

ОТЗЫВ
Об автореферате кандидатской диссертации А. Р. Изатулиной
«КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИС И КРИСТАЛЛОХИМИЯ ОКСАЛАТОВ КАЛЬЦИЯ
ПОЧЕЧНЫХ КАМНЕЙ ЧЕЛОВЕКА»
(25.00.05 – минералогия, кристаллография)

Защищаемое положение № 1

Осцилляционная зональность уэвеллитовых камней по органическому веществу фрактальна, характеризуясь хаотической и периодической составляющими. Ее возникновение обусловлено колебаниями состава физиологического раствора на поверхности растущего агрегата, вызванными внешними факторами, а также автоколебательным характером кристаллизации.

Автор обсуждает результат фрактального анализа микрозональности камней как упорядоченно-хаотического чередования тонких темных зон, обогащенных ОВ, и значительно более толстых светлых зон, сложенных биоминералами. В результате анализа автор как бы разложил композицию на «осцилляционную» — хаотическую и волнообразную упорядочено-периодичную компоненты (рис. 1). Сделан вывод о том, что светлые и более толстые зоны соответствуют («предположительно»?) периодам быстрого роста «сферолита», а темные тонкие зоны – периодам очень медленного роста. Все это объясняется периодическими и очень сильными колебаниями состава «физиологической жидкости». На периоды умеренного ее обогащения аминокислотами и приходится образование толстых биоминеральных зон, а при критичном увеличении концентрации аминокислот происходит ингибирование кристаллизации с практически остановкой роста камня. После осаждения избыточного ОВ на фронте кристаллизации рост камня возобновляется.

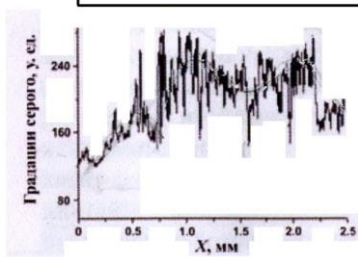
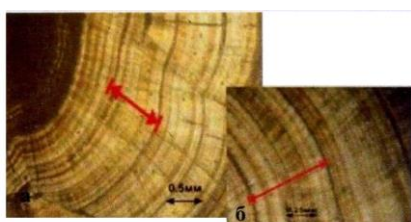


Рис. 1. Пояснения к вопросу сопряженности хаотической и периодичной компонентам микрозональности внутриутробных камней

Результат наблюдений и объяснения автора кажутся достоверными и логичными. Но при этом возникает впечатление избыточной схоластики и вообще примитивности обсуждаемой модели «осцилляционной зональности по органическому веществу». В действительности все, что сообщает автор, в принципе было известно и до нее: и о прерывистости процесса роста камней, и об обусловленности этой прерывистости остановками кристаллизации вследствие обвального осаждения ОВ на поверхность растущего камня, и о роли в таком сюжете аминокислот. Фрактальные трактовки к этому практически ничего не добавляют. Было бы гораздо важнее изучить, во-первых, онтогению светлых биоминеральных зон, а во вторых, непосредственно ОВ, которое нетрудно выделить из камня (рис. 2). Хотя последнее, может быть и не совсем комплементируется с темой рассматриваемой диссертационной работы.

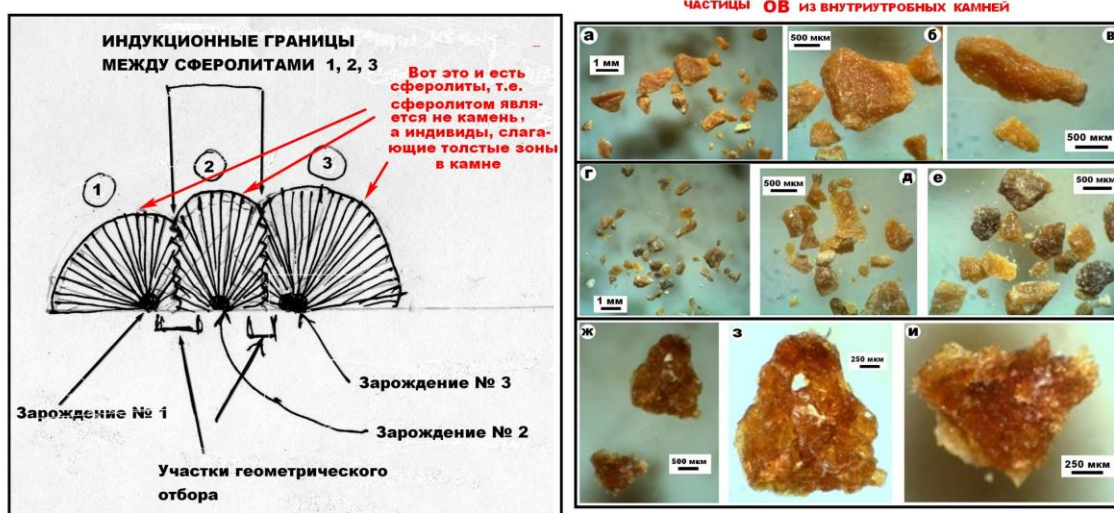


Рис. 2. Пояснения к вопросу о возможностях исследований внутриутробных камней.

Защищаемое положение № 2

Оксалаты кальция почечных камней человека характеризуются переменным количеством воды, что отражает нестационарные условия их образования. По мере увеличения содержания «цеолитной» воды в структуре уэделлита растет число октаэдрических группировок молекул воды, что приводит к увеличению размеров полиэдров кальция и соответственно параметра a_0 .

Это наиболее сложная и квалифицированная часть диссертационной работы. Здесь вообще все важно и интересно. Наиболее любопытным для нас является кристаллохимическая детализация роли химически слабо связанной с каркасом избыточной молекулярной воды OW3 («цеолитной»). Похоже, что на этом направлении минералогов могут ожидать большие сюрпризы. Поистине замечательный результат.

Защищаемое положение № 3

Образование уэвеллита в экспериментах происходило при концентрации C_2O_4 -ионов, соответствующей оксалатурии. В этих условиях происходила кристаллизация метастабильного уэвеллита и уэделлита с различным содержанием воды. Катализаторами этого процесса выступали ионы Mg^{2+} , Na^+ , CO_3^{2-} , аминокислотные соединения, бактерии и вирусы.

Автором проведены эксперименты в широком диапазоне варьирования химического состава и pH фазообразующих растворов. Получены материалы с изменением пропорции уэвеллит (моноводный по стехиометрии)/уэделлит (двухводный) от 5/1 до 3/1 и содержания сверхстехиометричной («цеолитной») воды от 0.21 до 0.34, что примерно соответствует аналогичным характеристикам изученных природных камней. Установлено также, что образованию уэделлита способствует примесь в растворах ионов Mg^{2+} и CO_3^{2-} плюс ОВ-ингибиторов, бактерий и вирусов, в присутствии которых структура уэделлита становится менее рыхлой. Сделан вывод, что фактором неоднородности оксалатной биоминерализации является именно неустойчивость состава физиологического раствора. Самым интересным и перспективным в экспериментах диссертантки кажется обнаруживающийся потенциал для осуществления модельно-тестовых опытов, в ходе которых можно повторять результат, наблюдаемый в природном объекте, получая при этом конкретные данные о параметрах кристаллизации.

Защищаемое положение № 4

Агрегация кристаллов уэвеллита, приводящая к внутриутробному камнеобразованию, происходит по механизму захвата мелких частиц крупными, следуя

автокаталитической кинетике и усиливаясь с ростом пересыщения физиологического раствора. Аминокислоты при этом выступают фактором адсорбционного торможения роста кристаллов и снижения темпа их агрегации.

Диссертантка скрупулезно и кропотливо проанализировала гранулометрические тренды в полученных материалах и пришла к нескольким важным выводам. Во-первых, она установила, что факторы по-разному влияют на нуклеацию индивидов. Например, бактерии и алифатические и имино аминокислоты ускоряют зародышеобразование, а кислые аминокислоты, напротив, замедляют этот процесс. Во-вторых, все использованные в опытах аминокислоты тормозили рост кристаллов (снижали их средний размер почти в два раза). В-третьих, анализ выявил отчетливую гранулометрическую гетерогенность биоминеральной массы, обусловленную тем, что в условиях диагенетического дозревания (а не в ходе осаждения, как у автора) размер индивидов статистически может многократно увеличиваться. При этом интенсивность и масштаб увеличения индивидов прямо коррелируются со степенью пересыщения растворов. Со всем этим можно согласиться. А вот теоретическое объяснение причины гранулометрической гетерогенизации оксалатов следует признать крайне неудачным и даже нелепым. Просто удивительно, как ученица Ю. О. Пунина могла додуматься до использования «модели А. Ф. Павлова», в рамках которой статистическое увеличение размеров индивидов объясняется «агрегацией» вследствие «сталкивания» и «срачивания» первоначальных индивидов через «зародышностики» в интерстициях. В действительности, выявленный диссертанткой эффект известен с давних пор как переконденсация или освальдовское созревание, или освальдовская перекристаллизация. В этой версии статистическое укрупнение индивидов обусловлено тем, что в соответствующих условиях относительно крупные индивиды растут за счет вещества относительно мелких индивидов, которые преимущественно растворяются без слипания и «агрегации». Процесс это спонтанный, термодинамически обусловленный стремлением к сокращению совокупной площади поверхностей частиц. Для этого замечательного процесса тоже довольно давно была придумана замечательная кинетическая теория Лифшица-Слёзова. В приложении к минералообразованию примерно в середине 1970-х гг. упомянутый выше Ю. О. Пунин опубликовал теперь уже классическую статью о перекристаллизации с укрупнением кристаллов в присутствии кристаллообразующего раствора. Вот именно результаты такой перекристаллизации по Освальду и Пунину и наблюдала диссертантка.

В итоге, несмотря на некоторые замечания, мы приходим к твердому убеждению, что А. Р. Изатулина представила к защите замечательную диссертацию, полностью отвечающую всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Следует отметить выдающийся для случая кандидатской защиты список авторских публикаций по теме диссертации. Автор диссертации, безусловно, заслуживает присвоения искомой ученой степени по специальности 25.00.05.

Главный научный сотрудник лаборатории петрографии Института геологии
Коми НЦ УрО РАН, д. г.- м. н. (25.00.05 и 25.00.11)

Силаев Валерий Иванович

167982 Сыктывкар, Первомайская, 54, ИГ Коми НЦ УрО РАН,
silaev@geo.komisc.ru

Научный сотрудник лаборатории петрографии Института геологии
Коми НЦ УрО РАН, к. г.- м. н. (25.00.05 и 25.00.11)

Хазов Антон Федорович

167982 Сыктывкар, Первомайская, 54, ИГ Коми НЦ УрО РАН,
akhazov@geo.komisc.ru

