

ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПРИМЕСЕЙ

© 2019 г. О. А. Голованова^{1,*}

¹Омский государственный университет, Омск, Россия

*E-mail: golovanoa2000@mail.ru

Поступила в редакцию 10.11.2016 г.

После доработки 24.03.2017 г.

Принята к публикации 04.04.2017 г.

С помощью дисперсионного метода изучена кристаллизация $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ из модельных растворов кристаллообразующей среды (мочи человека). Показано, что добавление аминокислот в модельный раствор замедляет рост кристаллов $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и оказывает влияние на значения удельной площади поверхности и дисперсности твердых образцов. Замедляющий эффект аминокислот возрастает с увеличением их концентрации и зависит от строения кислоты.

DOI: 10.1134/S0023476119010090

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время разработка и совершенствование теоретических и физико-химических основ образования биоминералов приобретают значение в связи с высоким ростом заболеваемости и соответственно необходимостью поиска новых методов лечения и диагностики [1–8].

Хорошо известно, что патогенные биоминералы могут образовываться во многих тканях и органах человека [9–14]. Среди минералообразований патогенного характера наиболее распространенными являются почечные камни (уролиты), которые встречаются не менее чем у 1–3% населения, причем чаще всего у людей в трудоспособном возрасте – 20–50 лет [2, 9–13].

Причины образования почечных камней до конца не выяснены и требуют дальнейшего изучения. На сегодняшний день, когда достаточно полно изучены химический состав и морфология мочевых камней [1–13], новым витком исследований должно стать использование моделей, наиболее полно отражающих естественную кристаллообразующую среду. На базе этих моделей можно изучать взаимосвязи системы “кристалл–организм”. Данная система интересна не только с точки зрения медицины, но и с позиции изучения процессов, протекающих в пересыщенных биологических растворах.

Одним из подходов изучения процесса кристаллизации фаз, входящих в состав почечных камней, является экспериментальное моделирование, на основании которого можно раскрыть механизм образования, выявить факторы, влияющие на характер протекания данного процесса,

а также предсказать особенности поведения системы при изменении тех или иных параметров.

В более ранних комплексных исследованиях был подробно изучен состав почечных камней жителей различных регионов России и других стран [1, 2, 8, 13 и др.] и показано, что мочевой камень сочетает в себе минеральную и органическую компоненты. Поскольку в образовании почечных камней принимают участие разные минералы, изучение кристаллизации каждого из них представляет длительный и трудоемкий процесс. Однако закономерности, полученные при моделировании одной минеральной фазы, могут быть спроецированы и на остальные. Поэтому было принято решение исследовать моделирование наиболее часто встречающейся в составе камней минеральной фазы, а именно оксалата кальция. Данное соединение найдено в камнях мочевой системы, в слюнных камнях, в камнях в хрусталике глаза и в других патогенных минералообразованиях [1, 14–18]. Оксалаты кальция в организме представлены в виде двух минералов – уэвеллита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и уэдделлита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при этом уэвеллит является преобладающей фазой (рис. 1).

В настоящее время многими авторами признается важность роли органических веществ, в частности некоторых белков и аминокислот (АК), в процессах образования биоминералов [3, 9, 19–24]. Однако механизм их действия недостаточно изучен. Поэтому областью настоящих исследований стало изучение влияния АК на модельных средах в условиях, приближенных к *in vivo*. Выбор АК обусловлен тем, что по данным аминокислотного анализа биоминералов они входят в состав

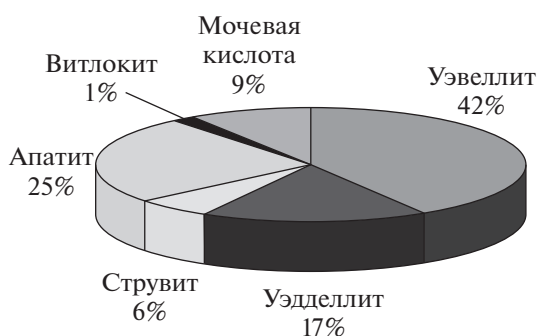


Рис. 1. Частота встречаемости минеральных фаз в почечных камнях жителей Омской области.

минеральных групп патогенных минералов [9, 19, 20] и присутствуют в физиологических жидкостях [1, 5].

Одним из перспективных методов исследования процессов массовой кристаллизации в биологических растворах является дисперсионный метод, позволяющий получать распределение частиц по размерам [22], что непосредственно связано с параметрами, определяющими механизмы зарождения и роста кристаллов. Это инструмент удобный, но до сих пор мало используемый для экспериментального исследования кристаллизации.

Таким образом, цель данной работы – изучение процесса кристаллизации $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в присутствии АК с использованием дисперсионного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дисперсионный анализ синтезированных фаз оксалата кальция включал в себя следующие основные этапы:

– синтез образцов $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ методом осаждения при температуре $t = 37 \pm 0.2^\circ\text{C}$;

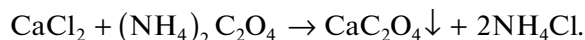
Таблица 1. Аминокислоты, используемые для построения модельных растворов

Название	Строение
DL-Глутаминовая кислота	
Глицин	
L-Аланин	
L-Пролин	

– дисперсионный анализ образующихся кристаллитов и полученной твердой фазы на анализаторе Shimadzu SALD-2101.

Изучение кристаллизации проводили в стеклянном кристаллизаторе. Для предотвращения самопроизвольного образования центров кристаллизации используемый кристаллизатор ополаскивали концентрированной серной кислотой с последующим ополаскиванием бидистиллированной водой.

Пересыщение (γ) создавалось за счет химической реакции в условиях встречной диффузии веществ, так как растворимость образующегося $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ меньше растворимости исходных веществ, CaCl_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$:



В качестве исходных реагентов использовали соли марки “ч.д.а.” и “х.ч.” и бидистиллированную воду. Для каждой серии экспериментов были приготовлены растворы, содержащие катионы и анионы, при совместном присутствии которых в данных условиях не образуются малорастворимые соединения. Затем растворы смешивали в эквивалентных объемах.

Условия экспериментов по кристаллизации $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а именно исследуемое пересыщение ($\gamma = 7$), значение рН (6.00 ± 0.05) растворов были выбраны исходя из свойств естественной кристаллообразующей среды (мочи человека) [5], во второй серии опытов кристаллизацию проводили при постоянной ионной силе $I = 0.3$ [5]. При проведении экспериментов в среде АК раствор оксалата аммония готовили в растворе АК (табл. 1) с заданной концентрацией от 10^{-2} до 10^{-5} , соответствующей их нахождению в физиологическом растворе (мочи человека) и в составе оксалатных почечных камней [9, 19, 20, 23]. Момент сливания считается за начало реакции. В качестве фона использовали бидистиллят.

После вызревания осадка под маточным раствором (7 сут) твердую фазу отделяли от раствора фильтрованием, высушивали при температуре $\sim 80^\circ\text{C}$ до постоянной массы и полного удаления химически несвязанной воды, взвешивали и исследовали с применением группы физико-химических методов.

Для измерения дисперсности порошков в качестве жидкости для измерительной среды при приготовлении суспензии использовали 0.2%-ный водный раствор $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$. Для приготовления суспензии в бюкс, содержащий 15 cm^3 жидкости, добавляли небольшое количество исследуемого образца, полученную смесь диспергировали на ультразвуковом диспергаторе УЗГ 13-0.1/22. С целью исключения эффекта агрегирования частиц было подобрано оптимальное время диспергиро-

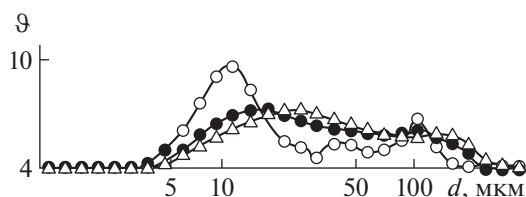


Рис. 2. Распределение кристаллов $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в би-дистилляте по размерам, при пересыщении $\gamma = 7$ от времени: \circ – 20, \triangle – 30, \bullet – 40 мин; \square – нормализованное количество частиц.

вания, которое составило 10 с. Приготовленную суспензию исследуемого образца объемом от 0.1 до 0.5 мл в зависимости от степени светорассеяния мерной пипеткой переносили в кювету с жидкостью. Для приготовленной суспензии каждого образца провели по пять измерений.

В соответствии с методикой дисперсионного анализа можно получить два вида графических зависимостей: объемное и численное распределение по размерам. Анализ зависимостей показывает, что средний линейный и среднееобъемный размеры различаются. В средний линейный размер основной вклад вносят частицы с $d = 1\text{--}2$ мкм, поэтому по результатам численного распределения нельзя оценить рост частиц. При объемном распределении основной вклад вносят частицы с самым большим объемом и по среднему размеру можно оценить рост частиц. Поэтому в дальнейшем будем использовать только объемное (массовое) распределение частиц по размерам и под средним размером кристаллов будем понимать среднееобъемный размер.

Для определения концентрации АК использовали анализ, основанный на переводе АК в растворимые медные соли при помощи биуретовой реакции и последующем фотометрическом определении. Для измерений использовали фотоколориметр КФК-2. Определение оптической плотности стандартных растворов проводили в интервале длин волн, включающем величину 670 нм. Для измерений использовали кюветы с толщиной светопоглощающего слоя 1 см.

Удельную поверхность твердых образцов исследовали по методике одноточечной адсорбции азота при 77.4 К на адсорбционном приборе “Сорбтометр” производства ООО “Катакон”, Россия. Расчет полученных величин $S_{\text{БЭТ}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) выполняли по методу БЭТ (метод математического описания физической адсорбции, основанный на теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции, предложенной Брунауэром, Эмметом и Тейлором).

Определение знака заряда частиц зольей $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ проводили методом капиллярного анализа [25], золи наливали в стаканы и опускали

в них полоски фильтровальной бумаги. Через 1 ч измеряли подъем жидкости по бумаге и определяли знак заряда частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам дисперсионного анализа в системе без добавок АК образование кристаллов $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ фиксируется сразу после сливания растворов. Минимальный размер кристаллов составляет 0.05 мкм. Распределение кристаллов оксалата кальция по размерам имеет бимодальный характер (рис. 2), который сглаживается со временем, так как начинает преобладать процесс роста кристаллов. Средний размер кристаллов увеличивается со временем от 10 до 30 мкм, а после 40 мин от начала кристаллизации процессы роста сопровождаются агрегацией кристаллитов и появлением полимодальности на кривых распределения. Видно, что в ходе кристаллизации кривые распределения зерна продукта по размерам расплываются (дисперсия увеличивается), а максимум смещается по оси размеров вправо, при этом распределение зачастую становится полимодальным. Такое поведение хорошо объясняется механизмом захвата мелких частиц крупными [25] на фоне неоднородного распределения плотности частиц в кристаллизационном пространстве. Полученные данные согласуются с результатами [21, 22, 24, 26, 27].

Исследование кристаллизации $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при постоянной ионной силе, характерной для естественной кристаллообразующей среды (мочи) $I = 0.3$, показало, что через 2 ч после начала реакции кристаллы $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не образуются. Полученные результаты являются одним из подтверждений устойчивости пересыщенных биологических растворов (мочи человека, $\gamma = 7$), в которых не создаются условия для образования почечных камней.

В присутствии примесей АК отмечено, что первые кристаллы $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при добавлении пролина, глицина и аланина (концентрация 10^{-5} М) фиксируются через 1 мин от начала кристаллизации, в то время как при добавлении глутаминовой кислоты (ГК) в той же концентрации первые кристаллы фиксируются спустя 5 мин от момента сливания исходных растворов. Таким образом, период индукции образования $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в присутствии данной АК больше, чем в случае беспримесных систем и других АК.

На рис. 3 представлены кривые распределения кристаллов $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по размерам при кристаллизации в модельных растворах в присутствии ГК разной концентрации. Была выбрана примесь ГК, так как ее доля от общего содержания АК в биоминералах максимальна [20].

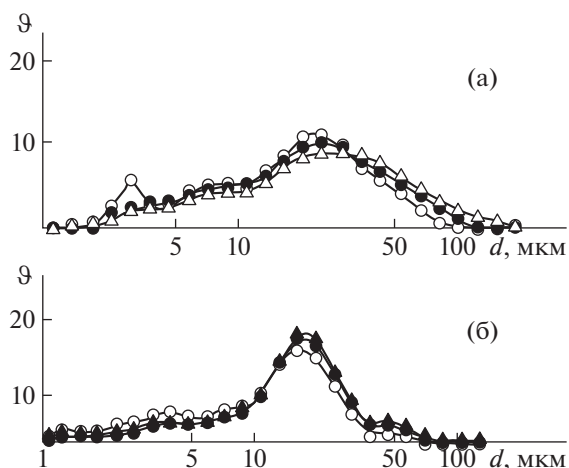


Рис. 3. Распределение кристаллов $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в бидистилляте по размерам при $\gamma = 7$ от времени (мин) при концентрации в растворе глутаминовой кислоты $C_{\text{ГК}} = 10^{-4}$ (а) и 10^{-3} моль/л (б) (○ – 20, △ – 30, ● – 40 мин).

Видно, что в растворе ГК происходит стабилизация роста кристаллов $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (табл. 2), кривая имеет мономодальное распределение (рис. 3). Таким образом, ГК замедляет рост кристаллов $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а при увеличении концентрации АК замедляющий эффект возрастает, так как средний размер кристаллов оксалата кальция уменьшается в несколько раз. Такое действие АК можно объяснить ее возможной адсорбцией на активных центрах образующихся кристаллов, тогда с увеличением концентрации кислоты возрастает доля заблокированных центров кристаллизации.

Таблица 2. Зависимость среднего размера кристаллов оксалата кальция при разных концентрациях АК, пересыщение $\gamma = 7$

Добавка	$C_{\text{АК}}$, моль/л	Средний диаметр, мкм
Без добавок	—	30
Глутаминовая кислота	10^{-5}	29
	10^{-4}	24
	10^{-3}	18
	10^{-2}	3.2
	10^{-5}	29
Глицин	10^{-2}	25
	10^{-5}	29
Аланин	10^{-2}	22
	10^{-5}	29
Пролин	10^{-5}	29
	10^{-2}	20

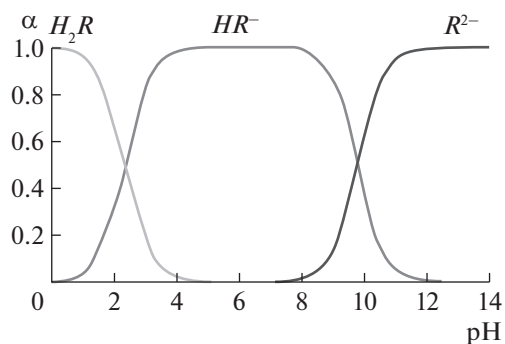


Рис. 4. Ионная диаграмма глутаминовой кислоты.

Анализ заряда поверхности твердой фазы $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (табл. 3) показал, что поверхность моногидрата оксалата кальция заряжена положительно. Из табл. 3 видно, что при добавлении небольших количеств (2 ммоль/л) ГК происходит перезарядка поверхности. Это происходит как за счет адсорбции АК на поверхности $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [27], так и за счет образования полидентатных хелатных комплексов АК с ионами кальция ($pK_{\text{уст}} = 1.4$). Взаимодействие ГК с поверхностью кристаллов $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ становится сильнее с увеличением отрицательного заряда доминирующей в растворе формы ГК, что согласуется с ионной диаграммой существования различных форм данной АК (рис. 4). Аналогичные данные получены и для других АК (табл. 2).

Таким образом, на средний размер образующихся частиц оказывает влияние как природа, так и концентрация вводимой добавки. Из табл. 2 видно, что при концентрации АК 10^{-5} ммоль/л ее влияние практически нивелируется, а увеличение концентрации АК снижает средний размер кристаллов $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Примеси АК тормозят рост кристаллов, вызывают сжатие распределений и смещение максимумов дисперсионных кривых

Таблица 3. Знак заряда $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в присутствии аминокислот разных концентраций

Аминокислота	$C_{\text{АК}} \cdot 10^3$, моль/л	Знак заряда поверхности уэвеллита
Глутаминовая кислота	0	+
	2	—
	4	
	8	
	14	
	20	

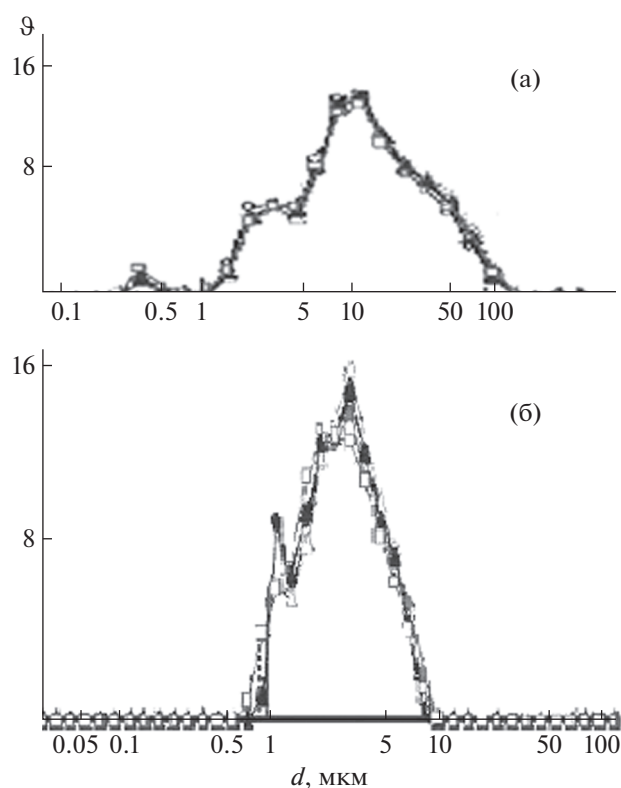


Рис. 5. Распределение кристаллов $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ твердой фазы по размерам от времени синтеза в неделях (\square – 1, \blacktriangle – 2, \blacksquare – 3): а – без примеси, б – в присутствии глицина.

влево, в область меньших размеров частиц. Средние размеры кристаллов продукта, таким образом, уменьшаются.

Анализируя строение АК и их состояние в растворе (табл. 1), можно сделать выводы, что торможение роста кристаллов уэвеллита усиливается с увеличением длины углеводородного радикала, ростом числа карбоксильных групп в АК и нахождением их в растворе при физиологических значениях рН в виде заряженных ионов. Увеличение длины углеводородного радикала на одну группу $-\text{CH}_2-$ приводит к возрастанию поверхностной активности [22].

Ингибирующее действие АК объясняется их адсорбцией на растущих кристаллах $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На основании данных [27], что в водных растворах АК находятся в виде цвиттер-ионов, можно предположить, что в основе адсорбционного механизма лежит электростатическое взаимодействие АК с растущими гранями кристалла $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Кроме того, в водных растворах АК существуют в четырех формах: сопряженная кислота, сопряженное основание, нейтральная молекула и биполярная форма. При определенном значении

рН, характерном для каждой АК, она полностью находится в форме цвиттер-иона (частицы с положительным и отрицательным зарядами), т.е. возможна хемосорбция. Данные значения рН (изоэлектрические точки рI) для рассмотренных АК приведены в табл. 1 [23]. В условиях опыта глицин, пролин и аланин могут находиться в форме цвиттер-иона или нейтральной молекулы, а ГК в форме сопряженного основания. Учитывая, что ГК проявляет максимальный ингибирующий эффект, можно предположить, что имеет место взаимодействие между отрицательно заряженной кислотой и положительно заряженным кристаллом $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При исследовании влияния глицина на процесс кристаллизации $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ выявлено, что из всех аминокислот данная АК оказывает наименьшее влияние. Такое поведение глицина в пределах опыта, вероятно, связано с возможностью встраивания АК в каналы решетки оксалата кальция, так как размеры оксалат-иона и глицина соизмеримы (3.82 и 3.77 Å соответственно [28]).

По полученным результатам АК можно расположить в ряд по возрастанию замедляющего эффекта на кристаллизацию $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: глицин < аланин < пролин < глутаминовая кислота.

При исследовании процесса кристаллизации $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в присутствии АК в модельном эксперименте *in vitro* установлено, что при увеличении времени синтеза концентрация АК в маточном растворе над осадком увеличивается. Возможно, это связано с конкуренцией процессов образования твердой фазы $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, адсорбцией АК на поверхности и комплексообразованием АК с ионами кальция. Так, с течением времени кристаллизации равновесие смещается в сторону термодинамически более предпочтительного процесса – образование $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – сопровождающегося разрушением ранее образовавшихся комплексов АК с ионами кальция и с высвобождением их в раствор.

В [29] с помощью рентгенофазового анализа твердых фаз, образующихся при кристаллизации из модельного раствора, установлено, что присутствие АК не влияет на фазовый состав осадка, так как полученный осадок во всех случаях является $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а методом ИК-спектроскопии показано, что эти АК действительно адсорбируются на порошках $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам твердых образцов, полученных после недели синтеза, показал, что присутствие АК также влияет на дисперсность твердой фазы (рис. 5). В случае кристаллизации $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в присутствии глицина размер кристаллитов полученных порошков меньше, чем кристаллы данного соединения, синтезированные в бес-

Таблица 4. Значения удельной поверхности твердой фазы

Твердая фаза	$S_{уд}$, м ² /г
Уэвеллит	15
С глицином, 0,04 моль/л	17
С глутаминовой кислотой, 0,04 моль/л	13

примесных растворах. Это хорошо коррелирует с экспериментальными данными (табл. 4), из которых видно, что образцы, полученные из модельной среды с содержанием глицина, обладают большей удельной поверхностью, чем данная характеристика образцов, синтезированных в отсутствие АК. Однако численные данные удельной поверхности твердых образцов, синтезированных в присутствии ГК, меньше, чем аналогичные значения образцов, кристаллизующихся в беспримесных растворах. Такие результаты удельной поверхности твердых фаз объясняются высоким замедляющим влиянием данной АК на рост кристаллов $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, что приводит к уменьшению их размеров и падению их количества.

ВЫВОДЫ

Установлены основные закономерности изменения дисперсности $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ходе массовой кристаллизации без добавок и в присутствии аминокислот.

Показано, что добавление аминокислот уменьшает дисперсность кристаллов $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Замедляющий эффект аминокислот возрастает с увеличением их концентрации и зависит от строения кислоты.

Предложен ряд аминокислот по возрастанию замедляющего эффекта на дисперсность $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: глицин < аланин < пролин < глутаминовая кислота.

Выявлено, что в среде глицина кристаллы $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получают меньшего размера, а твердая фаза обладает большей удельной площадью поверхности. В случае глутаминовой кислоты образцы характеризуются меньшим значением удельной поверхности за счет сильного замедляющего действия данной примеси.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-29-04839 офн_м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голованова О.А. Патогенные минералы в организме человека. Омск: Изд-во ОмГУ, 2006. 400 с.
2. Зузук Ф.В. Минералогия уролитов: Монография в 3-х т. Т. 1. Распространение мочекаменной болезни среди населения мира (на укр. языке). Луцк, 2002.

3. Golovanova O.A., Frank-Kamenetskaya O.V., Punin Y.O. // Russian J. General Chem. 2011. V. 81. № 6. P. 1392.
4. Al Zahrani H., Norman R.W., Thompson C., Weerasinghe S. // Brit. J. Urol. Int. 2000. V. 85. № 6. P. 616.
5. Тиктинский О.Л., Александров В.П. Мочекаменная болезнь. СПб.: Питер, 2000.
6. Севостьянова О.А., Полюшко А.К. // Изв. Томского политех. у-та. 2004. Т. 307. № 2. С. 62.
7. Arias Funez F., Garcia Cuerpo E., Lovaco Castellanos F. et al. // Arch. Esp. Urol. 2000. V. 53. № 4. P. 343.
8. Ларина Т.А., Кузнецова Т.А., Королева Л.Ю. // Ученые зап. Орловского гос. ун-та. Научные труды научно-исследовательского центра педагогики и психологии. Т. 7. Орел. 2006. С. 135.
9. Голованова О.А. Дис. "Биоминералогия мочевых, желчных, зубных и слюнных камней из организма человека" ... д-ра геол.-минер. наук. СПб ГУ. 2007.
10. Assimos D.G., Holmes R.P. // Urol. Clin. North. Am. 2000. V. 27. № 2. P. 255.
11. Bailly G.G., Norman R.W., Thompson C. // Urology. 2000. V. 56. № 1. P. 40.
12. Bak M., Thomsen J.K., Jakobsen H.J. et al. // J. Urol. 2000. V. 164. P. 856.
13. Сокол Э.В., Нигматуллина Е.Н., Максимова Н.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. № 11. С. 547.
14. Власов Д.Ю., Зеленская М.С., Барина К.В. и др. // Биоминералогия. Луцк, Украина. 2008. С. 26.
15. Brown S.A., Munver R., Delvecchio F.C. et al. // Urology. 2000. V. 56. № 3. P. 364.
16. Holmes R.P., Goodman H.O., Assimos D.G. // Kidney Int. 2001. V. 59. № 1. P. 270.
17. Ozgurtas T., Yakut G., Gulec M. et al. // Urol. Int. 2004. V. 72(3). P. 233.
18. Рашкович Л.Н., Петрова Е.В. // Химия и жизнь. 2006. № 1. С. 158.
19. Голованова О.А., Пятанова П.А., Россеева Е.В. // Докл. РАН. 2004. Т. 395. № 5. С. 1.
20. Голованова О.А., Россеева Е.В., Франк-Каменецкая О.В. // Вестн. СПбГУ. 2006. Сер. 4. Вып. 2. С. 123.
21. Изатулина А.Р., Голованова О.А., Пунин Ю.О. и др. // Вестн. Омск. гос. ун-та. 2006. № 3. С. 45.
22. Голованова О.А., Ачкасова Е.Ю., Пунин Ю.О., Желяев Е.В. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 2. С. 376.
23. Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. Справочник биохимика. М.: Мир, 1991.
24. Sovago I., Kiss T., Gergely A. // Pure Appl. Chem. 1993. V. 65. № 5. P. 1029.
25. Малышева Ж.Н. Теоретическое и практическое руководство по дисциплине "Поверхностные явления и дисперсные системы". Волгоград: РПК "Политехник", 2008.
26. Yatauchi O., Odani A. // Pure Appl. Chem. 1996. V. 68. № 2. P. 469.
27. Fleming D.E., Bronswijk W., Ryall R. L. // J. Clin. Sci. 2001. V. 101. P. 15.
28. Программный пакет данных Gaussian view.
29. Голованова О.А., Корольков В.В. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 5. С. 819.