

УДК 549.8

Ф.В.Зузук¹, Л.О.Василечко²

¹Луцьк. Волинський університет; ²Львів. Інститут матеріалів

ПРО ХОЛЕСТЕРИН У ЖОВЧНИХ КАМЕНЯХ

Дослідження жовчних каменів дало змогу виявити дві форми холестерину: моногідрат і ангідрит [2, 5]. Немає сумніву, що первинним у разі утворення конкрементів є моногідрат, оскільки камені формуються в жовчному середовищі, яке є водним розчином. Вміст води в печінковій жовчі досягає 97–98%, а в жовчі жовчного міхура – 82–86%.

Згідно з дослідженням [6], молекули води відіграють роль стабілізатора в процесі кристалізації холестерину. Вони містяться в тунелях, які зорієнтовані вздовж осі a в структурі моногідрату холестерину, де діють слабкі водневі зв'язки, що сприяє легкій міграції молекул води аж до виходу їх із мінералу. За даними [7], моногідрат холестерину трансформується в ангідрит на відкритому повітрі при температурі 20°C, тоді як у водному середовищі це явище настає при температурі 100°C. Моногідрат має таке молярне співвідношення: $0,98 \pm 0,17$ моль стерінової складової на 1 моль H_2O [7].

Кристалічні структури цих двох форм холестерину дуже споріднені між собою [6, 9]. Це зумовлює близькість як параметрів структурної комірки (табл. 1), так і значень міжплощинних відстаней, що були теоретично обчислені для обох форм холестерину. Як видно з табл. 2 і 3, за теоретично розрахованими відстанями ці дві форми холестерину слабо відрізняються. Незначна відмінність полягає в тому, що ангідрит має рефлекси з $d = 14,08$ та $13,55 \text{ \AA}$. Під час дослідження природних модифікацій холестерину із жовчних конкрементів виявлено, що у моногідраті немає рефлексів в інтервалі $15,0$ – $6,2 \text{ \AA}$, тоді як у цій же ділянці для ангідриту зафіксовано лінії середньої інтенсивності. Крім цього, у діапазоні $6,10$ – $3,82 \text{ \AA}$ в цілому простежується більша інтенсивність рефлексів у моногідраті, ніж в ангідриті. Рентгенометричними дослідженнями [7] доведено, що відрізнити ці дві форми холестерину можна також за даними малокутового розсіювання рентгенівських променів (рис. 1).

Моногідрат холестерину відрізняється від ангідриту за габітусом кристалів. У жовчі жовчного міхура та в жовчних протоках моногідрат холестерину є у вигляді пластинчастих кристалів [4, 8]. Конкременти характеризуються пластичними, луско- та голкоподібними морфологічними різновидами цього мінералу [1]. Голкоподібні, звичайно, трапляються у більшості випадків у разі сферолітового мотиву структури. Формування голкоподібних кристалів моногідрату залежить від фізико-хімічних умов, зокрема, очевидно, швидкості росту. На противагу моногідрату, ангідрит, за даними [7], трапляється тільки у вигляді голкоподібних кристалів. Ми спостерігали голкоподібні кристали ангідриту як новоутворення на поверхні сколів каменів у випадку зберігання їх протягом декількох років у герметично закритій посудині при кімнатній температурі. Такі кристалики найчастіше утворюють щіткоподібні агрегати. У разі звичайного зберігання конкрементів на повітрі при

кімнатній температурі відбувається процес переходу моногідрату в ангідрит без видимих морфологічних змін, тобто пластинчасті й лускоподібні кристали моногідрату, які формують камені, трансформуються в ангідрит, не втрачаючи своєї первинної форми.

Таблиця 1

Параметри структурної комірки моногідрату й ангідриту холестерину

Параметри структурної комірки	Моногідрат			Ангідрит		
	зразок А	зразок В	[6]	зразок 34	Bernal et al., за [7]	[9]
$a_0, \text{Å}$	12,37 (2)	12,39 (1)	12,39	14,16 (2)	14,0	14,127 (7)
$b_0, \text{Å}$	12,38 (2)	12,40 (2)	12,41	34,23 (4)	33,71	34,209 (18)
$c_0, \text{Å}$	34,31 (5)	34,37 (5)	34,36	10,47 (1)	10,46	10,481 (5)
$\alpha, ^\circ$	91,85 (4)	91,84 (4)	91,9	94,61 (4)	94,5	94,64 (4)
$\beta, ^\circ$	98,20 (3)	98,20 (3)	98,1	90,69 (5)	90,0	90,67 (4)
$\gamma, ^\circ$	100,86 (3)	100,85 (2)	100,9	96,44 (4)	95,9	96,32 (4)
Питома вага						
виміряна			1,045 г/см ³			1,03 г/см ³
обчислена	1,060	1,054	1,048 г/см ³			1,021 г/см ³

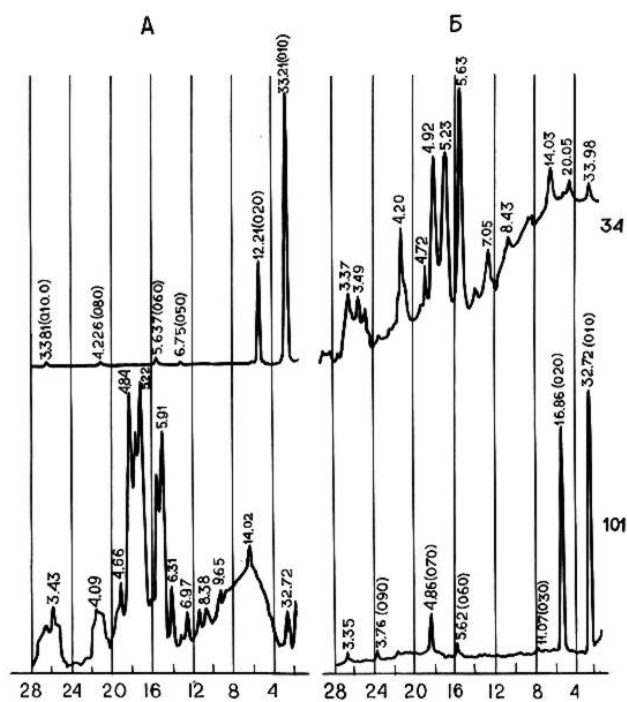


Рис. 1. Рентгенограми малокутового розсіювання моногідрату (А) і ангідриту (Б) [7]

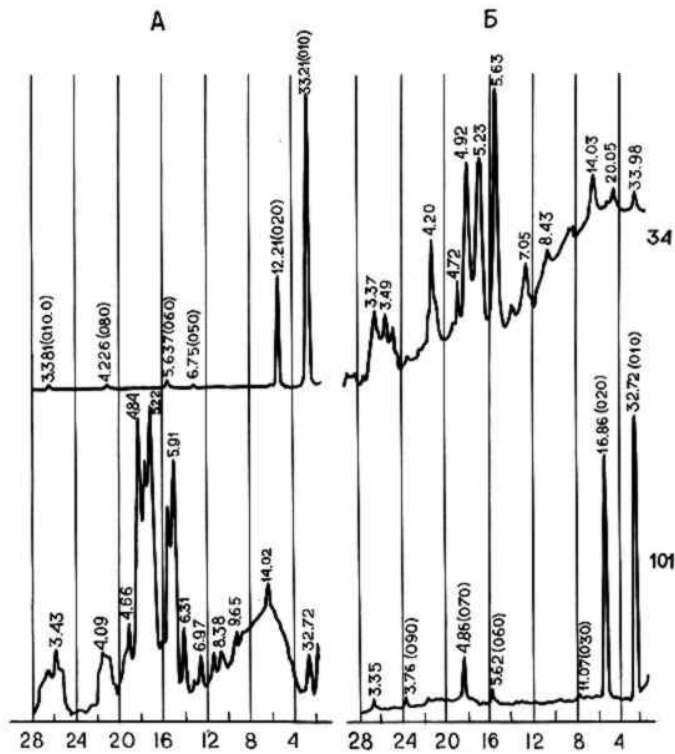


Рис. 2. Дифрактограми для тангенціальних (А) і торцевих (Б) поверхонь конкрементів, сформованих пластинчастими кристалами ангідриту холестерину. Зразки: 34 – оолітовий мотив структури, 101 – сферолітовий мотив структури.

Таблиця 2
Теоретично обчислені міжплощинні відстані моногідрату холестерину

d/n	hkl	d/n	hkl
34,3400	001	6,1348	$1\bar{1}4, 11\bar{4}, 114, 1\bar{1}\bar{4}$
17,1700	002	6,1085	$02\bar{1}, 021$
12,4150	$0\bar{1}0$	6,0966	$201, 20\bar{1}$
12,3900	100	6,0097	$015, 01\bar{5}$
11,6754	$01\bar{1}, 011$	6,0069	$105, 10\bar{5}$
11,6546	$10\bar{1}, 101$	5,8377	$02\bar{2}, 022$
11,4467	003	5,8273	$202, 20\bar{2}$
10,0606	$01\bar{2}, 012$	5,7233	006
10,0472	$10\bar{2}, 102$	5,5499	$120, 1\bar{2}0$
8,7699	$1\bar{1}0, 110$	5,5432	$210, 2\bar{1}0$
8,5850	004	5,4788	$121, 1\bar{2}\bar{1}, 12\bar{1}, 1\bar{2}1$
8,4972	$1\bar{1}\bar{1}, 1\bar{1}1, 111, 11\bar{1}$	5,4724	$211, 2\bar{1}\bar{1}, 21\bar{1}, 2\bar{1}1$

Закінчення табл. 2

d/n	hkl	d/n	hkl
8,4156	01 $\bar{3}$, 013	5,4568	02 $\bar{3}$, 023
8,4078	103, 10 $\bar{3}$	5,4483	203
7,8101	1 $\bar{1}\bar{2}$, 11 $\bar{2}$, 1 $\bar{1}$ 2, 112	5,4072	1 $\bar{1}\bar{5}$, 115, 1 $\bar{1}$ 5, 11 $\bar{5}$
7,0612	014, 01 $\bar{4}$	5,2809	12 $\bar{2}$, 1 $\bar{2}\bar{2}$, 122, 1 $\bar{2}$ 2
7,0566	104, 10 $\bar{4}$	5,2751	2 $\bar{1}\bar{2}$, 2 $\bar{1}$ 2, 212, 21 $\bar{2}$
6,9616	113, 11 $\bar{3}$, 1 $\bar{1}$ 3, 1 $\bar{1}\bar{3}$	5,1976	016, 01 $\bar{6}$
6,8680	005	5,1958	106, 10 $\bar{6}$
6,2075	020	5,0303	024, 02 $\bar{4}$
6,1950	200	5,0236	204, 20 $\bar{4}$
4,9939	1 $\bar{2}$ 3, 123, 1 $\bar{2}\bar{3}$, 12 $\bar{3}$	4,0155	302, 30 $\bar{2}$
4,9890	21 $\bar{3}$, 2 $\bar{1}\bar{3}$, 213, 2 $\bar{1}$ 3	3,9843	12 $\bar{6}$, 1 $\bar{2}\bar{6}$, 1 $\bar{2}$ 6, 126
4,9057	007	3,9818	21 $\bar{6}$, 2 $\bar{1}\bar{6}$, 2 $\bar{1}$ 6, 216
4,7930	11 $\bar{6}$, 1 $\bar{1}\bar{6}$, 1 $\bar{1}$ 6, 116	3,9252	130, 1 $\bar{3}$ 0
4,6608	124, 12 $\bar{4}$, 1 $\bar{2}$ 4, 1 $\bar{2}\bar{4}$	3,9189	310, 31 $\bar{0}$
4,6568	2 $\bar{1}\bar{4}$, 21 $\bar{4}$, 2 $\bar{1}$ 4, 214	3,9050	2 $\bar{2}$ 4, 224, 2 $\bar{2}\bar{4}$, 2 $\bar{2}$ 4
4,6052	025, 02 $\bar{5}$	3,8998	1 $\bar{3}$ 1, 131, 1 $\bar{3}\bar{1}$, 1 $\bar{3}$ 1
4,6001	205, 20 $\bar{5}$	3,8936	3 $\bar{1}$ 1, 311, 3 $\bar{1}\bar{1}$, 311
4,5624	01 $\bar{7}$, 017	3,8918	033, 03 $\bar{3}$
4,5612	107, 10 $\bar{7}$	3,8849	303, 30 $\bar{3}$
4,3849	2 $\bar{2}$ 0, 220	3,8554	118, 1 $\bar{1}\bar{8}$, 11 $\bar{8}$, 118
4,3496	2 $\bar{2}\bar{1}$, 22 $\bar{1}$, 221, 2 $\bar{2}$ 1	3,8489	02 $\bar{7}$, 027
4,3167	1 $\bar{2}$ 5, 125, 1 $\bar{2}\bar{5}$, 1 $\bar{2}$ 5	3,8459	207, 20 $\bar{7}$
4,3135	2 $\bar{1}\bar{5}$, 21 $\bar{5}$, 2 $\bar{1}\bar{5}$, 2 $\bar{1}$ 5	3,8265	1 $\bar{3}$ 2, 1 $\bar{3}\bar{2}$, 132, 1 $\bar{3}$ 2
4,2925	008	3,8206	312, 31 $\bar{2}$, 3 $\bar{1}$ 2, 31 $\bar{2}$
4,2814	1 $\bar{1}\bar{7}$, 1 $\bar{1}$ 7, 11 $\bar{7}$, 117	3,8156	009
4,2486	2 $\bar{2}\bar{2}$, 22 $\bar{2}$, 222, 22 $\bar{2}$	3,7278	034, 03 $\bar{4}$
4,2078	02 $\bar{6}$, 026	3,7217	304, 30 $\bar{4}$
4,2039	20 $\bar{6}$, 206	3,7129	1 $\bar{3}\bar{3}$, 1 $\bar{3}$ 3, 133, 13 $\bar{3}$
4,1383	030	3,7076	313, 31 $\bar{3}$, 3 $\bar{1}$ 3, 313
4,1300	300	3,6959	2 $\bar{2}$ 5, 225, 2 $\bar{2}\bar{5}$, 225
4,1086	031, 03 $\bar{1}$	3,6756	1 $\bar{2}$ 7, 127, 1 $\bar{2}\bar{7}$, 127
4,1005	301, 30 $\bar{1}$	3,6737	2 $\bar{1}\bar{7}$, 2 $\bar{1}$ 7, 217, 21 $\bar{7}$
4,0948	2 $\bar{2}$ 3, 223, 2 $\bar{2}\bar{3}$, 2 $\bar{2}$ 3	3,6472	01 $\bar{9}$, 019
4,0569	018, 01 $\bar{8}$	3,6466	10 $\bar{9}$, 109
4,0560	108, 10 $\bar{8}$	3,5698	134, 134, 1 $\bar{3}$ 4, 1 $\bar{3}$ 4

Примітки. Параметри структурної комірки: $a_0 = 12,39$; $b_0 = 12,415$; $c_0 = 34,34$ Å; $\alpha = 91,85^\circ$, $\beta = 98,20^\circ$, $\gamma = 100,85^\circ$. Просторова група P_1 . Си-випромінювання.

Таблиця 3
Теоретично розраховані міжплощинні віддалі ангідриту холестерину

d/n	hkl	d/n	hkl	d/n	hkl	d/n	hkl
33,8847	0 1 0	7,1560	1 $\bar{3}$ 1	5,6972	2 3 0	4,9059	1 1 $\bar{2}$
16,9423	0 2 0	7,0988	1 2 1	5,6504	2 $\bar{2}$ 1	4,8968	0 3 $\bar{2}$
14,0228	1 0 0	7,0524	2 $\bar{1}$ 0	5,6474	0 6 0	4,8943	1 $\bar{1}$ 2
13,5504	1 1 0	7,0414	2 0 0	5,6259	1 $\bar{5}$ 1	4,8828	2 3 1
12,5195	1 1 0	6,9263	1 4 0	5,5759	1 4 1	4,8782	0 2 2
11,4767	1 $\bar{2}$ 0	6,8627	0 4 1	5,5751	2 1 1	4,8635	1 0 2
11,2949	0 3 0	6,7785	1 3 $\bar{1}$	5,4893	2 2 $\bar{1}$	4,8516	1 $\bar{1}$ $\bar{2}$
10,4444	0 0 1	6,7781	1 3 1	5,4818	0 5 1	4,8407	0 $\bar{7}$ 0
10,2816	1 2 0	6,7769	0 5 0	5,4606	2 $\bar{3}$ 1	4,8248	1 $\bar{2}$ 2
10,2218	0 1 $\bar{1}$	6,7752	2 $\bar{2}$ 0	5,4558	1 $\bar{6}$ 0	4,8043	0 6 1
9,7565	0 1 1	6,7461	2 1 0	5,3293	2 $\bar{3}$ $\bar{1}$	4,7840	1 2 $\bar{2}$
9,3331	1 $\bar{3}$ 0	6,3912	1 $\bar{5}$ 0	5,2927	1 $\bar{5}$ $\bar{1}$	4,7431	1 $\bar{7}$ 0
9,2386	0 2 $\bar{1}$	6,3641	1 $\bar{4}$ 1	5,2924	1 5 1	4,7379	1 1 2
8,5795	0 2 1	6,3282	0 4 1	5,2568	2 2 1	4,7366	2 4 $\bar{1}$
8,4738	1 0 $\bar{1}$	6,3078	1 3 1	5,2267	0 1 $\bar{2}$	4,7314	2 $\bar{5}$ 1
8,4712	0 4 0	6,2987	2 $\bar{3}$ 0	5,2222	0 0 2	4,7219	3 $\bar{1}$ 0
8,3678	1 3 0	6,2598	2 2 0	5,1796	2 $\bar{5}$ 0	4,6995	1 6 $\bar{1}$
8,3250	1 $\bar{1}$ 1	5,9911	1 4 $\bar{1}$	5,1491	0 6 $\bar{1}$	4,6993	1 $\bar{6}$ $\bar{1}$
8,3068	1 0 1	5,9908	1 $\bar{4}$ $\bar{1}$	5,1408	2 4 0	4,6943	3 0 0
8,2207	1 1 $\bar{1}$	5,9127	0 5 $\bar{1}$	5,1293	2 3 $\bar{1}$	4,6848	1 $\bar{2}$ $\bar{2}$
8,2205	1 $\bar{1}$ $\bar{1}$	5,8956	2 0 $\bar{1}$	5,1143	2 $\bar{4}$ 1	4,6671	1 $\bar{3}$ 2
8,0054	0 3 $\bar{1}$	5,8570	1 5 0	5,1109	0 2 $\bar{2}$	4,6666	2 $\bar{6}$ 0
7,8793	1 $\bar{2}$ 1	5,8546	2 $\bar{1}$ $\bar{1}$	5,0982	0 1 2	4,6594	3 $\bar{2}$ 0
7,8333	1 1 1	5,8350	2 $\bar{1}$ 1	5,0509	1 6 0	4,6318	2 5 0
7,6450	1 $\bar{4}$ 0	5,7830	2 0 1	4,9850	1 $\bar{6}$ 1	4,6193	0 4 $\bar{2}$
7,5789	1 $\bar{2}$ $\bar{1}$	5,7631	2 1 $\bar{1}$	4,9483	2 $\bar{4}$ $\bar{1}$	4,5975	0 3 2
7,5785	1 $\bar{2}$ $\bar{1}$	5,7383	2 $\bar{4}$ 0	4,9425	1 5 1	4,5844	1 3 $\bar{2}$
7,3706	0 3 1	5,7182	2 $\bar{2}$ 1	4,9299	1 0 $\bar{2}$	4,5810	3 1 0
4,5543	2 $\bar{5}$ $\bar{1}$	4,2356	0 8 0	4,0220	1 4 2	3,7893	2 $\bar{4}$ $\bar{2}$
4,5378	1 2 2	4,2142	2 $\bar{7}$ 0	4,0207	3 $\bar{4}$ 1	3,7888	2 6 1
4,5374	0 7 $\bar{1}$	4,2042	2 1 $\bar{2}$	4,0027	0 6 $\bar{2}$	3,7887	1 8 $\bar{1}$
4,5168	3 $\bar{3}$ 0	4,2041	2 $\bar{1}$ $\bar{2}$	3,9963	3 2 1	3,7886	1 $\bar{8}$ $\bar{1}$
4,4973	2 4 1	4,2033	1 7 $\bar{1}$	3,9917	1 $\bar{8}$ 1	3,7880	1 6 $\bar{2}$
4,4549	1 $\bar{3}$ $\bar{2}$	4,2031	1 $\bar{7}$ $\bar{1}$	3,9914	2 $\bar{7}$ 1	3,7689	2 $\bar{5}$ 2
4,4453	1 $\bar{4}$ 2	4,1903	1 $\bar{4}$ $\bar{2}$	3,9865	2 6 $\bar{1}$	3,7650	0 9 0
4,4443	1 $\bar{7}$ 1	4,1896	2 $\bar{1}$ 2	3,9805	0 5 2	3,7581	3 $\bar{5}$ $\bar{1}$
4,4286	1 7 0	4,1870	1 $\bar{5}$ 2	3,9670	2 3 $\bar{2}$	3,7514	1 5 2
4,4086	1 6 1	4,1868	1 $\bar{8}$ 0	3,9669	2 $\bar{3}$ $\bar{2}$	3,7433	3 4 $\bar{1}$
4,3995	3 2 0	4,1839	2 6 0	3,9619	1 7 1	3,7427	1 $\bar{9}$ 0

Закінчення табл. 3

d/n	hkl	d/n	hkl	d/n	hkl	d/n	hkl
4,3499	2 $\bar{6}$ 1	4,1766	2 $\bar{6}$ $\bar{1}$	3,9559	3 $\bar{4}$ $\bar{1}$	3,7421	2 3 2
4,3488	2 5 $\bar{1}$	4,1732	3 3 0	3,9425	3 3 $\bar{1}$	3,7062	0 7 $\bar{2}$
4,3352	1 4 $\bar{2}$	4,1656	3 $\bar{3}$ 1	3,9396	2 $\bar{4}$ 2	3,6853	0 6 2
4,3179	3 $\bar{1}$ $\bar{1}$	4,1625	2 $\bar{2}$ 2	3,9369	1 8 0	3,6722	3 5 0
4,3154	3 0 $\bar{1}$	4,1534	2 0 2	3,9248	3 4 0	3,6654	2 $\bar{8}$ 1
4,3148	3 $\bar{4}$ 0	4,1475	3 1 1	3,9166	2 2 2	3,6585	2 7 $\bar{1}$
4,3125	0 5 $\bar{2}$	4,1281	2 5 1	3,9157	1 $\bar{6}$ 2	3,6480	1 $\bar{7}$ 2
4,2906	1 3 2	4,1261	3 $\bar{3}$ $\bar{1}$	3,9146	1 $\bar{5}$ $\bar{2}$	3,6441	1 $\bar{6}$ $\bar{2}$
4,2897	0 4 2	4,1152	3 2 $\bar{1}$	3,8397	3 $\bar{5}$ 1	3,6392	0 9 $\bar{1}$
4,2875	3 $\bar{1}$ 1	4,1104	2 2 $\bar{2}$	3,8297	2 $\bar{7}$ $\bar{1}$	3,6384	3 $\bar{6}$ 1
4,2596	0 7 1	4,1103	2 $\bar{2}$ $\bar{2}$	3,8256	3 $\bar{6}$ 0	3,6124	1 $\bar{9}$ 1
4,2585	3 $\bar{2}$ 1	4,0774	3 $\bar{5}$ 0	3,8225	2 $\bar{8}$ 0	3,6084	3 4 1
4,2518	3 $\bar{2}$ $\bar{1}$	4,0756	2 $\bar{3}$ 2	3,8167	0 8 1	3,5927	2 5 $\bar{2}$
4,2488	3 0 1	4,0629	1 5 $\bar{2}$	3,8114	3 3 1	3,5925	2 $\bar{5}$ $\bar{2}$
4,2446	3 1 $\bar{1}$	4,0586	2 1 2	3,7964	2 7 0	3,5873	1 8 1
4,2369	2 0 $\bar{2}$	4,0433	0 8 $\bar{1}$	3,7894	2 4 $\bar{2}$	3,5780	2 $\bar{6}$ 2
						3,5748	3 $\bar{7}$ 0

Примітки. Параметри структурної комірки: $a_0=14,172$; $b_0=34,209$; $c_0=10,481$ Å;
 $\alpha = 94,64^\circ$, $\beta = 90,67^\circ$, $\gamma = 96,32^\circ$. Просторова група P_1 . *Сп*-випромінювання.

Петрографічне вивчення конкрементів свідчить про те, що в більшості випадків це конкреції, серед яких можуть бути утворення зі сферолітовим або оолітовим мотивами структури. Часто в конкреціях ці мотиви чергуються [1, 3].

З метою вивчення орієнтації кристалів (зерен) холестерину в структурі каменів виконано рентгенівські дослідження в тангенціальному (зовнішня поверхня оболонок конкрементів) та радіальному (торець оболонок) напрямках для порівняння характеру цих дифрактограм з дифрактограмами полікристалічного холестерину без будь-якої орієнтації.

Рентгеноструктурним аналізом досліджуваних каменів із оолітовим і сферолітовим мотивами структури, які багато років зберігалися на відкритому повітрі при кімнатній температурі, доведено, що вони складаються із ангідриту.

Дослідження конкрементів (зразки №№ 34, 12, 102) із оолітовою структурою свідчать про те, що кристали ангідриту холестерину в окремих шарах структури каменю зорієнтовані так: грань $\{0\bar{1}0\}$ паралельна до напластування оболонок конкрементів. Тобто кристалографічний напрям $(0\bar{1}0)$ лускоподібних зерен ангідриту перпендикулярний до поверхні каменю чи цього окремого шару. Дослідження підтверджують, що можливі практично ідеальні варіанти орієнтації. Наприклад, на дифрактограмі зразка № 34, знятій у тангенціальному напрямі, є тільки рефлекси від площини $(0k0)$ і цілком нема рефлексів (hkl) (рис. 2, табл. 4). Протилежна картина є на дифрактограмі, що характеризує торцеву площину конкременту, де наявні всі рефлекси, за винятком $(0k0)$. Ступінь орієнтованості кристалів (зерен) може бу-

ти різним, що видно із дифрактограм зразків №№ 12 і 102. Наприклад, на рентгенограмі від тангенціальної площини, крім рефлексів $(0\bar{1}0)$, є ще інші лінії, зокрема $(h00)$, $(hk0)$ (див. табл. 4). З огляду на їхню інтенсивність можна стверджувати, що приблизно 10–30% зерен холестерину мають іншу орієнтацію. У зразку № 112 ще менший ступінь орієнтованості, оскільки на дифрактограмах, знятих від торцевих площин каменю, вже є рефлекси $(0\bar{1}0)$, (020) , хоча інтенсивність їхня не визначена.

Таблиця 4

Характеристика дифрактограм ангідриту холестерину залежно від його орієнтації в конкрементах

Номер зразка	Рефлекси від тангенціальних поверхонь	Рефлекси від торцевих поверхонь
34	Тільки рефлекси $(0k0)$ від $(0\bar{1}0)$ до $(0.16.0)$	Немає рефлексів $(0k0)$, усі інші відповідають стандартному неорієнтованому холестерину
12	Переважають інтенсивні рефлекси $(0k0)$, є окремі дуже послаблені рефлекси (100) , (200) , (110) , (200)	Дуже послаблені рефлекси $(0k0)$, всі інші відповідають стандартному неорієнтованому холестерину
102	Різко переважають рефлекси $(0\bar{1}0)$, (020) , є деякі слабо інтенсивні лінії $(00l)$, (hkl) , $(hk0)$	Незначні за інтенсивністю рефлекси $(0\bar{1}0)$, (020) , всі інші відповідають стандартному неорієнтованому холестерину
101	Є майже всі рефлекси, за винятком $(0\bar{1}0)$, (020)	Дуже інтенсивні лінії $(0\bar{1}0)$, (020) , а також рефлекси з $d = 5,26; 4,93 \text{ \AA}$ $(0\bar{1}2)$, (002) , $(10\bar{2})$ незначної інтенсивності
Зразок № 112 (шари від поверхні каменю до центра)		
Шар зі сферолітової структурою	Немає ліній $(0\bar{1}0)$, (020) ; є рефлекси в межах $d = 5,215\text{--}4,74 \text{ \AA}$ (002) , $(0\bar{1}2)$, (012) , $(10\bar{2})$, а також $d = 5,77 \text{ \AA}$ (201) , $(2\bar{1}1)$, $d = 4,575 \text{ \AA}$ (032) , $d = 3,466 \text{ \AA}$ (360)	Є рефлекси $(0\bar{1}0)$ і (020) , а також досить сильні лінії (100) , $d = 6,32\text{--}4,93 \text{ \AA}$ (131) , (201) , $(2\bar{1}1)$, (012) , (102) , $(0\bar{1}2)$, (002)
Шар неорієнтованого холестерину	Усі стандартні рефлекси неорієнтованого холестерину	Усі стандартні рефлекси неорієнтованого холестерину
Шар з оолітовою структурою	Є інтенсивні рефлекси $(0\bar{1}0)$, (020) , а також послаблені лінії з $d = 5,215 \text{ \AA}$ (002) , $(0\bar{1}2)$, $d = 5,162 \text{ \AA}$ (012) , $d = 4,93 \text{ \AA}$ $(10\bar{2})$	Послаблені рефлекси $(0\bar{1}0)$, (020) , є всі інші рефлекси стандартного неорієнтованого холестерину

Суттєво іншу картину бачимо в зразку № 101. Цей зразок має сферолітову будову. Як видно з рис. 2 і табл. 4, на дифрактограмі від тангенціальної площини зафіксовані майже всі рефлекси, за винятком $(0\bar{1}0)$, (020) та ін. Останні інтенсивно виділяються на рентгенограмі, знятій від торця каменю, всі інші лінії тут мають незначну інтенсивність. Отже, кристали переважно орієнтовані в радіальному напрямі

вздовж осі c [001], тобто площина $(0\bar{1}0)$ в більшості випадків паралельна до радіального напрямку в структурі каменю.

Крім каменів, які мають один мотив структури, сформований пластинчастими кристалами холестерину, ми досліджували конкремент № 112, будова якого визначена чергуванням оолітового, сферолітового та шару без будь-якої орієнтації (див. табл. 4). Зовнішній шар характеризує структура, де площина $(0\bar{1}0)$ ангідриту паралельна до радіального напрямку, за ним є прошарок без орієнтації кристалів, під яким – шар з тонкошаруватою оолітовою структурою, де кристали головно зорієнтовані площиною $(0\bar{1}0)$ за напластуванням, формуючи замкнуту систему. Орієнтація пластинчастих кристалів ангідриту холестерину в цих двох шарах, відповідно, така ж, як і у випадку, коли конкремент мав тільки один мотив структури.

Про особливості орієнтації в конкрементах вихідних кристаликів моногідрату холестерину можна робити висновки за структурними особливостями двох форм холестерину [5, 9]. Втрата моногідратом води призводить до трансформації параметрів його структурної комірки у параметри структурної комірки ангідриту за такою схемою:

моногідрат	⇒	ангідрит,
12,39 Å a	⇒	c 10,47 Å,
12,40 Å b	⇒	a 14,16 Å,
34,37 Å c	⇒	b 34,23 Å.

У такому випадку кристали моногідрату з оолітовим мотивом структури будуть розміщені гранню (001) паралельно до напластування, а вісь $[001]$ буде перпендикулярна до поверхні каменю (рис. 3).

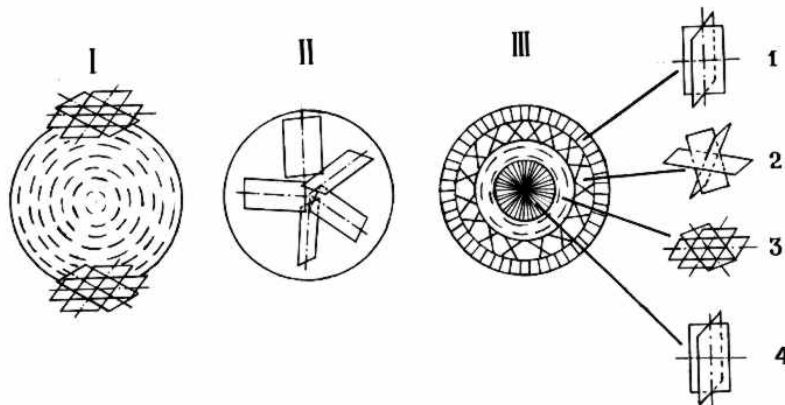


Рис. 3. Орієнтація пластинчастих кристалів моногідрату холестерину (до їхньої дегідратії) в оолітовому та сферолітовому мотивах структури конкрементів. Мотив структури: I – оолітовий, II – сферолітовий, III – чергування сферолітового (1, 4), без орієнтації (2) та оолітового (3).

У випадку сферолітового мотиву структури орієнтація вихідних кристалів моногідрату, за рахунок яких утворюються ангідрит, характеризується збігом напрямку a [100] з радіальним напрямом. Грані (001) і $(0\bar{1}0)$ лежать у площині поперечного ско-

лу конкременту (див. рис. 3). Як видно з дифрактограми ангідриту, на поперечному сколі (торець конкременту) найчастіше фіксується грань (001) моногідрату, тобто вона найбільше розвинута. Макроскопічне вивчення конкрементів також підтверджує той факт, що розвинуті пластинчасті кристали холестерину зорієнтовані широкою гранню паралельно до поперечного сколу, а їхній гострий кут ($79,15^\circ$) виходить на поверхню конкременту.

Рентгенівське вивчення орієнтації кристалів холестерину в конкрементах зі сферолітовим і оолітовим мотивами структури дає змогу пояснити, чому навіть у випадку тривалого зберігання каменів на відкритому повітрі при кімнатній температурі в одних випадках є моногідрат, а в інших – один ангідрит. Найшвидше дегідратація холестерину настає, очевидно, у випадку сферолітової структури, сформованої пластинчастими кристалами. За такого мотиву будови каменю зерна моногідрату зорієнтовані так, що вісь [100], уздовж якої в кристалічній структурі розміщені канали, де міститься вода, збігається з радіальним напрямом будови каменю. Це сприяє порівняно швидкому збезводненню моногідрату. Повільніше збезводнення відбувається тоді, коли вісь a [100] кристалів моногідрату лежить у площині шаруватості оолітового мотиву структури, формуючи в конкременті “замкнуту” систему. Найповільнішим збезводнення є у внутрішніх шарах конкрементів, які перекриваються шарами з оолітовим мотивом структури.

Виконані дослідження дають підставу зробити висновок, що фізико-хімічні умови визначають не тільки характер морфології кристалів холестерину, а й їхню орієнтацію, яка в кінцевому результаті виявляється у мотиві структури конкременту: сферолітовій або оолітовій. Холестерин, який формує жовчні конкременти, кристалізується в організмі людини у формі моногідрату. Швидкість збезводнення моногідрату і трансформація його в ангідрит прямо залежать від мотиву структури конкременту.

1. Зузук Ф.В., Мелешко Т.В., Мамчур Ф.И. Особенности состава и структуры биогенных минеральных образований (на примере камней печени) // Минерал. сб. 1987. № 41, вып. 1. С. 57–62.
2. Лонсдейл К., Сьютор Д. Кристаллографические исследования почечных и желчных камней // Кристаллография. 1971. Т.16, вып.6. С. 1210–1219.
3. Мелешко Т.В., Зузук Ф.В. Сферолито-дендритовые структуры желчных камней // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. 1989. Ч.113, вып. 2. С. 63–68.
4. Скуя Н.Я. Хронические заболевания желчных путей. Л., 1972.
5. Ananthkrishnan N., Rao B.B., Kapur B.M.L., Mishra R.K. Studies on gallstone composition. II. Analysis of biliary calculi by X-ray diffraction // Indian. J. Med. Res. 1975. Vol.63, № 6. P. 799–806.
6. Graven B. M. Crystal structure of cholesterol monohydrate // Nature. 1976. Vol. 260. P. 727–729.
7. Loomis C.R., Shipley G.G., Small D. M. The phase behavior of hydrated cholesterol // J. of Lipid Research. 1979. Vol. 20. P. 525–535.
8. Toshiaki O., Mitamura K., Miyagawa S. et al. A scanning electron microscopic study of gallstone development in men // Laboratory Investigation. 1974. Vol. 31, № 6. P. 969–704.

9. *Shieh H. S., Hoard L. G., Nordman C. E.* Crystal structure of anhydrous cholesterol // *Nature*. 1977. Vol.267. P.287–289.

F.V.Zouzouck¹, L.O.Vasyletchko²

¹*Louts'k. Volyn' University;* ²*Lviv. Institute of materials*

CHOLESTEROL IN GALLSTONES

Cholesterol, which forms gall concrements in the human body, crystallizes in the form of monohydrate. The orientation of monohydrate crystals determines the motive of stone structure. In the case of spherulitic structure with radial direction coincides axis [100] of cholesterol, but at the oölitic motive the crystallographic direction [001] of monohydrate is perpendicular to the stone surface. At keeping concrements in the open air at room temperature monohydrate transforms into unhydrous cholesterol within some time, and what's more, it transforms quicker in the spherulitic structure than in the oölitic.

Стаття надійшла до редколегії 14.04.1995