

# زمین‌شیمی سنگ‌های ادراری به عنوان یکی از بیومینرال‌های آسیب‌رسان؛ مطالعه موردی استان فارس

نسرین یاور عشایری

دانشجوی کارشناسی ارشد زمین‌شناسی زیست محیطی، دانشگاه شیراز

بهنام کشاورزی

استادیار بخش علوم زمین، دانشگاه شیراز

علیرضا زراسوندی

استاد گروه زمین‌شناسی، دانشگاه شهید چمران اهواز

فرید مَر

استاد بخش علوم زمین، دانشگاه شیراز

تاریخ دریافت: ۹۳/۳/۸ تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۴

yavar.nasrin@gmail.com

## چکیده

با توجه به اهمیت سنگ‌های ادراری به عنوان یکی از بیومینرال‌ها در بدن انسان، مطالعه ترکیب شیمیایی و کانی‌شناسی آن‌ها ضروری است. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد سنگ‌های ادراری مورد مطالعه از نظر کانی‌شناسی در پنج گروه کلسیم اگزالات، اسیداوریک، سیستین، کلسیم فسفات و سنگ‌های ترکیبی (وولیت، اسیداوریک، ودلیت) قرار می‌گیرند. تصاویر SEM فرم بلوری فازهای کانیایی را نشان داد. در مطالعات میکروسکوپی، وولیت مهمترین فاز کانیایی در بین فازهای مختلف می‌باشد. همراهی اوریسیت و وولیت نشان دهنده تغییر pH سیستم ادراری از اسیدی به قلیایی است. علاوه بر وولیت و اوریسیت، بیومینرال‌های کلسیم کربنات نیز مشاهده شدند. نتایج تجزیه به روش ICP-MS نشان داد کلسیم جزء اصلی در سنگ‌های ادراری است. غلظت روی و استرانسیوم در گروه‌های کلسیم فسفات بیشتر از کلسیم اگزالات و غیرکلسیمی است. همبستگی بالای بین روی و استرانسیوم با فسفر به دلیل نقش عنصر فسفر در حمل این عناصر در سنگ‌های ادراری است.

**کلمات کلیدی:** سنگ ادراری، کانی‌شناسی، بیومینرال، عناصر کمیاب، فارس

## مقدمه

(William et al., 1976; Wasserstein, 2011). همچنین حضور یا عدم حضور برخی از عناصر جزئی یا کمیاب در بدن عامل دیگری است که می‌تواند تشکیل سنگ‌های ادراری را تحت تأثیر قرار دهد (Touryan et al., 2004). برخی عناصر کمیاب می‌توانند مورفولوژی بیرونی بلورهای در حال رشد را تحت تأثیر قرار داده و سرعت فرآیندهای تبلور را افزایش یا کاهش دهند (Słojewski, 2011; Fang et al., 2005). مطالعه دقیق ارتباط عناصر با کانی‌ها یا گروه‌های کانیایی در بررسی اثر عوامل دیگر بر مقدار فلزات کمیاب بسیار مهم است (Kuta et al., 2013). آثار زیست‌محیطی فلزات کمیاب در حال تبدیل شدن به یک پدیده جهانی می‌باشد. به دلیل افزایش نگرانی آثار فلزات بر سلامت انسان (کشاورزی و همکاران، ۱۳۹۲)، پژوهش‌های متعددی در رابطه با سنگ‌های ادراری در بسیاری از نقاط دنیا انجام شده است. تجزیه و تحلیل و مطالعات کانی‌شناسی سنگ‌های ادراری و فرآیندهای تبلور نیز اهمیت ویژه‌ای در تعیین علت احتمالی محیطی و پاتوفیزیولوژیکی تشکیل سنگ دارد، می‌تواند در پیش‌گیری از تشکیل سنگ ادراری کمک کند (Giannossi and Summa 2013; Jing et al., 2010). در این پژوهش ترکیب شیمیایی و کانی‌شناسی نمونه‌های سنگ ادراری جمع‌آوری شده از استان فارس و ارتباط عناصر با گروه‌های کانیایی مختلف بررسی می‌شود.

## منطقه مورد مطالعه

ایران یکی از مناطق بحرانی واقع در کمربند سنگ ادراری آفریقا- آسیا با شرایط آب و هوایی مختلف است. شیوع سنگ کلیه با میزان متوسط ۵/۷٪ در

بیومینرال محصول فرآیندهای پیچیده‌ای است که توسط ارگانیسم‌ها در بدن انسان تشکیل می‌شود (Mann, 2001). استخوان و دندان بیومینرال-فیزیولوژیکی هستند که منشأ آنها در ارتباط با عملکرد بدن انسان است. بیومینرال‌پاتولوژیکی نیز به صورت خود به خودی در بدن انسان شکل می‌گیرد (Giannossi and Summa, 2012) و سنگ‌های ادراری محصول فرآیند زیست‌کانی‌زایی پاتولوژیکی در سیستم ادراری هستند (Kuta et al., 2012). اجزاء اصلی این سنگ‌ها می‌تواند ترکیبی از مواد آلی، معدنی یا ساختار بلوری یا بی‌شکل باشد (Hesse et al., 2009). سنگ‌های ادراری با توجه به محل تشکیل آنها در بخش‌های مختلف دستگاه ادراری به انواع کلیوی، حالب و مثانه تقسیم می‌شوند (Durgawale et al., 2010; Singh et al., 2009; Brikowski et al, 2008). سنگ‌های ادراری حدوداً ۴۰ ترکیب دارند و فراوان‌ترین ترکیبات شامل کلسیم اگزالات، فسفات و اوریک اسید است (Daudon et al., 2004; Hesse et al., 1988). بسیاری از این سنگ‌ها ترکیبی از دو یا چند فاز کانیایی هستند. این بی‌نظمی دلایل متعددی دارد و توسط شرایط فیزیوشیمیایی سیستم ادراری تعیین می‌شوند (Kuta et al., 2012). عوامل مختلفی از قبیل محیط، تغذیه، جنس، ژنتیک، جغرافیا، آب شرب، شغل، فرهنگ و بیماری‌های مرتبط می‌توانند در تشکیل سنگ‌های ادراری مؤثر باشند (Pourmand, 2012; Pearle, 2012; Schneider, 1985). تغذیه، محیط و ژنتیک از عوامل مهم خطر سنگ‌زایی هستند و می‌توانند ترکیب سنگ ادراری را تغییر دهند

کامل، نمونه‌ها در اسید HCl حل شدند. داده‌های به دست آمده با استفاده از نرم افزار آماری SPSS 19.0 تحلیل شد و برای تعیین ارتباط بین عناصر مختلف ضریب همبستگی اسپیرمن استفاده شد. همچنین از ۱۴ نمونه‌ی سنگ ادراری مقطع نازک تهیه شد و با میکروسکوپ نور پلاریزان در آزمایشگاه کانی-شناسی دانشگاه شیراز مورد مطالعه قرار گرفت. تعدادی از نمونه‌ها برای تعیین ساختار بلوری نمونه‌های سنگ ادراری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope) (لئو مدل 1455 VP) در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شهید چمران اهواز تصویربرداری شد.

### نتایج و بحث

مطالعات کانی‌شناسی سنگ‌های ادراری می‌تواند به درک اثرات متقابل عوامل و شرایط جغرافیایی، زمین‌شناسی و زیستی بر فراوانی و ترکیب سنگ‌های ادراری کمک کند. به همین منظور کانی‌شناسی نمونه‌های جمع آوری شده با استفاده از روش پراش پرتو X تعیین شد. پراش پرتو X به عنوان یک روش مناسب برای مطالعه ترکیب فازی سنگ‌های ادراری (مخصوصاً سنگ‌های با ترکیب چند فازی) انتخاب شد. نتایج کانی‌شناسی به صورت گروه بندی کانیایی در (جدول ۱) آورده شده است. ترکیب کانی‌شناختی نمونه‌های مورد مطالعه نشان داد سنگ‌های ادراری عمدتاً در ۵ گروه کلسیم اگزالات، اوریک اسید، سیستین، کلسیم فسفات و گروه ترکیبی (حاوی کانی‌های وولیت، اسیداوریک و ودلیت) رده‌بندی می‌شوند. رایج‌ترین گروه کانی‌شناختی مشاهده شده در نمونه‌ها گروه ترکیبی با فازهای وولیت، اسیداوریک و ودلیت است که ۴۴ درصد نمونه‌ها (۱۷ نمونه) را شامل می‌شود و پس از آن گروه کلسیم اگزالات با ۲۶ درصد (۱۰ نمونه) بیشترین تعداد را به خود اختصاص می‌دهد. گروه کلسیم اگزالات نیز شامل دو فاز کانیایی کلسیم اگزالات منوهیدرات یا وولیت ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) و کلسیم اگزالات دی‌هیدرات یا ودلیت ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) است. از بین فازهای کانیایی مختلف گروه کلسیم فسفات تنها فاز هیدروکسی آپاتیت شناسایی شد. بنابراین فازهای کانیایی وولیت، اوریسیت و هیدروکسی آپاتیت مهمترین فازهای موجود در سنگ‌های ادراری هستند، و کانی ودلیت فاز فرعی در بعضی نمونه‌های سنگ ادراری می‌باشد.

نقاط مختلف ایران تغییر می‌کند (Zarasvandi et al., 2012; Safarinejad, 2007). بروز سنگ کلیه در جنوب (کرمان و هرمزگان) و جنوب غرب (استان‌های فارس، بوشهر، خوزستان، ایلام و چهارمحال) کشور بیشتر است (Pourmand, 2012) و از غرب به شرق و از شمال به جنوب افزایش می‌یابد (Safarinejad, 2007). استان فارس در جنوب غرب کشور بین طول‌های  $50^\circ$  تا  $55^\circ$  شرقی و عرض‌های  $27^\circ$  تا  $31^\circ$  شمالی واقع شده است. شرایط آب و هوایی در این استان متفاوت بوده و شامل منطقه کوهستانی شمال و شمال غرب با زمستان‌های نسبتاً سرد و تابستان‌های معتدل؛ مناطق مرکزی با زمستان‌های گرم و خشک؛ و جنوب و جنوب شرقی با زمستان‌های معتدل و تابستان‌های بسیار گرم است. بیشینه دمای سالانه بین  $35^\circ\text{C}$  و  $40^\circ\text{C}$  در مرداد، و کمینه آن بین  $2^\circ\text{C}$  تا  $7^\circ\text{C}$  - در دی ماه می‌باشد. میزان بارش سالانه از ۱۰۰ mm در جنوب، تا ۲۰۰-۴۰۰ mm در شمال استان تغییر می‌کند.

### مواد و روش‌ها

۸۳ نمونه سنگ ادراری در فاصله زمانی فروردین تا مرداد ماه ۱۳۹۲ بعد از عمل جراحی باز در بیمارستان شهید فقیهی شیراز جمع آوری شد. از بیماران خواسته شد تا اطلاعات شخصی خود (سن، جنس، سابقه خانوادگی بیماری، وزن، آدرس) را قبل از عمل جراحی در پرسشنامه ثبت کنند. نمونه‌ها بعد از عمل در بطری‌های خشک پلی اتیلن قرار گرفت و تا زمان تجزیه شیمیایی در مکانی خنک نگهداری شدند. ۳۹ نمونه سنگ ادراری برای انجام آزمایشات مورد نظر انتخاب شد. در آزمایشگاه، هر نمونه برای حذف ادرار، خون و بقایای مواد آلی چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد و پس از خشک شدن، در هاون چینی خرد و همگن شدند.

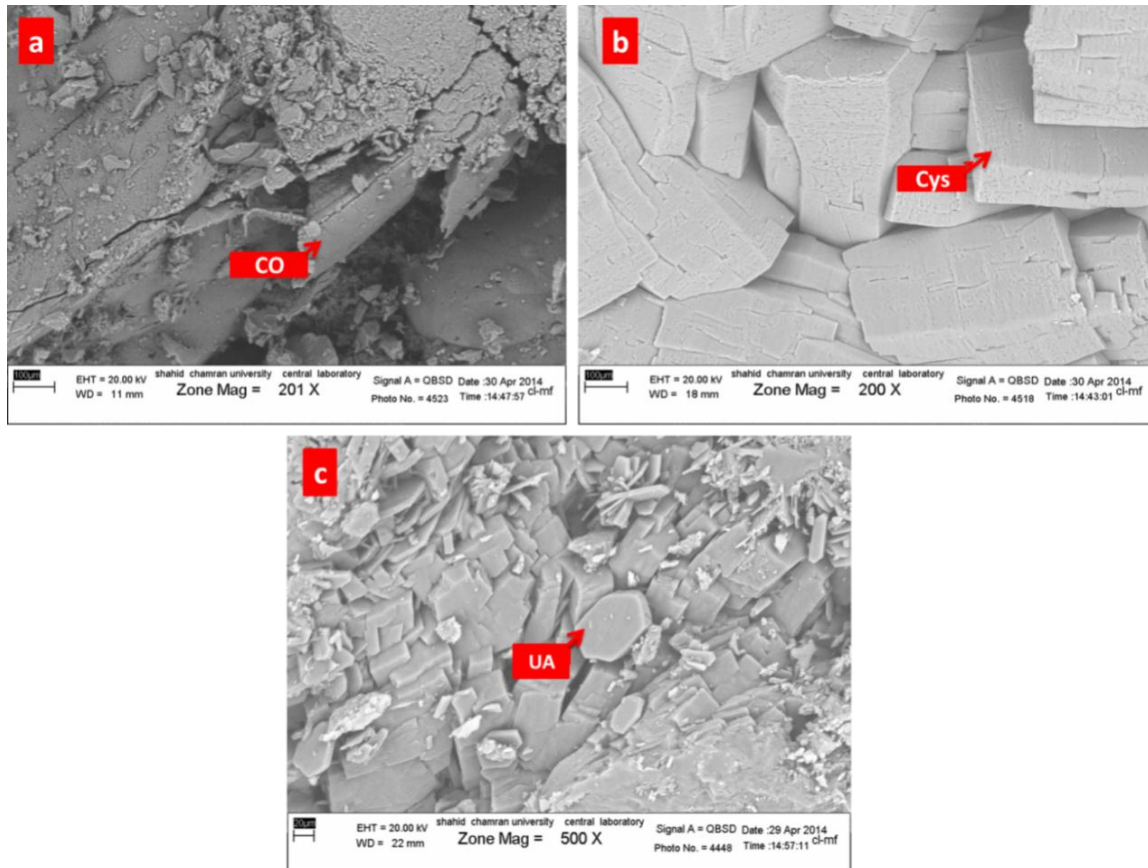
بخشی از نمونه‌های پودر شده برای دست‌یابی به ترکیب فاز بلوری برای آنالیز به روش پراش پرتو X (XRD) به آزمایشگاه کانسانان بینالود فرستاده شد. غلظت عناصر با روش ICP-MS در آزمایشگاه زراژما، تهران، اندازه‌گیری شد. در این روش ۰/۲۵ گرم از نمونه‌ها با اسیدهای  $\text{HNO}_3$ - $\text{HCl}_4$ - $\text{HF}$  در دمای  $200^\circ\text{C}$  به مدت ۵-۴ ساعت حرارت داده شدند. سپس برای هضم

جدول ۱. نتایج مطالعات کانی‌شناسی ۳۹ نمونه‌ی سنگ‌های ادراری مورد مطالعه.

گروه کانیایی	فازهای کانیایی		تعداد نمونه	درصد فراوانی (%)
	اصلی	فرعی		
۱. کلسیم اگزالاتی	۱. وولیت	-	۷	۱۸/۲
	۲. وولیت	ودلیت	۳	۷/۸
۲. اوریک اسید	اوریسیت	-	۸	۲۰
۳. سیستین	سیستین	-	۲	۵
۴. کلسیم فسفات	۱. هیدروکسی آپاتیت	-	۱	۲/۵
	۲. هیدروکسی آپاتیت	ودلیت	۱	۲/۵
۵. سنگ‌های مخلوط	۱. وولیت / اسیداوریک	ودلیت	۳	۷/۷۶
	۲. وولیت / اسیداوریک	-	۱۴	۳۶/۲۴

می‌شود (شکل ۱a). کانی سیستین نیز سیستم بلوری هگزاگونال را به خوبی نشان داد (شکل ۱b). با توجه به این که بلورهای اسیداوریک به طور معمول سیستم بلوری منوکلینیک دارند و به شکل منشوری تشکیل می‌شوند (Giannossi and Summa, 2012)، در تصاویر گرفته شده نیز شکل منشوری این بلورها کاملاً قابل تأیید است (شکل ۱c).

همچنین تصاویر تهیه شده از نمونه‌های سنگ ادراری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نتایج حاصل از آزمایشات پراش پرتو ایکس را تأیید می‌کند. با استفاده از تصاویر SEM می‌توان ریخت‌شناسی، فرم بلوری و نوع کانی سنگ‌های ادراری را بررسی کرد (Abboud, 2008b). کانی‌های کلسیم اگزالات مانند وولیت با سیستم بلوری منوکلینیک و ریخت-شناسی صفحه‌ای (Hesse et al., 2009)، در تصاویر SEM به خوبی دیده

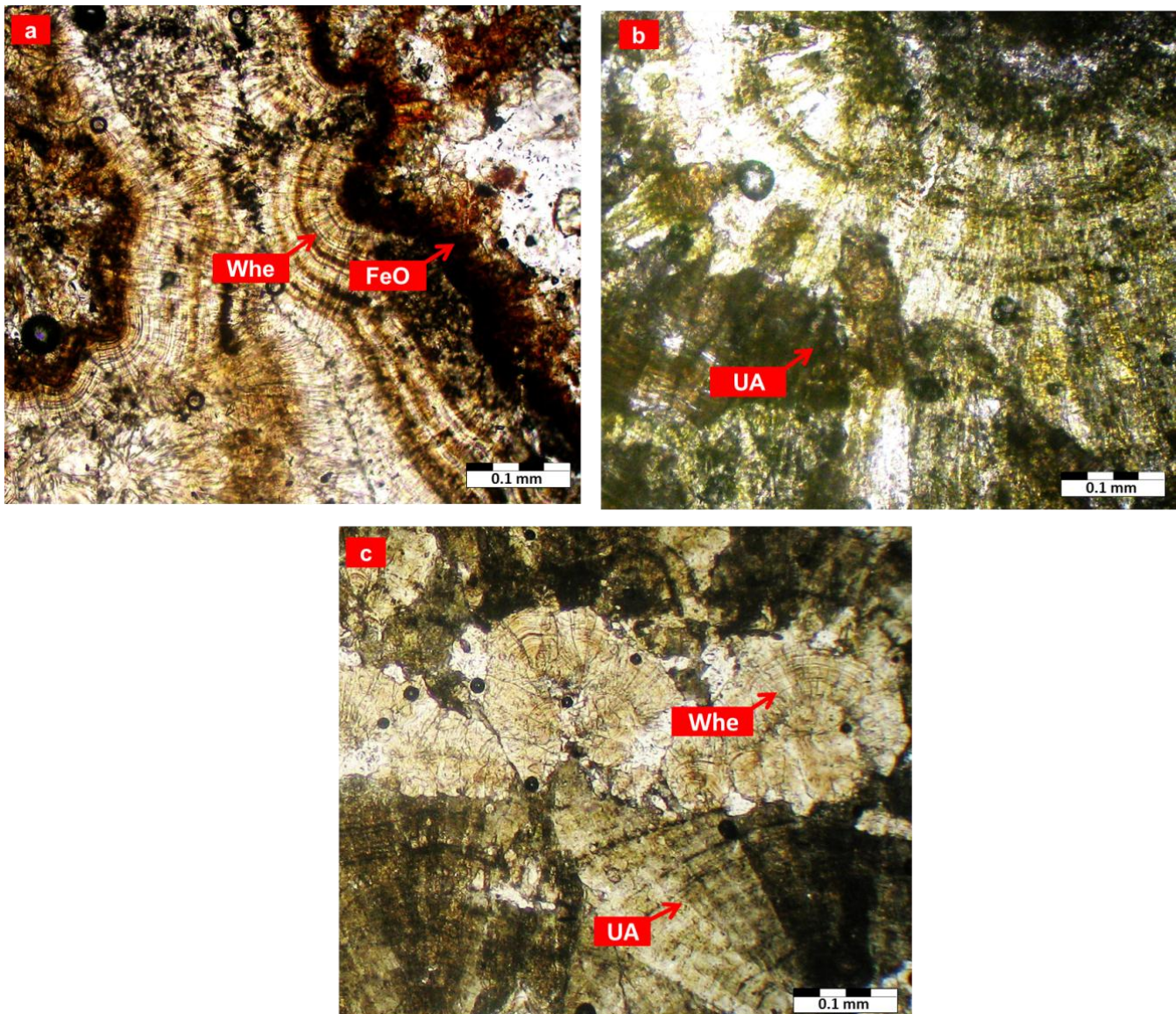


شکل ۱. (a) بلورهای منوکلینیک کلسیم اگزالات (CO)، (b) بلورهای هگزاگونال سیستین، (c) بلورهای منوکلینیک و منشوری شکل اسیداوریک در تصاویر SEM.

غلظت آهن در نمونه سنگ کلیه این مقطع ۹۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. (شکل ۲b) کانی‌های اوریسیت با رنگ زرد عسلی، و (شکل ۲c) تغییر از کانی اوریسیت در مرکز به وولیت با بافت گل کلمی در حاشیه سنگ را نشان می‌دهد. همراهی اوریسیت با وولیت نشان دهنده‌ی تغییر شرایط pH سیستم ادراری است. در سیستم ادراری با  $\text{pH} < 6$  بلورهای اسیداوریک رسوب کرده و منجر به تشکیل سنگ اسیداوریک می‌شود (Shekarriz et al., 2002; Hesse et al., 2009)، اما اگر سیستم ادراری قلیایی شود اسیداوریک به صورت محلول باقی مانده و رسوب نمی‌کند بنابراین شرایط برای تشکیل بلورهای کلسیم اگزالات مانند وولیت مساعد می‌شود. این تغییرات می‌تواند به دلیل عوامل محیطی (مانند تغذیه و آب آشامیدنی) و متابولیسم باشد. زیست-کانی‌ها انواع مختلفی دارند و یکی از ترکیبات رایج آن‌ها کلسیم کربنات با پلی‌مورف‌های کلسیت و آراگونیت است (McGrath, 2001).

مطالعه کانی‌شناسی مقاطع نازک با میکروسکوپ پلاریزان امکان شناسایی حضور مواد بلوری و آمورف را فراهم کرد. نتایج مطالعات میکروسکوپی نشان می‌دهد تنها دو گروه کانیایی کلسیم اگزالات (وولیت) و اسیداوریک (اوربست) در مقاطع نازک تهیه شده از نمونه‌های سنگ ادراری قابل تشخیص است. علاوه بر فازهای کانیایی وولیت و اوربست، بیومینرال‌های کلسیم کربنات، سیلیس آمورف و اکسید آهن نیز در بعضی از مقاطع مشاهده شد. بافت لایه‌ای شعاعی همراه با تناوبی از کانی‌هایی با رنگ قهوه‌ای و قهوه‌ای روشن تا بی‌رنگ از ویژگی‌های شاخص کانی‌های کلسیم اگزالات به ویژه کانی وولیت است (Afaj et al., 2005). وجود هسته‌ی بی‌شکل در مرکز لایه‌های متحدالمرکز نیز از دیگر ویژگی‌های گروه کلسیم اگزالات می‌باشد (Abboud, 2008b). (شکل ۲a) کانی وولیت با بافت شعاعی را نشان می‌دهند که رشد آن از حاشیه به سمت داخل همراه با مقدار بالای اکسید آهن است. حضور آهن در سنگ‌های اگزالات کلسیم ممکن است بخاطر به دام افتادن یون‌های آهن در سطح بلور یا در شبکه بلور باشد (Bazin et al., 2007).



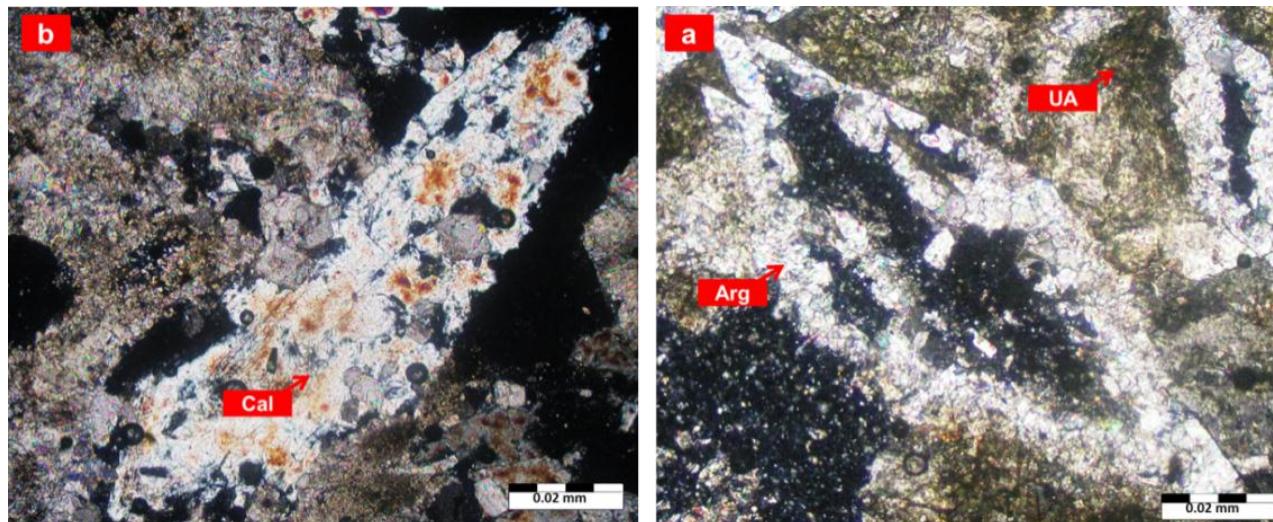


شکل ۲. (a) کانی وولیت به رنگ قهوه‌ای تا قهوه‌ای روشن با ساختار شعاعی و متحدالمرکز، (b) کانی اوریسیت به رنگ زرد عسلی، (c) همراهی کانی اوریسیت در مرکز با وولیت در حاشیه مقاطع نازک.

ودلیت (٪ ۳۷/۲۲) از نظر غلظت کلسیم در جایگاه دوم قرار می‌گیرد. با توجه به ترکیب شیمیایی هیدروکسی آپاتیت  $(Ca_5(PO_4)_3(OH))$  و حضور کلسیم به عنوان یک جز سازنده، غلظت بالای کلسیم در این کانی طبیعی است و برای شکل گیری آن به مقدار بالایی از یون کلسیم نیاز است. کمترین میزان کلسیم (٪ ۰/۶۸) و بیشترین میزان گوگرد (٪ ۳۴/۳) در سنگ‌های سیستمین  $(C_6H_{12}N_2O_4S_2)$  مشاهده شد. گوگرد از اجزاء اصلی سنگ‌های سیستمینی به شمار می‌رود (Hesse et al., 2009).

سنگ‌های فسفاتی بیشترین مقدار فسفر و منیزیم را نسبت به گروه‌های کانیاپی دیگر دارا می‌باشند. غلظت بالای سدیم در هیدروکسی آپاتیت طبیعی است. سدیم به دلیل شباهت شعاع یونی در ساختار بلوری جانشین کلسیم می‌شود (Abboud, 2008a).

در (شکل ۳) بیومینرال‌های کلسیت با بافت خودشکل و آراگونیت‌های لوزی شکل دیده می‌شود. در اینجا، بلورهای آراگونیت با بافت لوزی شکل در شکستگی‌های چشمی زمینه سنگ اسیداوریکی رشد کرده است. حضور این زیست‌کانی‌ها نشان می‌دهد علاوه بر فازهای وولیت و اوریسیت، بیومینرال‌هانیز در تشکیل سنگ‌های ادراری مؤثر هستند. (جدول ۲) غلظت متوسط عناصر در گروه‌های کانیاپی مختلف را نشان می‌دهد. کانی‌های کلسیم‌دار حدود ۵۰٪ زیست‌کانی‌های شناخته شده را شامل می‌شوند (Lowenstam and Weiner, 1989). این موضوع به دلیل نقش کلسیم در بیشتر عملکردهای اساسی در سوخت و ساز سلولی است (Lowenstam and Margulis, 1980; Simkiss and Wilbur, 1989; Berridge et al., 1998). کلسیم جزء اصلی انواع مختلف سنگ‌های ادراری می‌باشد. بیشترین غلظت کلسیم در سنگ‌های کلسیم فسفات‌ه حاوی فاز هیدروکسی آپاتیت (٪ ۴۳/۴۶) مشاهده شد. سنگ‌های کلسیم اگزالات حاوی هر دو فاز کانیاپی وولیت و



شکل ۳. (a) بلور آراگونیت با بافت لوزی شکل، (b) بلور کلسیت در مقطع نازک.

جدول ۲. غلظت متوسط عناصر در گروه‌های کانیایی مختلف مورد مطالعه.

عناصر	گروه ۱			گروه ۲ UA (n=8)	گروه ۳ Cys (n=2)	گروه ۴			گروه ۵		
	Whe (n=7)	Whe/Wed (n=3)	Total =10) (n=10)			CaP (n=1)	CaP/Whe (n=1)	Total (n=2)	Whe/UA (n=14)	Whe/UA/Wed (n=3)	Total (n=17)
Ca (%)	۲۴/۲۹	۳۷/۲۲	۲۸/۱۷	۱/۱۷	۰/۶۸	۴۳/۴۶	۰/۸۵	۲۲/۱۶	۱۲/۲۳	۲۲/۵۸	۱۴/۰۶
P (%)	۰/۳۹	۱/۱۳	۰/۶۱	۰/۱۰	۰/۰۲	۱۴/۴۵	۹/۷۷	۱۲/۱۱	۰/۳۰	۲/۱۰	۰/۳۸
Na (%)	۰/۱۶	۰/۱۵	۰/۱۶	۰/۰۷	۰/۰۲	۰/۸۶	۰/۶۵	۰/۷۶	۰/۱۹	۰/۱۲	۰/۱۴
K (%)	۰/۱۳	۰/۱۲	۰/۱۳	۰/۱۲	۰/۱۱	۰/۲۲	۰/۱۷	۰/۲۰	۰/۱۳	۰/۱۲	۰/۱۳
Mg (%)	۰/۰۹	۰/۰۴	۰/۰۷	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۷۹	۰/۳۹	۰/۵۶	۰/۰۳	۰/۰۸	۰/۰۳
S (%)	۰/۱۰	۰/۰۸	۰/۱۴	۰/۰۴	۳۴/۳	۰/۰۸	۰/۱۰	۰/۰۹	۰/۱۹	۰/۰۸	۰/۰۹
Fe (ppm)	۹۵/۱۴	۹۱/۰۰	۹۳/۹۰	۷۵/۸۸	۷۹/۰۰	۵۶/۰۰	۶۵/۰۰	۶۰/۵۰	۷۶/۱۴	۱۰۶/۶۷	۸۱/۵۳
Zn (ppm)	۶۶/۰۰	۱۰۸/۳۳	۷۸/۷۰	۶/۶۳	۶/۰۰	۹۷۹/۰۰	۵۲۵/۰۰	۷۵۲/۰۰	۳۹/۳۶	۱۰۹/۰۰	۵۱/۶۵
Sr (ppm)	۱۹۴/۳۳	۱۹۹/۴۷	۱۹۵/۸۷	۹/۴۹	۴/۶۵	۷۷۴/۸۰	۶۸۹/۶۰	۷۳۲/۲۰	۹۵/۰۴	۲۲۳/۷۷	۷۶/۱۱۷
Al (ppm)	۱۴۴/۷۱	۱۸۸/۰۰	۱۵۷/۷۰	۱۵۶/۷۵	۱۴۸/۰۰	۱۲۵/۰۰	۱۲۵/۰۰	۱۲۵/۰۰	۱۶۰/۷۱	۱۲۳/۶۷	۱۵۴/۱۸
Pb (ppm)	۱۱/۲۹	۱۳/۶۷	۱۲/۰۰	۱۱/۰۰	۱۹/۵۰	۱۴/۰۰	۱۸/۰۰	۱۶/۰۰	۱۱/۲۹	۱۱/۶۷	۱۱/۳۵
Cu (ppm)	۴/۷۱	۳/۳۳	۴/۳۰	۵/۰۰	۳/۵۰	۳/۰۰	۱۵/۰۰	۹/۰۰	۵/۲۹	۵/۳۳	۵/۲۹
Ba (ppm)	۰/۷۶	۳/۳۳	۱/۸۰	۲/۲۸	۶/۵۰	۹/۰۰	۱۰/۰۰	۹/۵۰	۲/۸۱	۲/۰۳	۲/۶۷
Cd (ppm)	۱/۰۱	۰/۷۵	۰/۹۳	۰/۵۰	۰/۵۸	۰/۰۵	۱/۰۱	۰/۵۳	۰/۰۷	۰/۰۵	۰/۰۷
Cr (ppm)	۸/۲۹	۳/۵۰	۶/۸۵	۴/۵۶	۱۹/۰۰	۱۰/۰۰	۹/۰۰	۹/۵۰	۷/۰۷	۷/۶۷	۷/۱۸

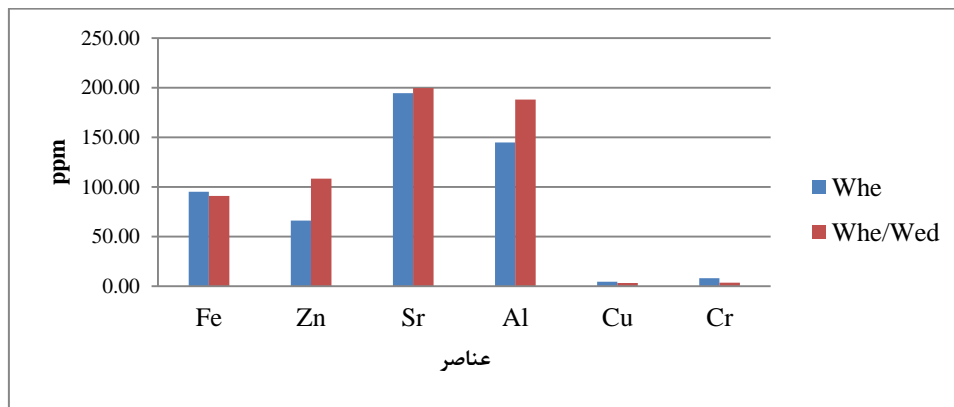
 Whe: whewellite, Wed: Weddellite, UA: Uric Acid, CaP: Calcium Posphate, Cys: Cystine  
 n: number of sample



تبدیل می‌شود و این احتمال وجود دارد روی طی این فرآیند آزاد شود (Giannossi et al., 2012). بنابراین عناصر کمیاب می‌توانند به تثبیت کلسیم اگزالات دی‌هیدرات (ودلیت) کمک کنند (Hesse et al., 1976). غلظت روی و استرانسیوم در سنگ‌های مخلوط نشانگر فازهای مختلف درون سنگ است (Perk et al., 2002). برای مثال، در گروه ۵ مورد مطالعه، سنگ‌های حاوی فازهای وولیت، اوریسیت و ودلیت غلظت روی و استرانسیوم (به ترتیب ppm ۱۰۹/۰۰ و ppm ۲۲۳/۷۷) بیشتر از سنگ‌های با فاز کانیاپی وولیت و اوریسیت (ppm ۳۹/۳۶ و ppm ۹۵/۰۴) در همان گروه است. مقدار آهن در سنگ‌های غیر کلسیمی (اسیداوریک و سیستین) نسبت به سنگ‌های کلسیمی (کلسیم اگزالات) کمتر است. مقدار بالای آهن می‌تواند ناشی از ویژگی مهارکننده  $Fe^{+3}$  طی تبلور کلسیم اگزالات باشد (Meyer and Meyer and, 1997). اثر مهارکنندگی مس بر سنگ‌های کلسیم فسفاتی را نشان دادند، اما هیچ اثری را برای رشد بلوری کلسیم اگزالات ثبت نکردند.

بنابراین یون‌های دوظرفیتی (مانند روی، استرانسیوم) به احتمال زیاد مستعد جایگزینی در سنگ‌های حاوی کلسیم هستند (Bazin et al., 2007). سنگ‌های کلسیم فسفات عناصر کمیاب بیشتری نسبت به کلسیم اگزالات دارند. به ویژه مقدار روی و استرانسیوم در کلسیم فسفات بیشتر از کلسیم اگزالات است. فسفات‌ها به عنوان مهمترین ماده معدنی حامل فلزات در سنگ‌های ادراری اثبات شده‌اند (Kuta et al., 2013).

مقدار فلزات سنگین (مانند روی و استرانسیوم) در بین سنگ‌های کلسیم اگزالات در ودلیت بیشتر از وولیت است (Joost and Tessadri, 1987). غلظت روی و استرانسیوم در گروه کلسیم اگزالات با فازهای کانیاپی و ودلیت (به ترتیب ppm ۱۰۸/۳۳ و ppm ۱۹۹/۴۷) بیشتر از فاز کانیاپی وولیت خالص (ppm ۶۶/۰۰ و ppm ۱۹۴/۳۳) مشاهده شد (شکل ۴). در واقع، غلظت عناصر در سنگ‌های ادراری وابسته به فاز کانیاپی است (Golovanova et al., 2006). غلظت روی در ودلیت در مقایسه با وولیت بیشتر است؛ زیرا ودلیت طی فرآیند تبلور تشکیل شده و سپس به وولیت



شکل ۴. مقایسه غلظت متوسط عناصر کمیاب بین سنگ‌های کلسیم اگزالات

فازهای کانیاپی اوریسیت به وولیت از مرکز به سمت حاشیه سنگ در مقاطع، می‌تواند به دلیل تغییر pH سیستم ادراری از pH اسیدی (شرایط تشکیل اوریسیت) به قلیایی باشد. فراوانی پلی‌مورف‌های کربنات کلسیم به عنوان بیومینرال‌های مهم در مقاطع مورد مطالعه به دلیل نقش کلسیم در بیشتر عملکردهای سوخت و سازی سلولی است. توزیع متفاوت عناصر کمیاب بین سنگ‌های ادراری کلسیمی و غیرکلسیمی در ارتباط با تمایل برخی از یون‌های مشابه (مانند Zn و Sr) از نظر بار و اندازه شعاع با کلسیم است که در فرآیند جانشینی وارد ساختار بلوری سنگ‌های کلسیمی می‌شوند. غلظت بالای Zn و Sr در سنگ‌های کلسیم فسفات نسبت به کلسیم اگزالات نشان داد فسفات می‌تواند به عنوان یک حامل فلز در سنگ‌های ادراری رفتار کند. محاسبه ضریب همبستگی بین عناصر نیز این نتایج را تأیید می‌کند. بنابراین زمین-شیمی‌دانان و کانی‌شناسان به دلیل داشتن فهم کافی در زمینه قوانین ترمودینامیکی کنترل کننده پایداری و واکنش‌پذیری کانی‌ها، سینتیک انحلال، رسوب و تشکیل آن‌ها و توانایی مطالعه سیستم‌های پیچیده می‌توانند نقش مهمی در کنترل و درمان بیماری سنگ‌های ادراری داشته باشند.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از شرکت "مطالعات مواد معدنی زراآزما" بخاطر تجزیه نمونه‌ها به روش ICP-MS ابراز می‌دارند. همچنین از "مرکز پژوهشی زمین‌شناسی پزشکی" دانشگاه شیراز بخاطر حمایت‌هایشان سپاسگزاریم.

ضریب همبستگی بین عناصر مختلف در (جدول ۳) آورده شده است. همبستگی مثبت بین منیزیم و فسفر (۰/۷۶۷) می‌تواند به دلیل تمایل ورود منیزیم به ساختار کانی‌های فسفاتی باشد. منیزیم یک عنصر مهم در رده‌بندی زیست‌شناختی است (Atakan et al, 2007)، و حضور آن در سنگ‌های ادراری معمولاً نشان دهنده افزایش غلظت آن در بدن انسان می‌باشد (Deeming and Webu, 1977). ارتباط سدیم (۰/۵۷۲) و پتاسیم (۰/۳۱۰) با فسفر نشان دهنده میل ترکیبی قوی فلزات قلیایی به فسفر در سنگ‌های ادراری است (Chandrajith et al., 2006). همبستگی بالای بین سدیم و کلسیم (۰/۶۳۳) بیانگر جانشینی کلسیم می‌باشد. فسفر ضریب همبستگی بالایی با روی (۰/۷۶۱) و استرانسیوم (۰/۷۴۸) دارد که می‌تواند به دلیل جایگزینی این عنصر با کلسیم در سنگ‌های فسفاتی به ویژه هیدروکسی آپاتیت باشد.

#### نتیجه‌گیری

براساس مطالعات کانی‌شناسی با استفاده از روش‌های پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی، سنگ‌های ادراری مورد مطالعه شامل پنج گروه کلسیم اگزالات، اسیداوریک، سیستین، کلسیم فسفات و سنگ‌های ترکیبی حاوی فازهای وولیت، اسیداوریک و ودلیت می‌باشد. در تصاویر SEM، کانی-های کلسیم اگزالات با سیستم بلوری منوکلینیک، سیستین با شکل بلوری هگزاگونال و کانی اسیداوریک با سیستم منوکلینیک و شکل منشوری حضور دارند. بررسی‌های میکروسکوپی بلورهای وولیت را به صورت لایه‌های شعاعی و متحدالمرکز نشان داد که از بلورهای اوریسیت قابل تفکیک می‌باشد. تغییر

جدول ۳. ضریب همبستگی اسپیرمن بین عناصر

	Ca	P	K	Na	Mg	S	Fe	Zn	Sr	Pb	Al	Ba	Cd
Ca	۱												
P	۰/۴۷۵**	۱											
K	۰/۱۹۴	۰/۳۱۰	۱										
Na	۰/۶۳۳**	۰/۵۷۲**	۰/۳۹۹*	۱									
Mg	۰/۶۶۵**	۰/۷۶۷**	۰/۳۷۸*	۰/۶۸۹**	۱								
S	۰/۳۵۸*	۰/۱۵۵	-۰/۰۳۱	۰/۳۲۴*	۰/۳۷۵*	۱							
Fe	۰/۰۶۹	-۰/۰۰۴	۰/۲۳۰	۰/۰۳۷	-۰/۰۳۱	۰/۰۳۸	۱						
Zn	۰/۶۳۸**	۰/۷۶۱**	۰/۳۷۹*	۰/۷۰۵**	۰/۷۹۲**	۰/۲۸۳	۰/۰۷۸	۱					
Sr	۰/۷۵۳**	۰/۷۴۸**	۰/۳۸۴*	۰/۷۴۶**	۰/۸۷۹**	۰/۳۷۴*	۰/۰۷۱	۰/۸۲۳**	۱				
Pb	-۰/۱۴۱	۰/۳۲۱*	۰/۰۰۳	-۰/۰۶۰	۰/۱۵۰	۰/۲۷۷	۰/۱۴۸	۰/۱۱۲	۰/۱۱۱	۱			
Al	۰/۱۳۳	۰/۲۰۲	۰/۱۳۱	۰/۱۱۴	۰/۱۱۹	۰/۰۹۷	۰/۵۳۰**	۰/۱۴۹	۰/۱۶۲	۰/۲۶۷	۱		
Ba	-۰/۲۱۵	۰/۲۵۳	-۰/۰۲۰	-۰/۰۳۳	۰/۰۵۶	۰/۱۸۸	۰/۰۳۴	۰/۰۸۰	-۰/۰۶۲	۰/۷۷۴**	۰/۰۴۶	۱	
Cd	-۰/۱۵۷	۰/۰۹۹	۰/۰۰۸	-۰/۱۹۳	۰/۰۲۲	۰/۱۳۱	۰/۱۰۶	۰/۰۳۷	-۰/۰۹۷	۰/۴۶۸**	۰/۰۴۸	۰/۳۰۳	۱

\*\*. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

\*. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

## منابع

کشاورزی. ب.، ابراهیمی. پ.، مُر. ف.، و حمزه. م. ع.، ۱۳۹۲، زمین‌شیمی و توزیع فلزات سنگین در رسوبات ساحلی و دریایی خلیج چابهار، مجله زمین‌شناسی کاربردی پیشرفته (۷).

- Abboud. I. A., 2008a, Concentration effect of trace metals in Jordanian patients of urinary calculi. *Environmental geochemistry and health* 30(1), p: 11-20.
- Abboud. I. A., 2008b, Mineralogy and chemistry of urinary stones: patients from North Jordan. *Environmental geochemistry and health* 30(5), p: 445-463.
- Afaj. A. H. and Sultan. M. A., 2005, Mineralogical composition of the urinary stones from different provinces in Iraq, *The Scientific World Journal* 5, p: 24-38.
- Atakan. I. H., Kaplan. M., Seren. G., Aktoz. T., Gül. H., and Inci. O., 2007, Serum, urinary and stone zinc, iron, magnesium and copper levels in idiopathic calcium oxalate stone patients. *International urology and nephrology*, 39(2), p: 351-356.
- Bazin. D., Chevallier. P., Matzen. G., Jungers. P., and Daudon. M., 2007, Heavy elements in urinary stones. *Urological research*, 35(4), p: 179-184.
- Berridge. M.J., Bootman. M.D. and Lipp. P., 1998, Calcium-A life and death signal. *Nature* 395, P: 645-648
- Brikowski. T. H., Lotan. Y., and Pearle. M. S., 2008, Climate-related increase in the prevalence of urolithiasis in the United States. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(28), p: 9841-9846.
- Chandrajith. R., Wijewardana. G., Dissanayake. C. B., and Abeygunasekara. A., 2006, Bio mineralogy of human urinary calculi (kidney stones) from some geographic regions of Sri Lanka. *Environmental geochemistry and health*, 28(4), p: 393-399.
- Deeming. S., and Weber. C., 1977, Evaluation of hair analysis for determination of zinc status using rats. *The American journal of clinical nutrition*, 30(12), p: 2047-2052.
- Durgawale. P., Shariff. A., Hendre. A., Patil. S., and Sontakke. A., 2010, Chemical analysis of stones and its significance in urolithiasis. *Biomedical Research*, 21(3), p: 305-210.
- Esteban. M., and Castaño. A., 2009, Non- invasive matrices in human biomonitoring: a review. *Environment international*, 35(2), p: 438-449.
- Fang. X., Ahmad. S.R., Mayo. M. and Iqbal. S., 2005, Elemental analysis of urinary calculi by laser induced plasma spectroscopy. *Lasers in Medical Science* 20, P: 132-137
- Fang. X., Ahmad. S. R., Mayo. M., and Iqbal. S., 2005, Elemental analysis of urinary calculi by laser induced plasma spectroscopy. *Lasers in Medical Science*, 20(3-4), p: 132-137.
- Giannossi. M. L. and Summa. V., 2012, A Review of Pathological Biomineral Analysis Techniques and Classification Schemes. *An Introduction to the Study of Mineralogy*. Eds. Prof. Dr. Cumhuriyalp. In Tech. ISBN, 978-953.

- Giannossi. M. L., and Summa. V., 2013, An Observation on the Composition of Urinary Calculi: Environmental Influence. In *Medical Geochemistry*( p: 67-90). Springer Netherlands.
- Giannossi. M. L., Summa. V., and Mongelli. G., 2012, Trace element investigations in urinary stones: A preliminary pilot case in Basilicata (Southern Italy). *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*,27(2), p: 91-97.
- GOLOVANOVA. O., PALCHIK. N., MAKSIMOVA. N. and IN. A., 2006, Comparative Characterization of the Microelement Composition of Kidney Stones from Patients in the Novosibirsk and Omsk Regions.
- Hesse. A., Tiselius. HG., Siener. R. and Hoppe. B., 2009, *Urinary stones: diagnosis, treatment, and prevention of recurrence*. 3rd revised and enlarged edition. Karger, Basel
- Hesse. A., Berg. W., Schneider. H. J. and Hienzsch. E., 1976, A contribution to the formation mechanism of calcium oxalate urinary calculi. *Urological research*, 4(4), p:157-160.
- Jing. Z., GuoZeng. W., Ning. J., JiaWei. Y., Yan. G., and Fang. Y., 2010, Analysis of urinary calculi composition by infrared spectroscopy: a prospective study of 625 patients in eastern China. *Urological research*, 38(2), p: 111-115.
- Joost. J., and Tessadri. R., 1986, Trace element investigations in kidney stone patients. *European urology*,13(4), p: 264-270.
- Khattech. I., and Jemal. M., 1997, A complete solid-solution exists between Ca and Sr in synthetic apatite. *Thermochim Acta*, 298, 23.
- Kuta. J., Machát. J., Benová. D., Červenka. R., and Kořistková. T., 2012, Urinary calculi- atypical source of information on mercury in human biomonitoring. *Central European Journal of Chemistry*, 10(5), 1475-1483.
- Kuta. J., Machát. J., Benová. D., Červenka. R., Zeman. J., and Martinec. P., 2013, Association of minor and trace elements with mineralogical constituents of urinary stones: A hard nut to crack in existing studies of urolithiasis. *Environmental geochemistry and health*, P: 1-12
- Kuta. J., Machát. J., Benová. D., Červenka. R., Zeman. J., and Martinec. P., 2013, Association of minor and trace elements with mineralogical constituents of urinary stones: A hard nut to crack in existing studies of urolithiasis. *Environmental geochemistry and health*, P: 1-12.
- Lowenstam. HA. and Margulis. L., 1980, Calcium regulation and the appearance of calcareous skeletons in the fossil record. In: *The Mechanisms of Biomineralization in Animals and Plants*. Omori M, WatabeN(eds) Tokai University Press, Tokyo, p: 289-300
- Lowenstam. HA. and Weiner. S., 1989, *On Biomineralization*. Oxford University Press, New York
- Mann. S., 2001. *Biomineralization: principles and concepts in bioinorganic materials chemistry* (Vol. 5). Oxford University Press.
- McGrath. K. M., 2001, Probing material formation in the presence of organic and biological molecules. *Advanced Materials*,13(12-13), 989-992.
- Meyer. J. L., and Angino. E. E., 1977, The role of trace metals in calcium urolithiasis. *Investigative urology*,14(5), 347-350.
- Meyer. J. L., and Thomas. Jr. W. C., 1982, Trace metal-citric acid complexes as inhibitors of calcification and crystal growth. II. Effects of Fe (III), Cr (III) and Al (III) complexes on calcium oxalate crystal growth. *The Journal of urology*, 128(6), 1376-1378.
- Munoz. J. A., and Valiente. M., 2005, Effects of trace metals on the inhibition of calcium oxalate crystallization. *Urological research*, 33(4), 267-272..
- Pal'chik. N. A., Moroz. T. N., Maksimova. N. V., and Dar'in. A. V., 2006, Mineral and microelement compositions of urinary stones. *Russian journal of inorganic chemistry*,51(7), 1098-1105.
- Pearle. M. S., Yair. L., 2012, *Urinary Lithiasis: Etiology, Epidemiology, and Pathogenesis in: Campbell-Walsh Urology*, 10<sup>th</sup>ed.
- Perk. H, Ahmet Serel. T., Kosar. A., Deniz. N., Sayin. A., 2002, Analysis of the trace element contents of inner nucleus and outer crust parts of urinary calculi. *Urologia internationalis*, 68:286
- Pourmand. G., and Pourmand. B., 2012, Epidemiology of Stone Disease in Iran. In *Urolithiasis*(pp. 85-87). Springer London.
- Romero. V., Akpinar. H., and Assimos. D. G., 2010, Kidney stones: a global picture of prevalence, incidence, and associated risk factors. *Reviews in urology*,12(2-3), e86.
- Safarinejad. M. R., 2007, Adult urolithiasis in a population-based study in Iran: prevalence, incidence, and associated risk factors. *Urological research* 35(2): 73-82
- Schneider. H. J., 1985, Epidemiology of urolithiasis. In *Urolithiasis: Etiology Diagnosis*(p: 137- 184). Springer Berlin Heidelberg.
- Shekarriz. B., and Stoller. M. L., 2002, Uric acid nephrolithiasis: current concepts and controversies. *The Journal of urology*,168(4), 1307-1314.
- Simkiss. K., Wilbur. K., 1989, *Biomineralization. Cell Biology and Mineral Deposition*. Academic Press, Inc., San Diego
- Singh. V. K., Rai. A. K., Rai. P. K., and Jindal. P. K., 2009, Cross-sectional study of kidney stones by laser-induced breakdown spectroscopy. *Lasers in medical science*, 24(5), 749-759.
- Singh. V. K., Rai. A., Rai. P., and Jindal. P., 2009, Cross-sectional study of kidney stones by laser-induced breakdown spectroscopy. *Lasers in Medical Science*, 24(5), 749-759.
- Słojewski. M., 2011, Major and trace elements in lithogenesis. *Central European Journal of Urology*, 64(2).
- Słojewski. M., Czerny. B., Safranow. K., Jakubowska. K., Olszewska. M., Pawlik. A., Sikorski. A., 2010, Microelements in stones, urine, and hair of stone formers: a new key to the puzzle of lithogenesis? *Biological trace element research*, 137(3), 301-316.



- Touryan. L. A., Lochhead. M. J., Marquardt. B. J., and Vogel. V., 2004, Sequential switch of biomineral crystal morphology using trivalent ions. *Nature Materials*, 3(4), 239-243
- Wasserstein. A. G., 2011, Epidemiology and natural history of nephrolithiasis. *Clinical Reviews in Bone and Mineral Metabolism*, 9(3-4), 165-180
- Weiner. S., and Dove. P. M., 2003, An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 54(1), 1-29.
- William. ID., Chrisholm. DG., 1976, *Scientific foundation of urology*, Heinemann Medical Book Ltd., London.
- Zarasvandi. A., Heidari. M., and Sadeghi. M., 2012, Major and trace element composition of urinary stones, Khuzestan province, Southwest, Iran. *Journal of Geochemical Exploration*.