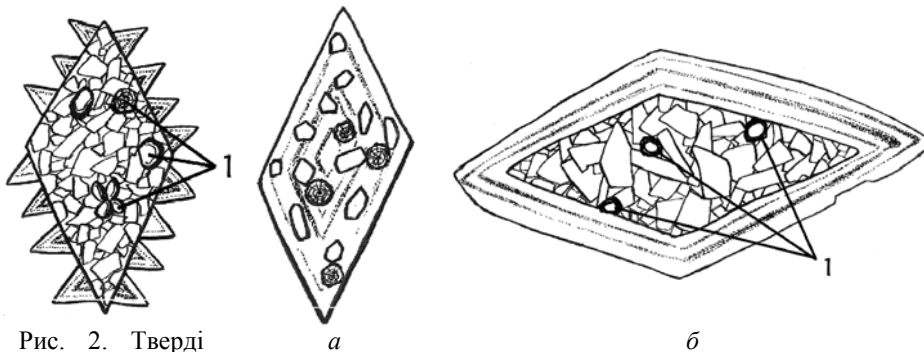


Рис. 2. Тверді включення ювеліту в кристалику уделіту

Рис. 3. Заміщені кристали уделіту з наступним наростанням на них індивідів (а) або зон (б) двоводного оксалату, які не зазнали трансформації: 1 – тверді включення ювеліту.

У конкрементах здебільшого фіксують суцільну ювелітизацію [12], що підтверджується нашими спостереженнями. Г. Шуберт і К. Бік стверджують також [12], що в разі повного заміщення уделіту ювелітом зерна ювеліту не мають чіткого ідіоморфізму (з нашого погляду, це вірно). У праці [10] Г. Шуберт і Г. Брайен дуже ускладнюють процес трансформації, оскільки вважають, що відбувається часткове розчинення уделіту з наступним утворенням кристалітів ювеліту та подальшою їхньою рекристалізацією. Вочевидь, це не так, оскільки докорінно змінювалась би морфологія первинних кристалів уделіту, чого ми насправді не бачимо не тільки в уделітових каменях, а й у всіх інших біолітах, де уделіт є як конкрементотвірним, так і супровідним мінералом.

У камінні, ймовірно, відбувається повільний процес твердого фазового переходу уделіту в ювеліт [7, 13]. Таке перетворення, безсумнівно, починається в організмі людини. Ілюстрацією є зображення на рис. 3: ювелітизований кристал уделіту слугує основою для автоепітаксійного зародження на ньому другої генерації не заміщених ювелітом індивідів двоводного оксалату, форма яких нагадує наконечники стріл. Окрім того, ми виявили кристали уделіту, в яких ювелітизація охопила

тільки внутрішню їхню частину, тоді як сформований на наступному етапі мінерал не зазнав трансформації.

Ювелітизація деяких індивідів здійснювалась у два етапи, причому в камінні, яке ми досліджували, вдалося виявити такі два випадки. У першому заміщення відбувалося без будь-якої орієнтації таблитчастих зерен ювеліту, а згодом видовжені таблитчасті зерна одноводного оксалату зорієнтувалися або вздовж периметра індивідів, або перпендикулярно до нього (рис. 4). Очевидно, трансформація відбувалася з розривом у часі, тобто на заміщеному кристалі доростили нові зони уделіту, які пізніше зазнавали ювелітизації. У другому випадку трансформація здійснювалася витягнутими пластинчастими зернами одноводного оксалату, зорієтованими майже перпендикулярно до граней біпіраміди, тоді як у центрі кристала наявні незначні скупчення пластинчастих ізометричних зерен ювеліту (рис. 5). Можна припустити, що в цьому випадку заміщення також відбувалось у два етапи.

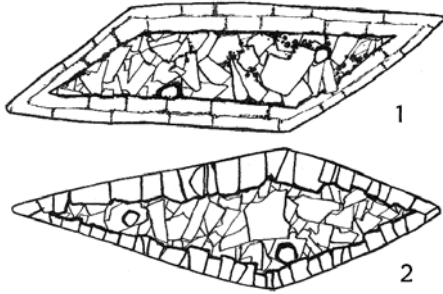


Рис. 4. Ювелітизовані кристали уделіту, в яких на другому етапі заміщення таблитчасті індивіди зорієнтувалися або вздовж периметра (1), або перпендикулярно до нього (2).

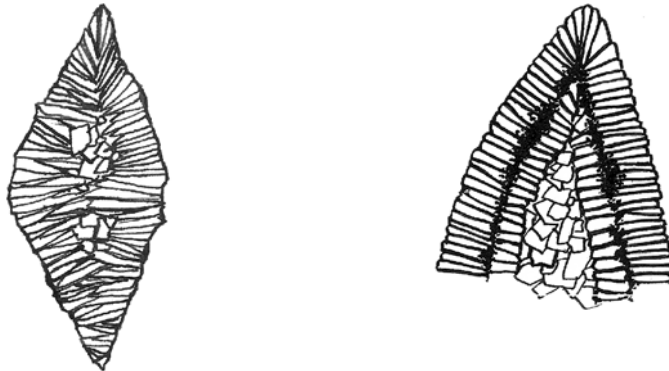


Рис. 5. Заміщення кристала уделіту довгими пластинчастими зернами ювеліту, зорієтованими майже перпендикулярно до граней тетрагональної біпіраміди

Рис. 6. Три стадії заміщення кристала уделіту ювелітом

Досить часто трапляються кристалики уделіту, в яких ювелітизація є складним процесом. Як видно з рис. 6, перше заміщення фіксують неорієнтовані пластинчасті зерна ювеліту; потім на слабо деформованій поверхні колишнього кристалика уделіту утворилася нова його зона, яка через певний проміжок часу трансформу-

валась у видовжені пластинчасті зерна одноводного оксалату, зорієнтовані перпендикулярно до межі первинного кристала. І, нарешті, другий етап повторюється ще раз, тобто заміщення відбувалося три рази з перервою в часі.

У досліджуваному камінні серед індивідів уделіту зафіксовано випадки, коли трансформовані кристалики перекриваються перемежуванням мікрошарів склоподібного апатиту й паралельно-тичкуватих агрегатів ювеліту або перешаруванням заміщеного уделіту з мікрошарами склоподібного апатиту.

У першому випадку ми виявили двоетапне заміщення кристаликів уделіту – спочатку великими таблитчастими зернами ювеліту з перегрупуванням дрібнокрупчастої чорної органічної речовини (наявна в інтерстиціях між ними), а потім сформована на заміщеному кристалі зона уделіту трансформується дрібнолускуватим ювелітом. Надалі заміщений кристал слугував основою для розвитку мікрошарів жовтувато-коричневого апатиту та паралельно-тичкуватих утворень ювеліту (рис. 7).

У другому випадку процес відбувався інакше (рис. 8). На заміщеному індивіді уделіту спочатку відкладався мікропрошарок зеленкувато-жовтого апатиту, а потім формувалася уделіт, причому з одного боку розвивається одна зона, а з протилежного наявне перешарування двоводного оксалату із зеленкувато-жовтим апатитом. Мікрозони уделіту також заміщуються ювелітом. Очевидно, після заміщення кристал з одного боку знову вкривається мікропрошарком апатиту. На останньому етапі не тільки кристалізуються голчасті агрегати ювеліту, а й відбувається седиментація його зерен та сфероїдолітів із клиноподібних індивідів, тоді як на невеликій частині протилежної грані кристалізуються типові сфероїдоліти (див. рис. 8).

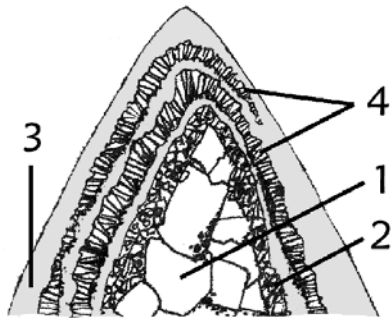


Рис. 7. Двоетапне заміщення уделіту таблитчастим (1), а пізніше – дрібнолускуватим (2) ювелітом із наступним нашаруванням жовтувато-коричневого апатиту (3) й паралельно-тичкуватого агрегату одноводного оксалату (4)

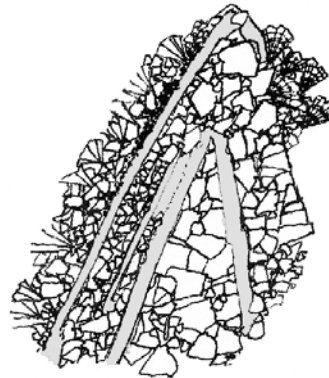


Рис. 8. Заміщений ювелітом кристалик уделіту, сформований протягом декількох етапів

Заміщення кристаликів уделіту з утворенням внутрішньої порожнини. Серед досліджених конкрементів трапилися кристалики уделіту з внутрішніми порожнинами. Наприклад, в одному випадку новоутворені зерна ювеліту мають витягнуту, конусоподібну форму і зорієнтовані перпендикулярно до граней тетрагональної

біпіраміди (рис. 9). Таке заміщення добре видно під бінокляром і мікроскопом. Подібне явище згадують у праці [8]. Ювелітизація може здійснюватися також видовженими пластинчастими зернами, спрямованими перпендикулярно до граней тетрагональної біпіраміди (рис. 10). Зауважимо, що наступна генерація уделіту не заміщена ювелітом, тобто трансформація відбувалася в організмі людини. Внутрішня порожнина може утворитись і в разі заміщення дрібнолускуватим ювелітом, причому на таких зернах інколи наявні мікрочари сфероїдолітів ювеліту, в яких чітко помітне явище геометричного відбору (рис. 11).



Рис. 9. Заміщення індивіда уделіту одноводним оксалатом із утворенням внутрішньої порожнини. Конусоподібні зерна ювеліту зорієнтовані перпендикулярно до граней тетрагональної біпіраміди



Рис. 10. Кристал уделіту, заміщений пластинчастими зернами ювеліту з утворенням внутрішньої порожнини: 1 – кристалик уделіту другої генерації.



Рис. 11. Заміщення кристалика уделіту дрібнопластинчастим ювелітом із утворенням внутрішньої порожнини: 1 – зовнішній сфероїдолітовий мікрочар одноводного оксалату.

У трансформованих кристаликах уделіту без внутрішньої порожнини або з нею майже не зберігається первинна зональність, хоча інколи її можна зафіксувати. Про збереження зональності уделіту під час ювелітизації згадують у праці [10].

У камінні, яке ми досліджували, уделіт насамперед заміщується у внутрішній їхній частині, тоді як у зовнішній трансформації може не бути. На це у своїх працях звертає увагу багато дослідників [6, 14, 15 та ін.]. Проте зафіксовано і протилежний випадок, коли трансформацію помітно тільки у зовнішній оболонці конкрементів, тоді як у внутрішній її немає. Таке явище описали Е. Шабо з колегами [15].

Заміщення уделіту апатитом ми виявили лише в одному камені уделіт-апатитового складу. Заміщені індивіди спостерігаються в разі, якщо апатит виповнює тільки внутрішню частину або коли вони до трансформації були вкриті склоподібним апатитом. Уделітові кристалики найчастіше повністю, а подекуди лише в центрі виповнюються дрібноглобулярним апатитом разом із дуже дрібноглобулярною його відміною (рис. 12). Заміщення супроводжується чорною органічною речовиною, великокрапчастою, а також ниткоподібною, яка утворює дендритоподібні агрегати. Окремі дрібні кристалики двоводного оксалату можуть заміщувати-

ся чорною великокрапчастою органічною речовиною разом із незначною кількістю дуже дрібноглобулярного апатиту (рис. 13).

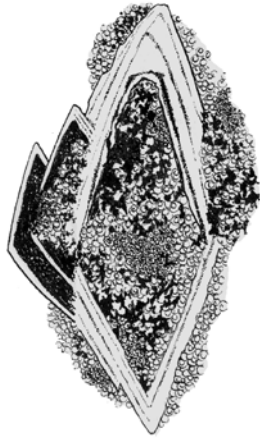


Рис. 12. Великий кристал та малі індивіди уделіту, заміщені дрібноглобулярним апатитом разом із чорною великокрапчастою та ниткоподібною органічною речовиною

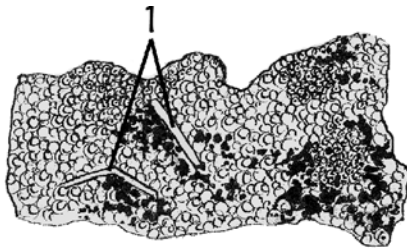


Рис. 13. Кристалик уделіту, заміщений чорною великокрапчастою органічною речовиною разом із дуже дрібноглобулярним апатитом:

1 – склоподібний апатит.

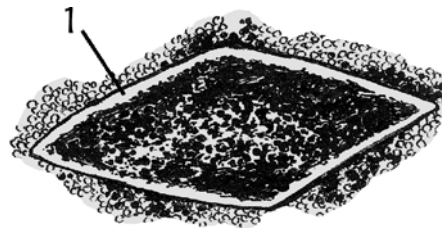


Рис. 14. Дрібноглобулярний апатит разом із великокрапчастою органічною з реліктами (смужками) склоподібного апатиту (1), який укривав вихідні зерна уделіту, повністю заміщені глобулярним фосфатом

Якщо грані індивідів двоводного оксалату були вкриті склоподібним апатитом лише частково, то під час заміщення глобулярним апатитом у загальній структурі біоліту видно лише його смужки. Часто їхня форма нагадує ромбоподібну половину кристалика двоводного оксалату (рис. 14).

Можна припустити, що заміщення кристалів уделіту апатитом відбувалося в два етапи: спочатку – ювелітом, а згодом ювеліт заміщувався глобулярним апатитом. Це підтверджується тим, що в деяких кристаликах одноводного оксалату, який замістив уделіт, між зернами наявний глобулярний апатит, що роз'їдає їх (рис. 15). На користь такого припущення свідчить і той факт, що в заміщених апатитом кристалах уделіту немає ювелітових зерен у вигляді твердих включень, хоча їх чітко фіксують в індивідах, заміщених одноводним оксалатом (див. вище).

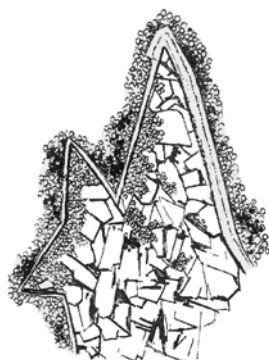


Рис. 15. Кристал уделіту, заміщений ювелітом і глобулярним апатитом. Апатит “роз’їдає” зерна одноводного оксалату.

Проведені дослідження дають підстави стверджувати, що заміщення уделіту ювелітом, а також апатитом відбувається в організмі людини. Ювелітизація виявляється у вигляді пластинчастих, рідше таблитчастих і лускоподібних зерен, тоді як голчастих індивідів та їхніх агрегатів немає. Заміщення апатитом відбувається, вочевидь, за активної участі мікроорганізмів.

1. *Honegger R.* Das Polyhydrat des Kalzium-Oxalates // Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich. 1952. H. 1. S. 1–44.
2. *Philipsborn H.* Über Calciumoxalat // Fortschr. Mineral. 1950/1951. Bd 29/30. S. 393.
3. *Prien E. L., Frondel C.* Studies in urolithiasis. 1. The composition of urinary calculi // J. Urol. 1947. Vol. 57. P. 949–994.
4. *Prien E. L.* Studies in urolithiasis. II. Relationships between pathogenesis, structure and composition of calculi // J. Urol. 1949. Vol. 61. N 5. P. 821–837.
5. *Гребенищikov Г. С.* Мочекаменная болезнь (этиология и патогенез): Автореф. дис. ... д-ра мед. наук. Л., 1951.
6. *Зузук Ф. В., Мамчур Ф. І.* Про оксалати в сечових каменях // Матеріали конф. “Біомінералогія і медична екологія” та наукових досліджень лабораторії біомінералогії, медикоекологічного та шкільного картографування (Волинський університет). Луцьк, 1995. С. 61–65.
7. *Cifuentes D. L., Hidalgo A., Bellanato J., Santos M.* Polarisation microscopy and infrared spectroscopy of thin sections of calculi // Urinary Calculi: Recent Advances in Aetiology, Stone Structure and Treatment: Proc. of the Intern. Symp. on Renal Stone Res., Madrid, Sept. 1972 / Ed. L. Cifuentes Delatte et al. Basel: S. Karger, 1973. P. 220–230.
8. *Murphy B. T., Pyrah L. N.* The composition structure and mechanisms of the formation of urinary calculi // J. Urol. 1962. Vol. 34. P. 129–159.
9. *Szabó-Földvari E.* Polarisationsmikroskopische Untersuchungen zur Morphologie und submikroskopischen Struktur von Harnsteinen // Jenaer Harnsteinsymposium (6), 14–15 Sept. 1979 / Leit. H.-J. Schneider, C. Bothor. Jena: Friedrich-Schiller- Univ., 1980. S. 38–40.

10. *Schubert G., Brien G.* Untersuchungen zur Umwandlung von Weddellit zu Whewellit in Harnstein // Pathogenese und Klinik der Harnsteine VI: Symp. in Bonn, 13–15 Apr. 1978 / Hrsg. von W. Vanlensieck, G. Gasset. Darmshadt: Dr. Dietrich Steinkopff Verl., 1978. S. 124–132.
11. *Cifuentes D. L.* Strukturanalyse von Harnstein und die Kristallisation von Harninhaltsstoffen // Jenaer Harnsteinsymposium (5), 16–17 Sept. 1977 / Leit. E. Hienzsch, H.-J. Schneider. Jena: Friedrich-Schiller-Univ., 1978. S. 65–70.
12. *Schubert G., Bick C.* Kristallographische Untersuchungen zur Strukturellen Relation von Whewellit und Weddellit in Harnsteinen // Jenaer Harnstein-symposium (5), 16–17 Sept. 1977 / Leit. E. Hienzsch, H.-J. Schneider. Jena: Friedrich-Schiller-Univ., 1978. S. 105–107.
13. *Gebhardt M.* Über Biokristallisation und Epitaxie // J. Crystal Growth. 1973. Vol. 20. N 1. P. 6–12.
14. *Колпаков И. С., Гликин Н. В.* Морфология и генез мочевых камней по данным поляризационно-оптического исследования оксалатов кальция // Урология и нефрология. 1965. № 2. С. 3–13.
15. *Szabó E., Berg W., Hesse A., Schneider H.-J.* Experimentelle und kristallographische Betrachtungen zur Kalzium-Oxalatsteingenes // Act. Urol. 1976. Vol. 7. N 6. S. 325–330.

THE REPLACEMENT OF WEDDELLITE WITH WHEWELLITE AND APATITE

F. Zouzouk

*Lesya Ukrainka State University of Louts'k
Voli av. 13, UA – 43009 Louts'k, Ukraine*

The replacement of weddellite with whewellite and apatite takes place in the human organism. Whewellitization is accomplished by lamellate, seldom by table-like and scaly grain, whereas needle-shaped individuals and their aggregates don't present themselves. The replacement with apatite evidently takes place with the help of microorganisms.

Key words: biomineralogy, weddellite, whewellite, apatite, replacement, internal cavity

Стаття надійшла до редколегії 21.02.2000