



# НЕРАВНОВЕСНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Д. г.-м. н.  
**В. И. Ракин**  
rakin@geo.komisc.ru

К. г.-м. н.  
**В. И. Каткова**  
katkova@geo.komisc.ru

М. н. с.  
**Б. А. Макеев**  
mak@geo.komisc.ru

Кристаллы оксалата кальция относятся к группе наиболее значимых патогенных биоминералов, представляющих опасность для живого организма. Оксалаты кальция в биогенных конкрементах встречаются в основном в виде тетрагонального дигидрата (уэделлита) и моноклинного моногидрата (уэвеллита). Причем их массовое содержание в камне может быть различно. Иногда в уролитах наблюдаются взаимные псевдоморфозы дигидрата и моногидрата оксалата кальция [1, 2]. Известно существование двух разновидностей моногидрата оксалата кальция и еще четырех фаз оксалата кальция: тригидрата [5] и трех безводных кристаллов оксалата кальция —  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  [6], однако в объектах наших экспериментов эти фазы рентгенографически не были зафиксированы.

В данной работе основное внимание уделено дигидрату и моногидрату оксалата кальция: условиям их образования, закономерностям перекристаллизации в растворах и трансформации при их термической деструкции.

Ранее нами было установлено, что в гелевых средах в широком диапазоне кислотности среды (рН от 1 до 9) при встречной диффузии оксалат-иона и  $\text{Ca}^{2+}$  и в условиях относительно небольшой скорости кристаллизации образуется моногидрат оксалата кальция, чаще сдвойникованный, с многочисленным расщеплением. Важным условием опытов было то, что растворы реагентов готовились с тем же значением рН, что и гелевая среда. В рамках диффузионной модели была оценена скорость поступления реагентов и, соответственно, максимально возможная скорость реакции в начальной зоне реакции, располагающейся посередине столбика геля. Начальные концентрации реагентов в растворах составляли 0.5 моль/л. Принимая в расчет малое значение произведения растворимости оксалата кальция и значение коэффициентов диффузии реагентов ( $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ), скорость поступления вещества в зону реакции при стационарной диффузии будет составлять  $10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ . В реальности

диффузия компонентов далека от стационарной, поэтому скорость процесса должна быть на порядок меньше —  $10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ . При таких невысоких скоростях диффузии и химической реакции в указанном диапазоне рН в гелях всегда формируется моногидрат оксалата кальция [3].

В серии опытов с водными растворами ставилась задача определения вида кристаллического соединения оксалата кальция, образующегося при больших скоростях химической реакции. В ходе экспериментов в непрерывно перемешиваемый раствор, содержащий оксалат-ионы при разных исходных значениях рН, по каплям добавляли раствор хлорида или нитрата кальция. Одновременно в растворе контролировался водородный показатель с точностью до 0.01. Достижение нужного значения рН в исходном растворе щавелевой кислоты производилось путем добавления раствора едкого натра. Скорость поступления ионов кальция в процессе отдельного эксперимента выдерживалась постоянной. Она составляла в разных экспериментах от  $10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ . В ходе опыта отношение между концентрациями ионов кальция и оксалат-ионов —  $\text{Ca}^{2+}/(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$  — в растворе монотонно увеличивалось. Темпы смешивания составляли  $0.04 \text{ мин}^{-1}$  в расчете на скорость увеличения ионного отношения. Таким образом, стехиометрические количества компонентов, необходимые для формирования оксалата кальция моногидрата (ОКМ) и дигидрата (ОКД) в растворе достигались за 25 минут от начала эксперимента. Типичные кривые титрования для хлоридной системы показаны на рис. 1. Изменения водородного показателя растворов в зависимости от его исходного значения в разных экспериментах были неодинаковы, что согласуется с известными закономерностями смешения растворов солей слабых и сильных кислот.

Анализ свежих отфильтрованных и высушенных осадков, полученных в результате описываемых экспериментов, показал наличие в основном

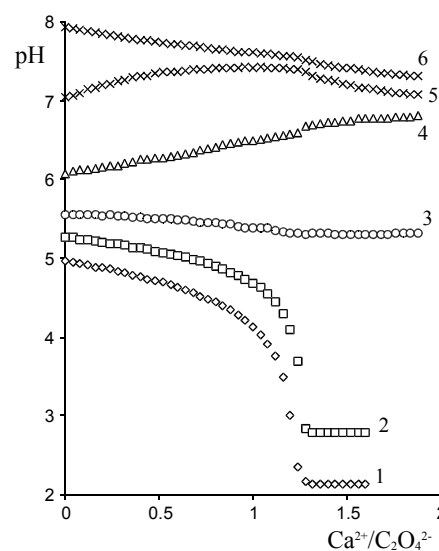


Рис. 1. Изменение водородного показателя в растворе в ходе экспериментов с хлоридной системой

ОКД, в котором в небольшом количестве присутствует ОКМ (табл. 1). Причем содержание моногидрата, судя по интенсивности и количеству рентгеновских рефлексов, уменьшается монотонно от максимального в первом эксперименте до нуля в шестом, что не противоречит широко известным наблюдениям, согласно которым моногидрат оксалата кальция легче образуется в кислых средах. Известно также, что в нейтральных и кислых средах дигидрат оксалата кальция со временем преобразуется в моногидрат. Были проведены дополнительные опыты, в которых полученные в шести экспериментах осадки отстаивались в тех же растворах и в дистиллированной воде не менее недели (табл. 2). В результате рентгеновский анализ показал полную трансформацию дигидрата в моногидрат (рис. 2) во всех случаях, за исключением опыта № 5, в котором раствор оказался заражен грибом и в твердой фазе сохранился дигидрат.

Проведены термические исследования всех осадков, синтезированных в экспериментах с хлоридной системой. Обращает на себя внимание небольшое различие в результатах термического анализа оксалата кальция, опубликованных разными авторами и

Таблица 1

Основные (1—6) пики оксалата кальция в дифрактограммах осадков из экспериментов (рис. 1)

d	№1		№2		№3		№4		№5		№6	
	ОКД	ОКМ	ОКД	ОКМ	ОКД	ОКМ	ОКД	ОКМ	ОКД	ОКМ	ОКД	ОКМ
	h k l (I)	h k l (I)	h k l (I)	h k l (I)	h k l (I)	h k l (I)	h k l (I)	h k l (I)	h k l (I)	h k l (I)	h k l (I)	h k l (I)
6.195	2 0 0 (97)		2 0 0 (100)		2 0 0 (100)		2 0 0 (100)		2 0 0 (82)		2 0 0 (87)	
5.96		1 0 -1 (14)		1 0 -1 (21)		1 0 -1 (2.2)		1 0 -1 (3.8)				
5.82		1 1 0 (2.4)										
4.39	2 1 1 (44)		2 1 1 (37)		2 1 1 (37)		2 1 1 (40)		2 1 1 (36)		2 1 1 (39)	
3.89	3 1 0 (11)		3 1 0 (9)		3 1 0 (11)		3 1 0 (11)		3 1 0 (13)		3 1 1 (12)	
3.63	0 0 2 (18)	0 2 0 (18)	0 0 2 (20)	0 2 0 (20)	0 0 2 (11)	0 2 0 (11)	0 0 2 (13)	0 2 0 (13)	0 0 2 (8.9)	0 2 0 (8.9)	0 0 2 (11)	0 2 0 (11)
3.08	4 0 0 (17)		4 0 0 (18)		4 0 0 (17)		4 0 0 (18)		4 0 0 (18)		4 0 0 (17)	
2.97		2 0 -2 (7)		2 0 -2 (11)		2 0 -2 (1)						
2.91		3 1 0 (1.2)										
2.763	4 1 1 (100)		4 1 1 (87)		4 1 1 (96)		4 1 1 (96)		4 1 1 (100)		4 1 1 (100)	
2.48						1 1 2 (3)		1 1 2 (3)				
2.412	5 1 0 (16)		5 1 0 (16)		5 1 0 (16)		5 1 0 (15)		5 1 0 (16)		5 1 0 (17)	
2.394	1 0 3 (15)		1 0 3 (15)		1 0 3 (14)		1 0 3 (15)		1 0 3 (14)		1 0 3 (16)	
2.231	2 1 3 (32)		2 1 3 (25)		2 1 3 (31)		2 1 3 (29)		2 1 3 (29)		2 1 3 (30)	
2.114	5 3 0 (16)		5 3 0 (13)		5 3 0 (13)		5 3 0 (15)		5 3 0 (14)		5 3 0 (15)	
2.076		3 2 1 (5.1)		3 2 1 (4.7)								
1.949	6 1 1 (18)		6 1 1 (17)		6 1 1 (17)		6 1 1 (15)		6 1 1 (19)		6 1 1 (20)	
1.89	4 1 3 (22)		4 1 3 (18)		4 1 3 (18)		4 1 3 (20)		4 1 3 (21)		4 1 3 (23)	
1.831	5 3 2 (18)		5 3 2 (14)		5 3 2 (13)		5 3 2 (15)		5 3 2 (17)		5 3 2 (17)	

приведенными в работе [1], что обусловлено рядом объективных причин. Во-первых, исследователями использовались разные приборы и условия съемки. Во-вторых, различались также скорости нагрева, масса навески, степень измельчения пробы, которые оказывают наиболее существенное влия-

ние на форму и положение пиков на термограммах.

Полученные нами результаты в целом согласуются с данными, известными по литературе, но имеются и существенные различия. Мы использовали термический анализатор DTG-60 (Shimadzu). Стандартная скорость нагре-

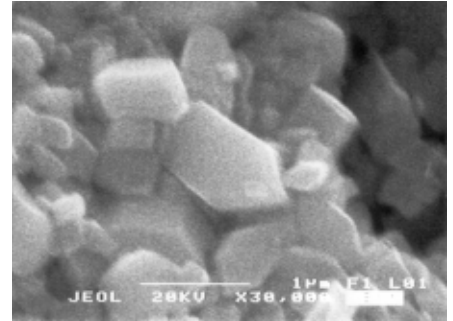
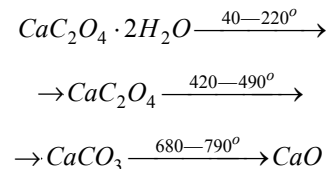


Рис. 2. Результат трансформации дигидрата оксалата кальция в мелкокристаллический моногидрат после выдерживания осадка в растворе при pH 3.0—4.7 в течение месяца. Представлены грани простых форм {100}, {010}, {021}, {121}, встречающиеся на кристаллах моногидрата оксалата кальция, выросших в кислых средах [3]

ва во всех анализах составляла 10 °С/мин. Масса навески мелкодисперсного порошка (размер частиц не более 1 мкм) составляла в разных пробах от 8 до 20 мг.

Последовательность преобразования химического состава оксалата кальция, (например, дигидрата) в целом можно описать следующей схемой:



в которой, над стрелками указаны начальные и конечные значения температур перехода (рис. 3). В диапазоне 350—380 °С на термограммах наблюдается острый экзотермический пик перехода одной из низкотемпературных модификаций безводного оксалата кальция, вероятно, β-CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, в высокотемператур-

Таблица 2  
Пики рентгеновской дифракции оксалатов кальция из осадков после их трансформации в растворе

d	№1*	№2*	№3*	№4*	№5*		№6*
	ОКМ	ОКМ	ОКМ	ОКМ	ОКД	ОКМ	ОКМ
	h k l (I)	h k l (I)	h k l (I)	h k l (I)	h k l (I)	h k l (I)	h k l (I)
8.599					1 1 0 (9.7)		
6.103					2 0 0 (100)		
5.911	1 0 -1 (87)	1 0 -1 (92)	1 0 -1 (84)	1 0 -1 (79)		1 0 -1 (23)	1 0 -1 (81)
5.780	1 1 0 (24)	1 1 0 (23)	1 1 0 (23)	1 1 0 (23)		1 1 0 (6.7)	1 1 0 (25)
4.381					2 1 1 (37)		
3.634	0 2 0 (100)	0 2 0 (100)	0 2 0 (100)	0 2 0 (100)		0 2 0 (21)	0 2 0 (100)
3.071					4 0 0 (16)		
2.992							0 0 2 (11)
2.959	2 0 -2 (66)	2 0 -2 (57)	2 0 -2 (70)	2 0 -2 (58)		2 0 -2 (11)	2 0 -2 (56)
2.899	3 1 0 (12)	3 1 0 (14)	3 1 0 (13)	3 1 0 (11)		3 1 0 (3.1)	3 1 0 (13)
2.832	1 2 1 (14)	1 2 1 (13)	1 2 1 (14)	1 2 1 (11)			1 2 1 (14)
2.793					2 2 2 (20)		
2.758					4 1 1 (94)		
2.488	1 1 2 (26)	1 1 2 (20)	1 1 2 (28)	1 1 2 (23)		1 1 2 (5.7)	1 1 2 (26)
2.409					5 1 0 (16)		
2.393					1 0 3 (17)		
2.348	1 3 0 (46)	1 3 0 (40)	1 3 0 (50)	1 3 0 (33)		1 3 0 (16)	1 3 0 (37)
2.254	0 3 1 (13)	0 3 1 (9.4)	0 3 1 (14)	0 3 1 (13)			0 3 1 (14)
2.229					4 2 2 (29)		
2.197					5 2 1 (8.9)		
2.109					5 3 0 (17)		
2.071	3 2 1 (19)	3 2 1 (14)	3 2 1 (18)	3 2 1 (14)		3 2 1 (5.3)	3 2 1 (16)
1.975	3 0 -3 (15)	3 0 -3 (12)	3 0 -3 (16)	3 0 -3 (12)			3 0 -3 (13)
1.949					6 1 1 (16)		
1.947	4 1 1 (15)	4 1 1 (12)	4 1 1 (11)	4 1 1 (12)			4 1 1 (10)
1.927	0 1 3 (9.8)	0 1 3 (7.9)	0 1 3 (9.2)	0 1 3 (8.2)			0 1 3 (11)
1.889					4 1 3 (20)		
1.829					5 3 2 (16)		
1.735					5 0 3 (9.2)		

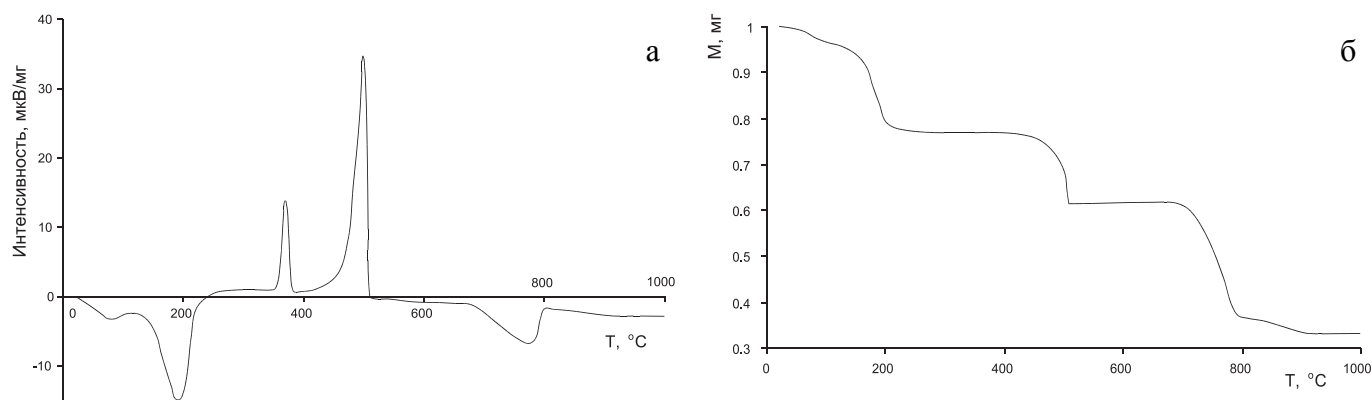


Рис. 3. Кривые термоЭДС (а) и потери массы (б) при термическом разложении дигидрата оксалата кальция. Эксперимент № 6

ную без потери массы. Выделение всей адсорбированной и кристаллизационной воды из дигидрата оксалата кальция (22—23 % массы) начинается при 40 °С и продолжается до 220.

Для расшифровки химических трансформаций моно- и дигидрата оксалата кальция при повышении температуры нами были проанализированы кривые термоЭДС (эндотермические пики) с помощью аппроксимирующего уравнения, при этом мы использовали метод наименьших квадратов. Нас интересовала в первую очередь область температуры до 250 °С, при которой из дигидрата и моногидрата оксалата кальция выделяется вся адсорбированная и кристаллизационная вода. В математическом анализе использовалось уравнение, включающее три кривых нормального распределения и линейную зависимость, компенсирующую искажения нулевой линии на показаниях термоЭДС. Аппроксимирующее уравнение без учета линейного фона представляло для анализа 9 параметров эндотермических пиков разложения. Линейный фон связан с настройкой прибора и не представляет интереса. Необходимость использования как мини-

мум трех кривых нормального распределения обусловлено наличием двух пиков на кривой разложения дигидрата и их несимметричностью (рис. 4, а). При разложении моногидрата проявляется только один пик в исследуемой области (рис. 4, б).

Параметры кривых нормального распределения из аппроксимирующих уравнений по экспериментам синтеза и соответственно трансформации приведены в табл. 3, 4. Для удобства сравнения результатов термического анализа экспериментально полученные значения термоЭДС и потери массы разных проб нормированы на величину массы навески (на 1 мг). Вносимая при процедуре нормировки систематическая погрешность зависит от массы навески и выражается главным образом в сдвиге вершины кривой термоЭДС по шкале температур в сторону более высоких значений. Для наибольшей навески (20 мг) сдвиг составляет не более чем 6 °С. Эта погрешность практически не влияет на площадь под кривыми термоЭДС. Известно, что площадь под пиком на термоЭДС связана с количеством тепла, поглощенным (или выделенным) веществом пробы в ходе соответствующего

процесса разложения или трансформации, поэтому наибольший интерес представляет именно этот интегральный параметр. В нашем случае суммарная площадь под эндотермическими пиками пропорциональна энергии, поглощенной оксалатом кальция при отделении адсорбированной и кристаллизационной воды. Потеря массы при этом указывает на ее количество.

Анализ полученных в результате наших экспериментов данных позволяет сделать ряд заключений.

Общая масса адсорбированной воды в синтезированном дигидрате оксалата кальция во всех приведенных опытах не превышает 1.1 мас. %. В структуре кристалла дигидрата оксалата кальция имеются каналы, располагающиеся вдоль оси четвертого порядка (рис. 5), в которых возможно вхождение так называемой «цеолитной» воды [1]. Однако неструктурная адсорбированная вода, вероятно, в каналы не входит — для нее достаточно площади поверхности микрочастиц (средний размер порядка 0.1 мкм). Тем не менее каналы в структуре кристалла дигидрата оксалата кальция играют важную роль при отделении кристаллизацион-

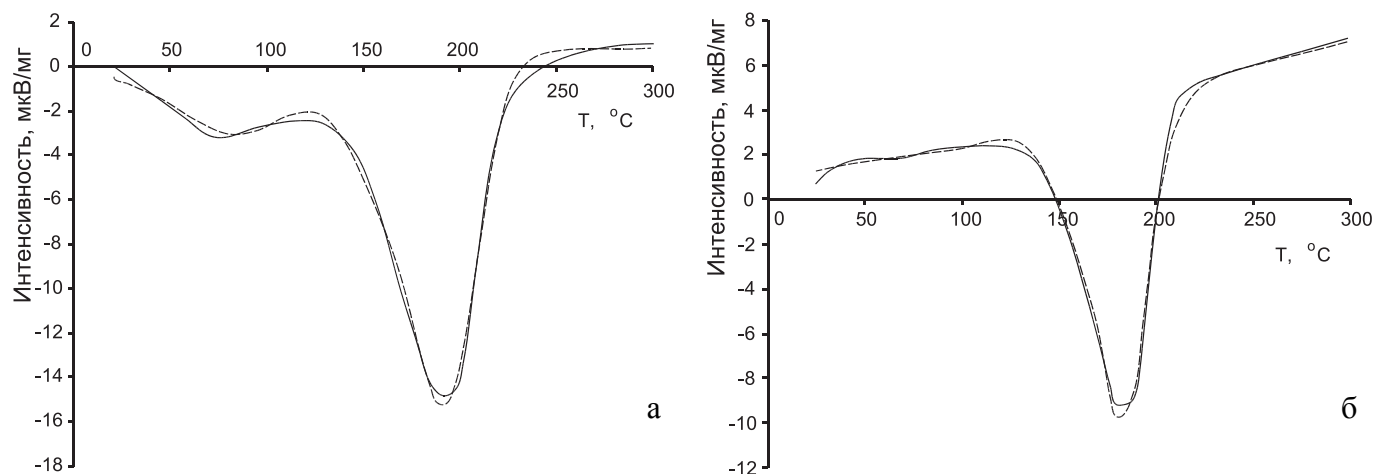


Рис. 4. Типичные эндотермические пики, соответствующие отделению адсорбированной и кристаллизационной воды из дигидрата (а) и моногидрата (б) оксалата кальция, полученного в хлоридной системе. Пунктиром показаны аппроксимирующие кривые

**Параметры аппроксимирующих уравнений для эндотермических пиков оксалата кальция в области температур до 250 °С и оставшаяся масса (в %)**

№ 1			№ 2			№ 3			№ 4			№ 5			№ 6		
Тср	$\sigma$	A	Тср	$\sigma$	A	Тср	$\sigma$	A	Тср	$\sigma$	A	Тср	$\sigma$	A	Тср	$\sigma$	A
102	28	-200	85	35	-165	85	40	-220	80	38	-180	82	30	-190	83	32	-260
164	21	-370	164	21	-400	173	20	-620	168	20	-580	169	22	-500	167	21	-350
183	13	-350	184	13	-370	188	10	-180	184	10	-225	189	13	-350	195	15	-480
$\Sigma^*$		<b>-920</b>			<b>-935</b>			<b>-1020</b>			<b>-985</b>			<b>-1040</b>			<b>-1090</b>
$M^{**},\%$	<b>79.2</b>		<b>79.0</b>			<b>77.5</b>			<b>77.7</b>			<b>77.7</b>			<b>77.2</b>		

\*Суммарная площадь под пиками, \*\*Масса навески на отметке 250 °С

**Параметры соответствующих уравнений после трансформации осадка в растворах**

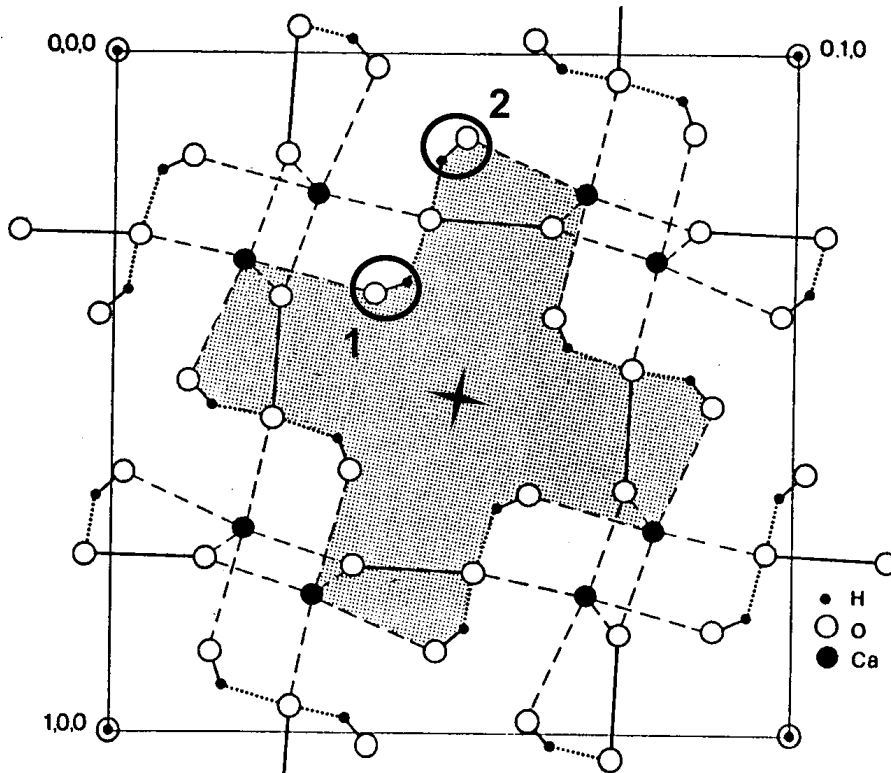
№ 1*			№ 2*			№ 3*			№ 4*			№ 5*			№ 6*		
Тср	$\sigma$	A	Тср	$\sigma$	A	Тср	$\sigma$	A	Тср	$\sigma$	A	Тср	$\sigma$	A	Тср	$\sigma$	A
100	30	-70	100	25	-40	110	30	-40	115	35	-80	120	38	-110	100	25	-35
165	20	-300	160	18	-220	165	15	-200	157	12	-200	178	17	-360	175	20	-440
178	10	-310	183	12	-370	186	12	-380	173	10	-380	200	12	-320	186	9	-155
$\Sigma$		<b>-680</b>			<b>-630</b>			<b>-620</b>			<b>-660</b>			<b>-790</b>			<b>-630</b>
$M,\%$	<b>89.0</b>		<b>88.7</b>			<b>88.8</b>			<b>90.5</b>			<b>80.0</b>			<b>88.6</b>		

ной воды. Первый эндотермический пик с максимумом в 85 °С отвечает за потерю около 16 % всей кристаллизационной воды. Одна из двух молекул воды в структуре кристалла дигидрата расположена непосредственно вблизи канала и может быть легко удалена из структуры (рис. 5). Однако потеря веса, приходящаяся на первый пик, ограничена емкостью структуры дигидрата в отношении дефектов и, как показывает термический анализ, не может превышать

16 % всей кристаллизационной воды. Поэтому при повышении температуры первый пик плавно переходит в основной — пик отделения всей оставшейся кристаллизационной воды. В результате кристаллы дигидрата разрушаются, и образуются, согласно литературным данным [1], безводные модификации оксалата кальция: при температуре от 120 до 180 °С —  $\alpha$ -CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, а выше 180 °С —  $\beta$ -CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. При температурах 350—380 °С наблюдается фазовый пере-

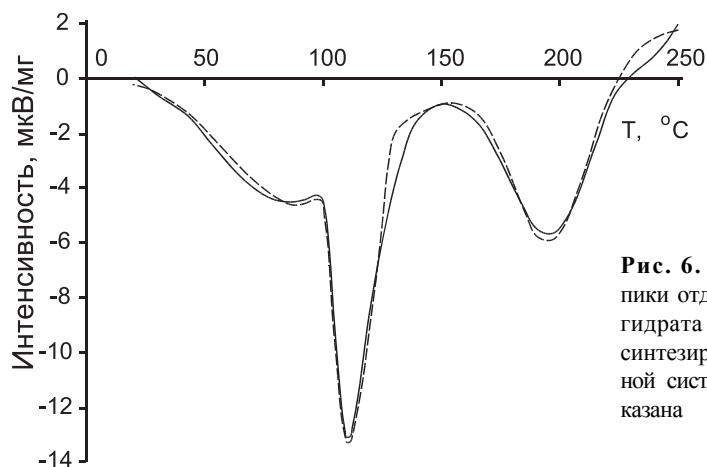
ход безводного оксалата кальция в третью модификацию — возможно,  $\gamma$ -CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [1, 6]. Согласно химической формуле, при отделении кристаллизационной воды общая потеря массы дигидрата оксалата кальция должна составлять 22 %, моногидрата — 12.3 %. В опыте со смесью кристаллов двух типов потеря массы должна принимать промежуточные значения. На основании рентгеновских данных и результатов термического анализа — интегральных площадей пиков и значений потери массы, мы определили доли моногидрата оксалата кальция, образовавшегося в неравновесных условиях в шести обсуждаемых экспериментах и получили соответственно следующие значения: 21, 19, 3, 5, 5, 0 %.

Таким образом, во всем изученном диапазоне pH раствора (рис. 1) в динамическом режиме синтеза формируется в основном дигидрат оксалата кальция, который в свою очередь является неравновесной фазой и в течение недели — месяца в нейтральных и кислых средах трансформируется в равновесную структуру моногидрата оксалата кальция. Напомним, что скорость поступления вещества (и химических реакций) в растворе составляла  $10^{-5}$  моль·мин<sup>-1</sup>·см<sup>-3</sup>. В гелевых экспериментах обеспечивались по крайней мере на два порядка меньшие скорости химических реакций, и в результате росли кристаллы только моногидрата оксалата кальция. Вероятно, формирование той или иной разновидности гидрата оксалата кальция обусловлено не только скоростью поступления вещества, но



**Рис. 5.** Структура дигидрата оксалата кальция в проекции на плоскость (001) [4]. Кружками 1 и 2 показано положение двух молекул воды по отношению к каналу, находящемуся на оси четвертого порядка





**Рис. 6.** Эндотермические пики отделения воды из дигидрата оксалата кальция, синтезированного в нитратной системе. Пунктиром показана аппроксимирующая кривая

и наличием примесей, в том числе и органических. Так, вероятно, ферменты грибка, попавшего в раствор в ходе пятого эксперимента, ингибировали процесс трансформации дигидрата в моногидрат.

Для подтверждения сделанных нами заключений была проведена серия экспериментов с нитратом кальция, в качестве реагента, подливаемого к раствору щавелевой кислоты. Режимы данной серии экспериментов были те же, что и для хлоридной системы. По данным рентгеновской дифракции и термического анализа, только в опыте с начальным значением pH 5.21 и конечным pH 2.28 свежий осадок в растворе на 60 % состоял из моногидрата и на 40 % из дигидрата оксалата кальция. В остальных экспериментах свежий осадок оказался чистым дигидратом оксалата кальция. После четырех дней отстаивания осадка в том же растворе в первом упомянутом эксперименте (pH 2.3) все вещество оказалось моногидратом. В остальных экспериментах (при pH раствора 7.4, 7.5, 7.6) только небольшая часть осадка (10—20 %) превратилась в моногидрат.

Особенности термического анализа осадка из экспериментов с нитратом кальция состояли в следующем. Было установлено, что количество адсорбированной воды в образцах осадка дигидрата оксалата кальция составляет до 6 мас. %. Причем количество адсорбированной воды было в прямой зависимости от pH раствора. Согласно литературным данным, масса адсорбированной воды в биогенных оксалатах составляет до 4 мас. % [1]. Кривая термо-ЭДС дигидрата оксалата кальция демонстрирует не два, а три пика в процессе отделения всей воды (рис. 6). На первом этапе, от комнатной до температуры 90—110 °С, происходит отделение адсорбированной и небольшой части кри-

сталлизационной воды (не более 16—20 %). Затем в интервале температур 100—160 °С выделяется вторая часть кристаллизационной воды, в результате чего оставшаяся вода в точности соответствует стехиометрии моногидрата оксалата кальция.

И наконец, при 160—240 °С отделяется остальная кристаллизационная вода. Положение и площадь последнего пика близки к параметрам кривой разложения моногидрата оксалата кальция (рис. 4, б).

Таким образом, термическая трансформация дигидрата оксалата кальция, образовавшегося при добавлении в раствор нитрата кальция, происходит через промежуточную фазу — моногидрат оксалата кальция. Это важнейшее отличие нитратной системы от хлорид-

ной подтверждает предположение, что примеси могут существенно ускорять или замедлять трансформацию дигидрата в моногидрат. Поэтому в нитратной системе, даже в эксперименте по термическому разложению оксалатов, при температуре 100—160 °С трансформация дигидрата в моногидрат происходит полностью за 5—6 минут.

Исследования выполнялись в рамках программы фундаментальных исследований президиума РАН «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе», а также поддержаны грантом Президента Российской Федерации НШ.2250.2003.5.

#### Литература

1. Зузук Ф. В. Минералогия уrolитів. Т. 2. Луцьк: «Вежа» Волин. держ. ун-ту. 2003. 508 с.
2. Каткова В. И. Мочевые камни. Сыктывкар: Изд-во Коми НЦ УрО РАН, 1996. 87 с.
3. Ракин В. И. Пространственные неоднородности в кристаллообразующей системе. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2003. 370 с.
4. Franchini-Angela M., Aquilano D. Growth morphology of wheddellite,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \times \text{H}_2\text{O}$  // Journ. of Cryst. Growth, 1979. V. 47. P. 719—726.
5. Heijnen W. M. M. The growth morphology of calcium oxalate trihydrate; a contribution to urinary stone research // Journ. Cryst. Growth, 1982. V. 65. № 3. P. 216—232.
6. Walter-Levy L., Laniece J. Sur la termolyse des hydrates de l'oxalate de calcium // C. R. Acad. Sci. Paris, 1964. V. 269. Groupe 8. P. 247—250.

*Сердечно  
поздравляет  
РАКИНА  
Владимира  
Ивановича  
с 25-летием  
трудовой  
деятельности  
и желает  
дальнейших  
творческих успехов*



(Автор шаржа — д. г.-м. н., заслуженный художник ИГ В. И. Ракин)