Взаимосвязь органических и неорганических веществ при формировании мочевых камней

Полиенко А.К.¹, Бощенко В.С.², Севостьянова О.А.¹

Relation of organic and inorganic substances in formation of urolyths

Poliyenko A.K., Boshchenko V.S., Sevostiyanova O.A.

© Полиенко А.К., Бощенко В.С., Севостьянова О.А.

Исследованы макро- и микроскопические структурные особенности мочевых камней человека с выявлением взаимосвязи органической и неорганической составляющих и роли последней в процессе формирования и роста камня. Выполнено комплексное исследование формы, цвета, характера поверхности, минерального и органического составов, а также внутренней структуры и зональности 788 мочевых камней. Использованы кристалломорфологические, поляризационнооптические, рентгеноструктурные, электронно-микроскопические, химические, нейтронно-активационные, а также компьютерные технологии изучения строения уролитов. Установлено, что макроскопические признаки камня (цвет, форма, характер поверхности и размеры) не отражают его химического состава. В структуре распределения мочевых камней в г. Томске и Томской области преобладают оксалаты (58%) и камни сложного минерального состава (29%). Выявлено, что мочевой камень является органоминеральным агрегатом, имеющим внутреннюю структуру, сформированную ритмом чередования слоев веществ органического и неорганического строения и характером расположения отдельных кристаллов минералов, при этом внутренняя структура не зависит от химического состава камня и однотипна у камней разного химического состава. Большая часть мочевых камней имеет смешанный (44%) или друзовидный (35%) тип расположения кристаллов и комбинированный (45%) или зернистый (31%) ритм чередования органических и неорганических составляющих.

Ключевые слова: уролиты (мочевые камни), неорганические вещества, органические вещества, внутренняя структура камня, внутреннее зонирование камня.

Macro- and microscopic structural features of human urolyths have been studied to reveal the relation between organic and inorganic components and the role of the latter in the process of urolyth formation and growth. The combined study of the shape, color, surface, mineral and organic composition, and internal structure and zoning of 788 urolyths has been performed. Crystallomorphological, polarization-optical, X-ray-diffraction, electron-microscopic, chemical, neutron-activation, and computer technologies of study of the urolyth structure have been used. It has been found that macroscopic characteristics of uroluths (color, shape, surface, and size) did not reflect the chemical composition of urolyths. In the structure of abundance of urolyths in Tomsk and the Tomsk Region, oxalates (58%) and urolyths of complex mineral composition (29%) prevail. It has been found that an urolyth is an organomineral aggregate having the internal structure formed by a rhythm of alternation of organic and inorganic layers and the character of arrangement of individual mineral crystals, and the internal structure is independent of the chemical composition of the urolyth and uniform in urolyths of different chemical composition. The most part of urolyths has a mixed (44%) or druzy (35%) type of crystal arrangement and the combined (45%) or grainy (31%) rhythm of alternation of organic and inorganic components.

Key words: urolyths, inorganic substances, oorganic substances, urolyth internal structure, urolyth internal zoning.

УДК 616.62-003.7-02:616-008.82-008.84

Введение

В 1926 г. В.И. Вернадский впервые высказал предположение об участии органических веществ в образовании минералов, в частности свободных алю-

мокремниевых кислот (глин), карбонатов (известняков и доломитов) и ряда других [2]. Позже подтверждение этому было получено в работах по изучению влияния скелетов ископаемых организмов на формирование горных пород органогенного происхождения [12] и

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск

² Сибирский государственный медицинский университет, г. Томск

ряде исследований по другим направлениям, что привело к формированию биоминералогии как междисциплинарной науки, занимающейся изучением минералов органического происхождения [1, 3, 4, 6—11]. Исследования последних лет показали, что мочевые камни больных мочекаменной болезнью (МКБ) помимо неорганической составляющей имеют в своем составе целый ряд органических компонентов, в частности белков, и позволили предположить значительную роль органических компонентов в формировании конкремента при МКБ. Однако если минеральный состав мочевых камней хорошо изучен, так же как различные эпидемиологические аспекты минеральной составляющей, а именно: влияние местных климатических факторов, состава воды, характера питания и целого ряда других на минеральный состав камней, то органическая составляющая, ее роль в формировании структуры конкремента изучены значительно хуже.

Таким образом, цель работы — изучение макро- и микроскопических структурных особенностей мочевых камней человека с выявлением взаимосвязи органической и неорганической составляющих и роли последней в процессе формирования и роста камня.

Материал и методы

Исследование выполнено совместно сотрудниками кафедры общей геологии и землеустройства Института природных ресурсов Томского политехнического университета (ТПУ) и кафедры урологии Сибирского государственного медицинского университета (г. Томск).

Объектом исследования послужили мочевые камни (n=788), вышедшие у больных МКБ самопроизвольно либо извлеченные в результате хирургического вмешательства, не влияющего на целостность камня (уретеролитоэкстракции или открытой уретеролитотомии). В 466 (59%) случаях конкременты были получены у мужчин, в 322 (41%) случаях — у женщин, проживающих в г. Томске и Томской области.

Исследование мочевых камней было комплексным и включало изучение формы, цвета, характера поверхности, минерального и органического состава, а также внутренней структуры и зональности. Были использованы кристалломорфологические, поляризационно-оптические, рентгеноструктурные, электронномикроскопические, химические, нейтронно-активаци-

онные, а также компьютерные технологии изучения строения уролитов.

На первом этапе исследовали внешние макроскопические признаки камня (цвет, форма, размер) и анализировали морфологию его поверхности. Исследование морфологии поверхности и минерального состава нативного камня выполняли с помощью кристаллографического метода на бинокулярном микроскопе МБС-10 и тринокулярном микроскопе МСЗ00(ТFP). На втором этапе, используя поляризационно-оптический метод, детализировали минеральный состав камня и оценивали характер взаимоотношения между отдельными зернами минералов. Для этого готовили шлифы (тонкие срезы камня толщиной 0,03 мм), которые исследовали на поляризационном микроскопе «Полам» Л213М.

При выявлении сложного вещества исследование дополняли методом рентгеновского фазового анализа, позволяющего на основе дифракции провести качественный и количественный анализ поликристаллических материалов с определением их составляющих. При необходимости уточнения применяли также ряд химических исследований и компьютерную диагностику структурных особенностей.

По химическому составу выделяли следующие типы камней:

— оксалаты:

- уэвеллит оксалат кальция моногидрат $CaC_2O_4\cdot H_2O,$
- уэдделлит оксалат кальция дигидрат $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O;$
- фосфаты:
 - гидроксил-апатит фосфат кальция основной $Ca_5(PO_4)_3OH$,
 - карбонат-апатит сложный карбонат фосфата кальция $Ca_5(PO_4,CO_3)_3OH$,
 - брушит кислый фосфат кальция двухводный ${
 m CaHPO_4\cdot 2H_2O},$
 - витлокит трехкальциевый фосфат $Ca_3(PO_4)_2$, ньюбериит кислый фосфат магния трехводный $MgHPO_4$: $3H_2O$,
 - струвит фосфат магния и NH_4 -гексагидрат $MgNH_4PO_4$ · $6H_2O$;
- ураты:
 - мочевая кислота $Ca_5H_4N_4O_3$, мочекислый дигидрат $C_5H_4N_4O_3\cdot 2H_2O$, аммонийурат $C_5H_2O_3N_4(NH_4)_2$,

- натрийурат моногидрат $C_5H_2O_3N_4Na_2\cdot H_2O$, кальцийурат дигидрат $C_5H_2O_3N_4Ca\cdot 2H_2O$;
- органические камни: ксантин $C_2H_4N_4O_2$, гипоксантин $C_5H_4N_4O$, цистин $SCH_2CH(NH_2)COOH$;
- карбонатные камни:
 карбонат кальция (кальцит) CaCO₃, очень редко фатерит;
- оксидные камни в виде окислов и гидроокислов железа:

магнетит Fe_3O_4 , гематит Fe_2O_3 , лепидокрокит FeOH.

В составе мочевых камней анализировали также наличие гипса $CaSO_4$ ·2 H_2O , гопеита $Zn_3(PO_4)_2$ ·4 H_2O и некоторых других, которые редко, но встречаются в виде компонентов камня.

Следующий этап исследования состоял в оценке распределения химических элементов в структуре уролита. Для этого на базе учебно-научной лаборатории электронно-оптической диагностики МИНОЦ кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов ТПУ был проведен рентгеноспектральный анализ с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N с энергодисперсионной приставкой Bruker XFlash 4010. Съемку проводили в режиме обратнорассеянных электронов в условиях низкого вакуума (P = 40 Па).

По внутренней морфологии кристаллического строения все камни были разделены на три типа:

- 1. Друзы, представляющие собой агрегат кристаллов, наросших одним концом на какую-либо поверхность и ограненных лишь с одного конца, обращенного в сторону свободного пространства.
- 2. Сферолиты сферические образования, состоящие из тончайших волокон кристаллического вещества, радиально расположенных вокруг некоторого центра.
 - 3. Камни со смешанным типом морфологии.

Ритмическую зональность во внутренней структуре мочевых камней анализировали в шлифах методами лазерного микрозондирования. В частности, для изучения содержащихся в камне органических веществ и неорганических веществ, не имеющих кристаллического строения, применяли метод инфракрасной спектроскопии (спектрометр Specord-75 IR). Метод основан на воздействии электромагнитным

излучением в инфракрасном диапазоне на исследуемый камень и поглощении молекулами разных веществ камня только тех квантов излучения, частоты которых соответствуют частотам их валентных, деформационных и вибрационных колебаний. Это позволяло не только идентифицировать состав смесей, выделить чистые вещества, но и установить характер их распределения в камне. Кроме того, применяли метод электронно-растровой микроскопии (микроскоп BS, Tesla), при котором изображение, полученное при отражении электронов, позволяло определить количество фаз в материале, наблюдать микроструктуру материала без предварительного травления шлифа. Выявление структуры материала с помощью этого метода возможно потому, что химический состав зерен в многокомпонентных системах отличается от химического состава их границ.

По ритму чередования внутренней структуры камня выделяли:

- зональный, при котором зоны неорганического вещества четко упорядочены и чередуются с зонами органического происхождения в виде колец (рис. 5, 6);
- зернистый, при котором зоны неорганического вещества расположены беспорядочно в виде очерченных зерен, между которыми видны участки органического вещества;
- комбинированный ритм, при котором зоны с четкой ритмичностью перемежались с участками, имеющими зернистый ритм.

Результаты обрабатывали с помощью стандартных методов биологической и медицинской статистики с использованием программы Statistica for Windows 6.0 (StatSoft Inc., США). Дихотомические и порядковые качественные данные выражены в виде частот n и долей (%). Достоверность различий распределений признаков оценивали с помощью критерия согласия χ^2 , χ^2 с поправкой Йетса, точного критерия Фишера. Различия величин оценивали как достоверные при уровне p < 0.05.

Результаты исследования

Полученные мочевые камни были разнообразны по форме, цвету, размерам. Так, форма камней варьировала от округлой или овальной до причудливо неправильной сложной, по цвету — от почти белого и светло-серого до буро-желтого и темно-коричневого, по размеру — от 2 до 22 мм. Прямой взаимосвязи ме-

Экспериментальные и клинические исследования

жду формой, цветом, размерами камня и их химическим составом не выявлено. Поверхность камней могла быть классифицирована как ровная (гладкая), бугорчатая (усеянная многочисленными мелкими сферолитами (рис. 1), друзовидная (рис. 2), пористая и также не зависела от химического состава конкремента.

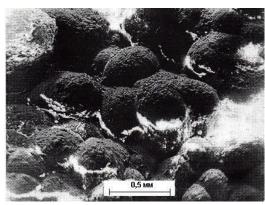


Рис. 1. Микросферолитовая (почковидная) поверхность мочевого камня. Микросферолиты сложены оксалатами кальция. Наблюдения в отраженном свете. Растровый электронный микроскоп РЭМ-200. Ув. 60

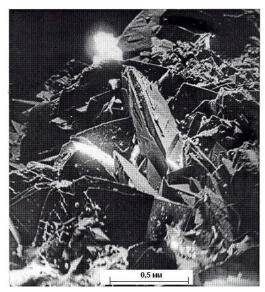


Рис. 2. Друзовидная (поликристаллическая) поверхность мочевого камня. Отчетливо видны многочисленные срастания кристаллов одноводного оксалата кальция (минерал — уэвеллит). Наблюдения в отраженном свете. Растровый электронный микроскоп РЭМ-200. Ув. 80

При изучении внутреннего строения мочевых камней установлено, что они имеют только полиминеральный состав, включающий два минерала и более. Чаще всего встречались оксалаты (58%), реже — камни сложного состава, включающие комбинацию минералов разных групп, еще реже — фосфаты и ураты, как казуистика — камни других типов (табл. 1), при этом структура распределения камней по химическому составу была одинаковой у мужчин и женщин. Из оксалатов чаще выявляли оксалат кальция моногидрат (уэвеллит), из фосфатов — карбонат-апатит, из уратов — мочевую кислоту и ее дигидрат. Другие минералы встречали значительно реже, а некоторые — лишь в единичных случаях.

Таблица 1 Распределение исследованных камией по химическому составу, абс. (%)

Тип камней по химическому составу	Мужчины	Женщины	Всего
Оксалаты	279	177	456 (58)
Фосфаты	48	35	83 (11)
Ураты	54	43	97 (12)
Камни сложного минерального			
состава	85	67	152 (29)
Все типы камней	466 (59)	322 (41)	788 (100)

Анализ внутренней морфологии показал, что наиболее частым был смешенный тип распределения кристаллов, реже кристаллы располагались в виде друз (рис. 3, табл. 2), еще реже — формировали сферолиты (рис. 4), при этом распределение типов внутренней организации камня было однотипным в камнях различного химического состава.



Рис. 3. Комбинированная структура мочевого камня, сложенная зернистыми и сферолитовыми образованиями. Наблюдения в тонком срезе (шлифе) на поляризационном микроскопе «Полам Л213М». Ув. 800

Полиенко А.К., Бощенко В.С., Севостьянова О.А.Взаимосвязь органических и неорганических веществ при формировании...



Рис. 4. Тонкослоистая структура мочевого камня, представленная чередованием слоев минерального и органического состава. Наблюдения в поляризованном свете при скрещенных николях (призмах) в тонком срезе (шлифе) на поляризационном микроскопе «Полам

Л213М». Ув. 800

Таблица 2 Внутренняя морфология камней по типу распределения кристаллов, абс. (%)

Тип камней по химиче-	Сфероли-	Друзовид-	Смешан-	Всего	
скому составу	товая	ная	ная		
Оксалаты	96 (21)	157 (34)	202 (45)	456 (58)	
Фосфаты	20 (24)	30 (35)	34 (41)	83 (11)	
Ураты	19 (20)	31 (33)	47 (47)	97 (12)	
Камни сложного мине-					
рального состава	31 (20)	55 (36)	66 (44)	152 (29)	
Все типы камней	166 (21)	273 (35)	349 (44)	788 (100)	

Во всех камнях помимо неорганических веществ обнаружены органические соединения, представленные белками, гликопротеинами и мукополисахаридами. При микроанализе органические соединения выглядели как включения или слои черного цвета, которые, чередуясь со слоями неорганического вещества, участвовали в формировании ритма внутреннего строения мочевого камня. Чаще обнаруживали смешанный (рис. 5, табл. 3) или зернистый ритм внутренней структуры, однако в четверти случаев внутренняя структура была строго ритмична и имела четко выраженную зональность (рис. 6).

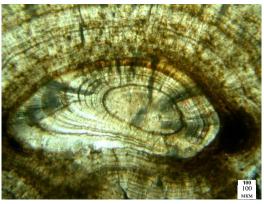


Рис. 5. Ритмическая зональность роста мочевого камня. Наблюдения в поляризованном свете при скрещенных николях (призмах) в тонком срезе (шлифе) на поляризационном микроскопе «Полам Л213М». Ув. 800

Таблица 3
Внутренняя структура камней по ритму чередования органических и неорганических составляющих, абс. (%)

Тип камней по хими-	Зональный	Зернистый	Комбиниро-	
ческому составу	ритм	ритм	ванный	Всего
			ритм	
Оксалаты	108 (24)	138 (30)	210 (46)	456 (58)
Фосфаты	23 (28)	26 (31)	34 (41)	83 (11)
Ураты	23 (24)	32 (33)	42 (43)	97 (12)
Камни сложного				
минерального состава	36 (24)	47 (31)	69 (45)	152 (29)
Все типы камней	190 (24)	243 (31)	355 (45)	788 (100)

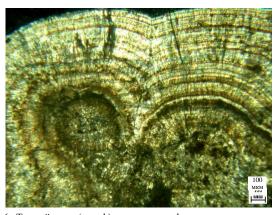


Рис. 6. Тонкий срез (шлиф) двух микросферолитов с ритмической зональностью. Наблюдения в поляризованном свете при скрещенных николях (призмах) на поляризационном микроскопе «Полам Л213М». Ув. 800

Частота обнаружения зонального, зернистого и смешанного ритмов внутренней структуры в оксалатах, уратах, фосфатах и камнях сложного минерального состава была сопоставима, т.е. внутренний ритм камня не зависел от его химического состава.

Обсуждение

В настоящем исследовании на большой выборке мочевых камней, применяя новые визуализационные технологии, в частности методы электронной микроскопии и лазерного микрозондирования, детально изучили внутреннюю и наружную структуру конкрементов, их химический состав, проанализировали взаимосвязь органической и неорганической составляющих и их возможную роль в процессе формирования и роста конкрементов.

Установили, что по внешнему виду, цвету и размерам камня нельзя судить о его химическом составе. Так, в ряде случаев камни совершенно разного химического состава имели одинаковые макроскопические характеристики (цвет, форма, характер поверхности). Напротив, конкременты близкого минерального состава у разных больных демонстрировали широкую дифференциацию цвета и формы. Эти данные хорошо согласуются с результатами ранее выполненных исследований, свидетельствующих, что только применение кристалломорфологических, поляризационно-оптических и ряда других специальных методов позволяет с уверенностью установить химический состав конкремента.

Структура распределения камней по химическому составу в Сибирском регионе в целом соответствовала таковой по России с доминированием оксалатов и камней сложного минерального состава [5]. Эта закономерность была справедливой как для мужчин, так и для женщин.

Ранее выявленное другими исследователями наличие в мочевых камнях органической составляющей позволило рассматривать мочевой конкремент как сложный биоминеральный объект. Установили, что все конкременты помимо неорганической составляющей имели органические компоненты, представленные белками, гликопротеинами и полисахаридами, которые играли существенную роль как на этапе образования камня, так и в процессе его роста, участвуя в формировании внутренней структуры. Так, было выявлено, что органические компоненты служат одним или несколькими ядрами, вокруг которых происходит кристаллизация неорганических составляющих камня. В случае когда органическое ядро было одно, распределение кристаллов в мочевом камне имело либо форму друзы (в этом случае рост кристаллов минералов происходил в одном направлении одним свободным концом), либо форму сферолита (рост кристаллов от единого центра происходил во всех направлениях более или менее равномерно, формируя сферу). В случае когда органических центров кристаллизации было два и более, выявляли смешанный тип внутренней структуры конкрементов, сочетающих признаки друзовидного и сферолитового строения. Было предположено, что тип распределения кристаллов во внутренней структуре камня зависит от локализации первичного органического ядра кристаллизации в мочевых путях человека. Например, если конкремент формируется в свободном пространстве чашечки или лоханки вокруг одного органического ядра и беспрепятственно флотирует в окружающей его моче, тип роста, более вероятно, будет происходить с формированием сферолита. Если же первичное ядро кристаллизации находится на стенке чашечки или инородного тела (при воспалении, травме, на инородном теле и т.д.), то, имея органическую точку фиксации, рост конкремента будет, скорее, происходить по типу друзы. То есть, анализируя внутреннюю структуру распределения минералов в мочевом камне, можно косвенно судить о тех патогенетических факторах и предпосылках, которые могли бы играть роль в формировании камня. Подтверждает факт влияния, скорее, патогенетических факторов, а не химических составляющих на внутреннюю структуру распределения минералов и то обстоятельство, что внутренняя структура камней не зависела от их химического состава.

Кроме того, анализ внутренней структуры показал, что органические вещества не только являлись пусковыми в зарождении конкремента, но и участвовали в процессе дальнейшего роста. Свидетельством этого служило обнаруженное в мочевых камнях чередование неорганических и органических компонентов с формированием различных ритмов внутренней структуры. Так, обнаружены камни с зернистой внутренней структурой, при которой органические вещества распределены в виде небольших участков между беспорядочно расположенными зернами неорганического вещества, камни с четко организованной зональной структурой в виде чередования колец органического и неорганического происхождения и камни с комбинированным ритмом. Известно, что содержание органического компонента в моче существенно возрастает при воспалении. Было предположено, что именно рецидивирующий воспалительный процесс может быть главным фактором формирования правильного концентрически-зонального строения органоминерального агрегата вследствие многократного повторения циклов кристаллизации минералов на слое оставшегося после эпизода обострения органического вещества. Напротив, в качестве основного патогенетического фактора роста камней с зернистым ритмом чередования можно рассматривать повышенное содержание минеральных компонентов в моче, непрерывно кристаллизующихся на имеющемся каркасе в произвольном направлении. Определенным подтверждением этого могут служить те факты, что ритм внутреннего строения камня не зависел от его минерального состава, а зернистый ритм чередования слоев более часто обнаруживали в конкрементах пациентов с микрокристаллическими нефропатиями.

Таким образом, мочевые камни являются органоминеральными агрегатами, демонстрирующими в процессе образования и роста тесную взаимосвязь органических и неорганических веществ, определяющих внутреннюю структуру распределения кристаллов минералов и ритм чередования слоев, при этом органическая составляющая является ядром или ядрами, на которых начинается процесс кристаллизации минералов, и компонентом, поддерживающим дальнейший рост камня.

Выводы

- 1. Макроскопические признаки камня (цвет, форма, характер поверхности и размеры) не отражают его химического состава.
- 2. В структуре распределения мочевых камней по химическому составу в г. Томске и Томской области преобладают оксалаты (58%) и камни сложного минерального состава (29%).
- 3. Мочевой камень во всех случаях является органоминеральным агрегатом, имеющим внутреннюю структуру, сформированную ритмом чередования слоев веществ органического и неорганического строения, и характером расположения отдельных кристаллов минералов.

- 4. Тип внутренней морфологии расположения кристаллов и ритм чередования органоминеральных составляющих в мочевых камнях не зависит от их химического состава.
- 5. Большая часть мочевых камней имеет смешанный (44%) или друзовидный (35%) тип расположения кристаллов и комбинированный (45%) или зернистый (31%) ритм чередования органических и неорганических составляющих.
- 6. Органическая составляющая является ядром или ядрами, на которых начинается процесс кристаллизации минералов мочевого камня и компонентом, поддерживающим дальнейший его рост.

Литература

- 1. *Биоминерализация* в организме человека и животных / В.Т. Волков, Н.Н. Волкова, Г.В. Смирнов и др.; под ред. В.Т. Волкова. Томск: Тандем-Арт, 2004. 498 с.
- 2. Вернадский В.И. Избранные сочинения. Т. 5. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 422 с.
- 3. *Голованова О.А., Борбат В.Ф.* Почечные камни. М.: Мед. книга, 2005. 171 с.
- 4. *Григорьев Д.П.* Минерал как организм // Проблемы генетической информации в минералогии. Сыктывкар, 1976. С. 6—7.
- 5. Гудков А.В., Бощенко В.С., Афонин В.Я. Контактная электроимпульсная литотрипсия // Урология. 2009. № 2. С 32—36.
- 6. *Кораго А.А.* Введение в биоминералогию. СПб.: Недра, 1992, 280 с.
- 7. *Мак-Коннелл Д.* Биоминералогия фосфатов и физиологическая минерализация // Фосфор в окружающей среде. М.: Мир, 1977. С. 462—481.
- 8. Полиенко А.К., Шубин Г.В. Органоминеральные образования в организме человека // Материалы 15-го съезда Междунар. минерал. ассоциации. Т. 2. Китай, 1990. С. 597—598.
- 9. Полиенко А.К., Шубин Г.В., Ваганов В.П. Патогенные органоминеральные образования в организме человека // Медицинская минералогия: материалы к 12-й регион. минерал. школе «Топоминералогические проблемы медицинской минералогии». Сыктывкар, 1991. С. 20—22.
- 10. Полиенко А.К., Шубин Г.В., Ермолаев В.А. Онтогения уролитов. Томск: Изд-во РИО «Пресс-Интеграл» ЦПК ЖК, 1997. 128 с.
- 11. Полиенко А.К., Бакиров А.Г. Основы кристаллографии и минералогии для урологов. Томск: Изд-во ТПУ, 2008. 108 с.
- 12. *Сребродольский Б.И*. Биологическая минералогия. Киев: Наукова думка, 1983. 102 с.

Поступила в редакцию 15.12.2011 г. Утверждена к печати 20.01.2012 г.

Экспериментальные и клинические исследования

Сведения об авторах

- $\pmb{A.К.}$ Полиенко канд. геол.-минерал. наук, доцент Института природных ресурсов НИ ТПУ (г. Томск).
- **В.С. Бощенко** кандидат медицинских наук, доцент кафедры урологии СибГМУ (г. Томск).
- **О.А. Севостьянова** ассистент кафедры ОГЗ Института природных ресурсов НИ ТПУ (г. Томск).

Для корреспонденции

Полиенко А.К., polienkoa@yandex.ru, vsbosh@mail.ru