

بررسی پراکنش فلزهای سنگین در خاک‌های اطراف کارخانه سرب و روی زنجان

یونس خسروی¹، عباسعلی زمانی، عبدالحسین پری زنگنه و محمدرضا یافتیان

استادیار گروه علوم محیط زیست، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، ایران؛ Khosravi@znu.ac.ir

استادیار گروه علوم محیط زیست، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، ایران؛ Zamani@znu.ac.ir

استاد گروه علوم محیط زیست، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، ایران؛ h_Zanganeh@znu.ac.ir

استاد گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، ایران؛ Yaftian@znu.ac.ir

دریافت: 95/8/8 و پذیرش: 95/12/2

چکیده

آلودگی خاک به فلزهای سنگین یک مشکل اساسی و در حال گسترش در کشور ما به شمار می‌آید. بنابراین آگاهی از الگوی توزیع مکانی خاک‌های حاوی فلزهای سنگین، می‌تواند نقش مهمی در ارزیابی پتانسیل آلودگی در یک منطقه داشته باشد. با این هدف در این پژوهش تلاش شد تا با استفاده از علم آمار مکانی، الگوی مکانی حاکم و تغییرات مکانی برخی از فلزهای سنگین شامل کبالت، نیکل، مس، روی، کادمیوم و سرب در خاک‌های اطراف کارخانه سرب و روی ایران در زنجان مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گیرد. بدین منظور 126 نمونه خاک در پیرامون کارخانه مزبور و از شعاع صفر تا 5000 متری از مرکز کارخانه و از عمق صفر تا 15 سانتی‌متری جمع‌آوری شد. نتایج تحقیق نشان داد که بالاترین میانگین غلظت فلزهای سنگین در خاک‌های سطحی مربوط به عنصر روی و کم‌ترین غلظت مربوط به کبالت بود ($Zn > Pb > Ni > Cu > Cd > Co$) که در مقایسه با استانداردهای جهانی خارج از دامنه محدوده‌های اندازه‌گیری شده قرار داشت. بر اساس نتایج آماره موران عمومی و در سطح یک درصد معنی‌داری، مشخص گردید تمامی فلزهای سنگین مورد بررسی در منطقه مورد مطالعه دارای ساختار فضایی بوده و از یک الگوی خوشه‌ای برخوردار بودند. پراکنش و توزیع مکانی فلزهای سنگین در منطقه مورد مطالعه به‌گونه‌ای بود که بیش‌ترین تمرکز لکه‌های داغ فلزهای سنگین در اطراف شرکت سرب و روی به ترتیب مربوط به فلزهای سرب، کبالت و روی بود. مقدار این فلزها در خاک در بیش‌ترین مقدار برحسب میلی‌گرم فلز بر کیلوگرم خاک به ترتیب برابر با 20، 2990 و 30167 اندازه‌گیری شد. مهم‌ترین دلیل چنین توزیعی برای این سه فلز را می‌توان فعالیت کارخانه دانست. نتیجه تحلیل تغییرنگارها در پراکنش فلزهای سنگین نشان داد که نمونه‌های خاک حاوی فلز نیکل، دارای وابستگی مکانی ضعیف، نمونه‌های خاک حاوی فلزهای مس، کادمیوم و سرب دارای همبستگی مکانی قوی و خاک‌های حاوی فلزهای کبالت و روی از همبستگی مکانی متوسط برخوردار بودند.

واژه‌های کلیدی: آلودگی خاک، آمار فضایی، موران عمومی، G^* ، کریجینگ

¹ نویسنده مسئول، آدرس: زنجان، کیلومتر 6 جاده تبریز، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه علوم محیط زیست

مقدمه

پایش تغییرات مکانی داده‌های محیطی جهت برنامه‌ریزی‌های صحیح و اصولی، چه در سطح ملی و چه در سطح منطقه‌ای موضوعی ضروری به شمار می‌آید. توجه به اصول اساسی نظیر چگونگی توزیع، ترتیب قرارگیری، الگوی رفتاری متغیرها و ارتباط بین آن‌ها در رسیدن به این مهم ضروری است (انسلین، 1998). روش‌های مختلف و قابل اعتمادی برای بررسی چگونگی رفتار و نوع الگوی توزیع این داده‌ها وجود دارد که دو روش آمار کلاسیک و آمار مکانی جایگاه ویژه‌ای دارند. در آمار کلاسیک، روش‌ها مبتنی بر استقلال مشاهدات نمونه استخراج شده از جامعه بنا شده‌اند. بدین معنی که عملکرد هر کدام از داده‌ها مستقل از داده‌های دیگر است و نحوه تأثیرگذاری آن‌ها بر یکدیگر و در فاصله‌ی مشخص بررسی نمی‌شود. اما در آمار مکانی، مشاهدات مستقل از یکدیگر نیستند و برحسب موقعیت قرار گرفتن نقاط در فضای مورد مطالعه به یکدیگر وابسته هستند (حسینی پاک، 1380).

بنابراین با قاطعیت می‌توان بین مقدار یک کمیت در جامعه نمونه‌ها و فاصله و جهت قرارگیری نمونه‌ها نسبت به هم ارتباط برقرار کرد. البته ممکن است نمونه‌های مجاور تا فاصله‌ی معینی در قالب ساختار مکانی به هم وابسته باشند، در این حالت بدیهی است که احتمال میزان تشابه بین مقدار مربوط به نمونه‌های نزدیک‌تر بیش‌تر است. زیرا در صورت وجود ساختار مکانی، تغییرات ایجاد شده در یک فضای معین شانس بیش‌تری برای تأثیرگذاری روی فضاهای نزدیک به خود را نسبت به فضاهای دورتر از خود دارند (عسگری، 1390). بر این اساس می‌توان گفت شانس وجود رابطه بین نمونه‌های دورتر کم‌تر خواهد شد. در تحلیل مکانی این تغییرات از طریق محاسبه پارامتری با عنوان اثر قطعه‌ای قابل پیش‌بینی است. در واقع اثر قطعه‌ای یک مقدار از واریانس در نتیجه عامل‌هایی نظیر تغییرات پارامتر مورد بررسی در فاصله‌های کم‌تر از کوتاه‌ترین فاصله قرارگیری نمونه‌ها نسبت به یکدیگر، خطاهای اندازه‌گیری و یا خطای ناشی از کاربرد و دیگر تغییرات قابل پیش‌بینی می‌باشد (چاپل و همکاران، 2013). بنابراین لحاظ نمودن موقعیت فضایی و همچنین وابستگی فضایی بین مشاهدات نمونه، به شناخت بیش‌تر جامعه مورد بررسی کمک می‌کند (محمدزاده، 1385).

آنچه در آمار مکانی نمود پیدا می‌کند، تحلیل فضایی داده‌های محیطی است. نخستین مرحله در تحلیل فضایی، شناسایی ساختار پراکنش داده‌ها است. منظور از

ساختار، وجود هر نوع رفتار فضایی غیر تصادفی است که بر اثر دلیل خاصی ایجاد شده است. در واقع، مراد از مفهوم تحلیل فضایی نخست توصیف پراکنش‌ها از نظر ساختار فضایی است. سپس، بر اساس رابطه‌ی فضایی آن‌ها با پراکنش‌های دیگر، استدلال برای دلیل وجودی آن‌ها صورت می‌گیرد (علیچانی، 1394). در تحلیل فضایی داده‌ها کوشیده می‌شود قوانین، نظام و الگوهای فضایی داده‌های محیطی با کمک مهارت‌های کارتوگرافی و روش‌های ریاضی و آماری کشف شود و سپس برای پردازش و تحلیل داده‌های فضایی به کار روند (گودچایلد، 1988). با توجه به تغییرات پیوسته فلزهای سنگین و وجود وابستگی مکانی بین یک نوع از فلزهای سنگین در یک محیط، می‌توان مقدار فلزهای سنگین در خاک را به عنوان یکی از مهم‌ترین متغیرهای محیطی نام برد که به‌خوبی می‌توان مفهوم آمار مکانی را در آن مشاهده کرد. از یک‌سو زمین شیمی خاک منبع طبیعی فلزهای سنگین است و از سوی دیگر فعالیت کارخانه‌های تولید فلز به ویژه سرب و روی یکی از منبع‌های اصلی انسانزاد تولید این فلزها هستند.

منظور از فلزهای سنگین در محیط‌زیست، عنصرهای فلزی هستند که چگالی پنج برابر آب دارند یا رشد و گسترش شهرنشینی و توسعه صنعت در دنیای مدرن امروزی حجم زیادی از فلزهای سنگین وارد منابع آب، خاک و هوا شده است. تجمع فلزهای سنگین به سبب غیر قابل تجزیه بودن آن‌ها در محیط زیست سبب می‌شود تا سمیت و خطر بیماری‌زایی آن‌ها افزایش پیدا کند (زمانی و همکاران، 2012 و 2015؛ شعاعی و همکاران، 2015). برخی از یون‌های فلزی مانند روی، مس، کروم، آهن و منگنز در مقادیر کم برای رشد بدن مورد نیاز است با این حال تجمع زیاد این یون‌های فلزی بیماری‌هایی برای موجود زنده به‌دنبال خواهد داشت. اما وجود برخی دیگر مانند جیوه، سرب، کادمیوم و آرسنیک برای رشد بدن غیرضروری است. بیماری‌هایی هم‌چون سردرد، سرگیجه، ناراحتی‌های عصبی، شکم درد، فشار خون، ایتای ایتای، آسیب به کلیه و در برخی موردها سرطان پوست و ریه نتیجه ورود فلزهای سنگین و تجمع آن‌ها در بدن انسان است (زمانی و همکاران، 2015؛ پری-زنگنه و همکاران، 2014). اندازه‌گیری مقدار فلزهای سنگین در خاک‌های آلوده سبب خواهد شد تا بتوان برای مدیریت زمین‌های آلوده، مکان‌های مناسب را برای آغاز فعالیت صنعت، کنترل بیماری‌های حاصل از فلزهای سنگین و مدیریت آب‌های سطحی و زیرزمینی برنامه‌ریزی و پیش‌بینی کرد.

است. کار حاضر در تابستان 1395 در گروه تحقیقاتی علوم محیط زیست دانشگاه زنجان انجام شده است. داده‌های مورد استفاده در این مطالعه در سال 1391 در همین گروه تحقیقاتی اندازه‌گیری شده است (زمانی و همکاران، 2015). کار حاضر به عنوان نخستین مطالعه در زمینه استفاده از تحلیل لکه‌های داغ با استفاده از آمار فضایی با موضوع فلزهای سنگین است. تاکید بر تغییرات مکانی فلزهای سنگین موجود در خاک و استفاده از تکنیک‌های آمار فضایی در تحلیل نوسانات مکانی آن‌ها نوآوری‌های این پژوهش می‌باشد.

مواد و روش‌ها

معرفی منطقه مورد مطالعه، روش نمونه‌برداری و اندازه‌گیری فلزهای سنگین

منطقه مورد مطالعه، شرکت ملی سرب و روی زنجان واقع در شهرستان زنجان و در موقعیت جغرافیایی 36 درجه و 37 دقیقه عرض شمالی و 48 درجه و 37 دقیقه طول شرقی است. این واحد در زمینی به وسعت 560 هکتار در 15 کیلومتری خاوری شهر زنجان استقرار یافته است که سالیانه 40 هزار تن شمش سرب و 20 هزار تن شمش روی تولید می‌کند. عمده‌ترین منطقه‌های آسیب‌پذیر تا شعاع حدود 12 کیلومتری این شرکت با توجه به شیب زمین، جهت بادهای غالب و جهت جریان آب‌های زیرزمینی، روستاهای سایان، دیزج، بناب و شهر زنجان می‌باشد (پری زنگنه و همکاران، 2012). پژوهش حاضر بر اساس اندازه‌گیری فلزهای سنگین کبالت، نیکل، مس، روی، کادمیم و سرب در شبکه‌ای متشکل از 125 نقطه در عمق 0 تا 15 سانتی‌متری خاک‌های اطراف کارخانه سرب و روی زنجان تا شعاع 5 کیلومتری صورت پذیرفته است. شکل یک موقعیت منطقه مورد مطالعه و پراکنش نقاط نمونه‌برداری را نشان می‌دهد. در هر ایستگاه برای نمونه‌برداری از خاک در محدوده‌ی هر نقطه مربعی با ضلع 2 متر رسم شد و از هر گوشه‌ی این مربع و مرکز آن یک نمونه خاک برداشته شد سپس نمونه‌ها با هم مخلوط گردید و در نهایت یک نمونه‌ی 500 گرمی انتخاب و در کیسه‌های پلاستیکی به آزمایشگاه علوم محیط زیست انتقال داده شد.

در آزمایشگاه، نمونه‌های خاک به مدت 24 تا 48 ساعت در هوای آزاد خشک شد و سپس از الک 2 میلی متری عبور داده شد. برای تعیین غلظت فلزهای سنگین در نمونه‌های خاک، سه گرم خاک توزین و به ظروف شیشه‌ای درب دار 100 میلی لیتری منتقل و به آن چند قطره آب اضافه شد، سپس به آن 21 میلی‌لیتر مخلوطی از 7 میلی‌لیتر نیتریک اسید غلیظ و 14 میلی‌لیتر

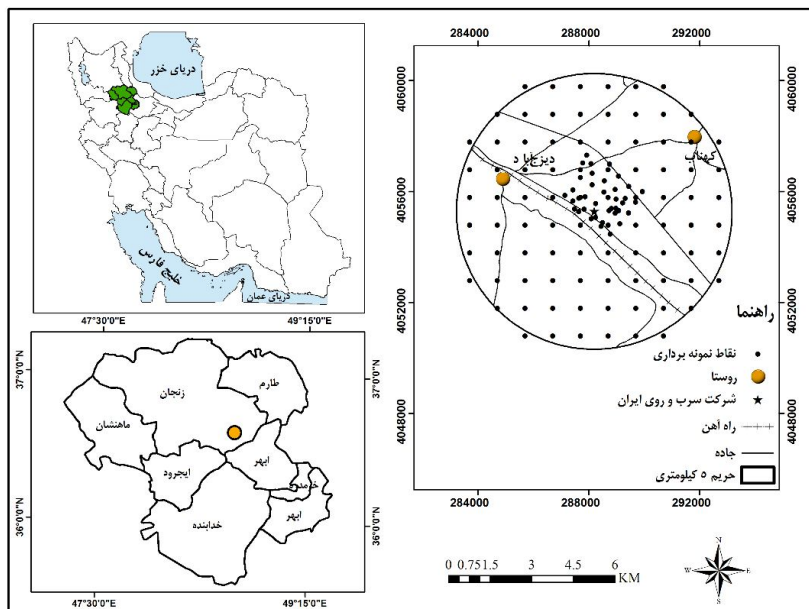
پایس خاک‌های آلوده تنها با انتخاب محدودی از ایستگاه‌های نمونه‌برداری در یک منطقه امکان‌پذیر خواهد بود و بایست از روش‌های آماری استفاده کرد تا بتوان از پراکنش و سازوکار پراکندگی آلودگی فلزهای سنگین و الگوی آن آگاهی یافت. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های آمار فضایی در تحلیل مقدار فلزهای سنگین در خاک، تاکید بر بعد مکانی آن‌ها است. به طوری که علاوه بر غلظت و مقدار این فلزها، به توزیع مکانی آن‌ها نیز بایست توجه شود. از رهگذر شناخت مکان و تحلیل مکانی این داده‌ها می‌توان نقاط مخاطره‌آمیز و دارای غلظت زیاد فلزهای سنگین را شناسایی و برای آن چاره‌جویی کرد.

روش کریجینگ برای داده‌هایی با برخورداری از پراکنش مکانی نامنظم مفیدتر هستند و بر اساس تئوری تغییرنگار و تحلیل ساختار مکانی انجام می‌پذیرد (ژانگ و همکاران، 2014). کریجینگ بر منطق میانگین متحرک وزن‌دار استوار است و به عنوان نخستین روش میان‌یابی است که به ساختار وابستگی فضایی داده‌ها توجه می‌کند (لی و همکاران، 2013). روش کریجینگ را می‌توان به شکل‌های کریجینگ معمولی، کریجینگ ساده، کریجینگ عام، کریجینگ لوگ نرمال، کریجینگ گسسته، کریجینگ شاخص و کوکریجینگ مشاهده کرد. هر کدام از این روش‌ها دارای ویژگی‌هایی است که آگاهی از آن‌ها جهت انتخاب روش مناسب در یک منطقه الزامی است. استفاده از روش کریجینگ معمولی در شرایطی که کاربر هیچ‌گونه اطلاعی از میانگین جامعه نمونه نداشته باشد توصیه می‌شود (وبستر و الیور، 2007).

با توجه به اهمیت موضوع آگاهی از پراکنش فلزهای سنگین در محیط زیست و اهمیت روش‌های آمار مکانی در تعیین الگوی پراکنش به دنبال کارهای انجام شده پیشین نظیر تام و همکاران، 2000؛ ایمپروتو و همکاران، 2003؛ وی و همکاران، 2009؛ فو و همکاران، 2013؛ کای و همکاران، 2015. خاندوزی و همکاران، 2015؛ و ژانگ و همکاران، 2016 در کار حاضر تلاش شده است تا از آمار فضایی - مکانی در بررسی پراکنش فلزهای سنگین در خاک‌های اطراف کارخانه سرب و روی زنجان به عنوان الگویی از یک کارخانه‌ی تولید کننده آلودگی فلزهای سنگین پرداخته شود. هدف از کار حاضر بررسی توانایی روش‌های مختلف آماری در تعیین الگوی پراکنش فلزهای سنگین می‌باشد تا اعتبار روش‌های پیش‌بینی آمار فضایی سنجیده شود و پراکندگی فلزهای سنگین در اطراف کارخانه تحلیل شود. به این منظور از آماره‌های موران و گتیس و هم‌چنین تحلیل واریوگرافی استفاده شده

صاف و با استفاده از آب مقطر به حجم 100 میلی‌لیتر رسانده شد. برای اندازه‌گیری مقدار فلزهای سنگین در نمونه‌های آبی تهیه‌شده از دستگاه جذب اتمی شعله (F-AAS Varian AA240) استفاده شد (زمانی و همکاران، 2012 و 2015).

هیدروکلریک اسید غلیظ اضافه شد و پس از مدت زمان 24 ساعت که این مخلوط در ظرف درب بسته قرار گرفت محتوی ظرف به بالن تقطیر 100 میلی‌لیتری منتقل و به مدت 2 ساعت رفلاکس شد. پس از سرد شدن محلول با استفاده از کاغذ صافی واتمن 42 این نمونه‌ها



شکل 1- موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه

روش تحقیق

به تفاوت‌های منطقه‌ای یا فضایی است که از بی‌نظیر بودن ذاتی هر مکان پیروی می‌کند (انسلین، 1998). تعیین درجه پخش بودن و یا متمرکز بودن عوارض در فضا با استفاده از آماره خودهمبستگی فضایی-موران عمومی² امکان‌پذیر است. در واقع این آماره با هدف توصیف ویژگی‌های فضایی یک متغیر در کل ناحیه به‌کار برده می‌شود و با استفاده از آن می‌توان میانگین تفاوت فضایی بین تمام سلول‌های فضایی و سلول‌های مجاور آن‌ها را شناسایی کرد (صادقی نیا و همکاران، 1392). آماره خودهمبستگی فضایی موران عمومی از رابطه یک محاسبه می‌شود (انسلین و همکاران، 2007)

$$I = \frac{N \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n W_{ij} Z_i Z_j}{S_0 \sum_{i=1}^n Z_i^2} \quad (1)$$

در این رابطه N تعداد مشاهدات، Z_i تفاضل بین مقدار خصیصه عارضه i با میانگین آن $(\bar{X}_i - \bar{X})$ ، W_{ij} وزن

برای اندازه‌گیری آماره‌های تعامل فضایی در ایستگاه‌های نمونه‌برداری، مدل‌های متفاوتی وجود دارد. در صورتی که متغیرهای فضایی اندازه‌گیری شده دارای مقیاس فاصله‌ای یا نسبی باشند، آماره‌های ارتباط فضایی نظیر شاخص موران عمومی (Anselin Moran's I)، آماره Getis-Ord G^* و تحلیل تغییرنگار در تحلیل فضایی این-گونه داده‌ها کاربرد فراوانی دارند (انسلین و همکاران، 2007؛ گووارتز، 1997) که در این بخش به هر کدام از این آماره‌ها به صورت مختصر پرداخته شده است.

آماره Moran's I

به عقیده انسلین¹ مکان دارای دو نوع تأثیر وابستگی فضایی و ناهمگونی فضایی است؛ نخست همان همبستگی فضایی یا پیوستگی فضایی است که به‌طورمستقیم از قانون تولر پیروی می‌کند. بدین معنی که ارزش‌های نزدیک به هم شباهت بیشتری با یکدیگر دارند و سبب تجمع فضایی می‌شوند. دوم تأثیر فضایی وابسته

² Spatial Autocorrelation- Moran's I

¹ Anselin

های سرد مقدارهای کمی هستند که تشکیل خوشه‌های معنی‌داری داده‌اند. با تشخیص مکان لکه‌های سرد و یا گرم این امکان وجود خواهد داشت که علاوه بر مشاهده تغییرات زمانی، به دلیل و علت چنین رخدادهایی پی برد. تحلیل زمین‌آمار و اریوگرافی

روش کریجینگ به عنوان یکی از مهم‌ترین روش‌های زمین‌آمار در تخمین آمار مکانی می‌باشد. بنابراین در این پژوهش نیز از این نوع کریجینگ استفاده شد. پیش از ورود داده‌ها به روش کریجینگ معمولی، داده‌ها با روش Log، نرمال شدند. تغییرنگار به عنوان قلب زمین‌آمار و نشان‌دهنده واریانس متوسط نقاط اندازه‌گیری با فاصله h است که نقش اساسی در توصیف و تشریح ساختار تغییرپذیری متغیرناحیه‌ای بازی می‌کند. کوچک بودن این واریانس نشانگر وابستگی زیاد و بزرگ بودن آن، بیانگر وابستگی کم است. با استفاده از رابطه عددی سه می‌توان مقدار تغییرنگار را محاسبه نمود (ژورنل و هوجبرگنس، 1978):

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{\alpha=1}^{N(h)} \{z(x_{\alpha}) - z(x_{\alpha} + h)\}^2 \quad (3)$$

در این رابطه: $z(x_{\alpha})$ مقدار نمونه در نقطه x_{α} که متغیر ناحیه‌ای هم نامیده می‌شود، $z(x_{\alpha} + h)$ مقدار نمونه در نقطه $x_{\alpha} + h$ ، $\gamma(h)$ مقدار تغییرنگار برای فاصله h (گام یا Lag) بین نمونه‌های $z(x_{\alpha})$ و $z(x_{\alpha} + h)$ و N تعداد جفت نقاط اندازه‌گیری شده به فاصله h می‌باشد. اجزای تغییرنگار را می‌توان به دامنه یا شعاع تأثیر (Range of Influence)، سقف یا آستانه (Sill)، اثر قطعه-ای (C_0)، مؤلفه ساختاردار (C) نام برد. برای بیان استحکام ساختار فضایی یک متغیر می‌توان از نسبت C/C_0 استفاده کرد که برابر است با نسبت بزرگی مؤلفه ساختاردار به مؤلفه بدون ساختار تغییرنگار. نسبت دیگری نیز بدین منظور وجود دارد و آن $C_0/C + C_0$ می‌باشد در واقع معرف آن است که چه مقدار از کل تغییرپذیری را اثر قطعه‌ای توجیه می‌کند (شابنبرگر و گوتوی، 2004). چنانچه این نسبت کم‌تر از 25 درصد باشد، نشان‌دهنده همبستگی مکانی قوی، بین 25 تا 75 درصد بیانگر وابستگی مکانی متوسط و بزرگ‌تر از 75 درصد نشان‌دهنده وابستگی مکانی ضعیف خواهد بود (کامبردلا و همکاران، 1994). تمامی تحلیل‌ها و توصیف‌های زمین‌آمار و آماری با استفاده از نرم افزار GS+ انجام شده است.

فضایی بین عارضه i و j که محدوده تأثیر وابستگی ساختار فضایی را نشان می‌دهد و بر اساس ارتباط همجواری (همسایگی) تعیین می‌شود. آماره موران عمومی دارای مقدارهایی بین 1 تا -1 است. با در نظر گرفتن یک سطح اطمینان، اگر مقدار آماره موران به عدد مثبت یک (+1) نزدیک باشد، خودهمبستگی فضایی بین داده‌ها وجود داشته و در نتیجه داده‌ها دارای الگوی خوشه‌ای می‌باشند. در صورتی که این آماره به منفی یک نزدیک باشد، آنگاه داده‌ها از هم گسسته و پراکنده می‌باشند و داده‌ها از نظر فضایی به صورت تصادفی قرار گرفته‌اند. بنابراین در آماره موران عمومی فرض صفر مبنی بر عدم وجود ارتباط فضایی در نمونه‌های فلزهای سنگین است و فرض یک بیانگر وجود همبستگی بین این داده‌ها به شمار می‌رود.

آماره Getis-Ord G^*

آماره G^* Getis-Ord به کمیت هر عارضه و همسایگانش توجه می‌کند. به طوری که اگر یک عارضه دارای مقدار زیادی باشد ولی همسایگانش از مقدارهای کم برخوردار باشند می‌توان گفت که این عارضه به تنهایی نمی‌تواند یک لکه داغ¹ معنی‌دار از نظر آماری باشد. برای این که یک عارضه به عنوان لکه داغ تلقی شود و از نظر آماری نیز معنی‌دار باشد، می‌بایست هم خود عارضه و هم همسایگانش دارای مقدارهای زیاد باشند. این آماره به صورت زیر (رابطه 2) محاسبه می‌شود (توماس و هاگت، 1980)

$$G_i^* = \frac{\sum_{j=1}^n W_{ij} X_j - \bar{X} \sum_{j=1}^n W_{ij}}{\sqrt{\frac{n \sum_{j=1}^n W_{ij}^2 - (\sum_{j=1}^n W_{ij})^2}{n-1}}} \quad (2)$$

در این رابطه X_j مقدار خصیصه برای عارضه j ، W_{ij} وزن فضایی بین عارضه i و j ، n برابر با تعداد کل عارضه‌ها، S واریانس متغیر x و \bar{X} میانگین می‌باشد. با توجه به این که خود آماره G_i^* نوعی امتیاز Z است بنابراین نیازی به محاسبه Z دیگری نیست. برای امتیاز Z مثبت و معنی‌دار از نظر آماری، هر چه امتیاز Z بزرگ‌تر باشد، مقدار بیش‌تر به میزان زیادی خوشه‌بندی شده و لکه داغ تشکیل می‌دهند. در مقابل هرچه امتیاز Z کوچک‌تر باشد، مقدار کم خوشه‌بندی شده و تشکیل لکه‌های سرد را می‌دهند. در این پژوهش لکه‌های داغ، مقدارهایی هستند که بیش‌ترین غلظت فلز سنگین را به خود اختصاص داده و خوشه‌های معنی‌داری را ایجاد کرده‌اند. هم‌چنین لکه-

¹ Hot Spot

جدول 1- ویژگی‌های آماری توصیفی فلزهای سنگین (میلی گرم فلز بر کیلوگرم خاک) موجود در خاک‌های سطحی (0-15 cm) اطراف کارخانه سرب و روی ایران (زمانی و همکاران، 2015)

عنصر	کمینه	بیشینه	میانگین	میانه	انحراف معیار	استاندارد کیفیت خاک کانادا ^a	محدوده‌ی اعلام شده در مقالات ^b
کبالت	nd	20/33	4/16	3/53	3/91	300 ^c - 40 ^d	-
نیکل	nd	69/87	26/38	24/9	13/81	500 ^c - 150 ^d	2-750
مس	4/83	85/97	18/31	17/18	8/18	500 ^c - 150 ^d	2-250
روی	50/88	30167	684/11	111/14	3489	1500 ^c - 600 ^d	1-900
کادمیم	nd	234/67	5/79	0/53	26/43	-	0/01-2
سرب	nd	2990	119/59	23/83	345/42	1000 ^c - 375 ^d	2-300

a: Typical literature ranges ; b. Canadian Soil Quality Guideline ; c: کاربری اراضی صنعتی، d: کاربری اراضی کشاورزی، nd: کم‌تر

از حد تشخیص دستگاه

نتایج

فضایی فلزهای سنگین در منطقه مورد مطالعه دارای خودهمبستگی مکانی هستند یا نه و این توزیع به چه صورت است.

نتایج آماره موران عمومی برای فلزهای سنگین کبالت، نیکل، مس، روی، کادمیم و سرب به صورت خلاصه در جدول (2) قابل مشاهده است. مقادیرهای بدست آمده از آماره موران عمومی و هم‌چنین ویژگی‌های آن برای تمامی فلزهای سنگین حاکی از معنی‌داری آن‌ها در سطح احتمال یک درصد می‌باشد. بر این اساس فلزهای سنگین مورد بررسی در منطقه مورد مطالعه دارای ساختار مکانی بوده و توزیع آن‌ها به صورت تصادفی نمی‌باشد؛ بدین معنی که مقادیرهای زیاد و یا کم آن‌ها تمایل به متمرکز شدن یا خوشه‌ای شدن در فضا را دارند. بر اساس جدول 2 بیش‌ترین مقدار آماره موران عمومی برای عنصر کبالت و کم‌ترین مقدار مربوط به عنصر نیکل است. می‌توان گفت که رفتار عنصر کبالت در خاک‌های اطراف کارخانه سرب و روی ایران از یک الگوی خوشه‌ای با تمرکز به نسبت بالا برخوردار است و مقدار این فلز سنگین دارای خودهمبستگی فضایی مثبت معنی‌دار می‌باشد. هم‌چنین اظهار نمود، رفتار دیگر فلزها نیز دارای الگوی خوشه‌ای هستند.

آمار توصیفی غلظت فلزهای سنگین مورد مطالعه از طریق نرم‌افزار SPSS محاسبه شد که خلاصه‌ای از آن در جدول 1 نمایش داده شده است. بر اساس این جدول مقدار فلزهای سنگین کبالت، نیکل، مس، روی، کادمیم و سرب به ترتیب در دامنه 0-20/33، 0-69/87، 4/85-83/97، 50/88 - 30167، 234-0/67 و 0-2990 بر حسب mg kg^{-1} توزیع شده‌اند. بر اساس راهنمای کیفیت خاک کانادا (CSQG^1)، باید گفت غلظت بیش از حد مجاز فلزهای سنگین نیکل، مس، روی و سرب، این منطقه را برای کاربری‌های صنعتی و کشاورزی با یکسری محدودیت‌هایی روبرو کرده است. استاندارد کیفیت خاک کانادا بیش‌تر برای مقایسه و ارزیابی مقدار فلزهای سنگین خاک در دو بخش صنعتی و کشاورزی گزارش شده است با این وجود در جدول یک محدوده‌ی مقدارهای اعلام شده در بررسی مقاله‌های مختلف (TR^2) نیز آورده شده است که این مقادیر از استانداردهای گزارش شده خاک در کشورهای مختلف از جمله ایران استخراج شده است (زمانی و همکاران، 2015).

تغییرپذیری مکانی

تحلیل خودهمبستگی فضایی آماره موران عمومی فلزهای سنگین

آماره موران عمومی (Moran's I) به بررسی وضعیت خودهمبستگی فضایی داده‌ها می‌پردازد و ضمن تعیین نوع خودهمبستگی، در مورد نوع الگوی توزیع فضایی حاکم بر داده‌ها، تصمیم‌گیری می‌کند. در این بخش به این پرسش پاسخ داده خواهد شد که آیا توزیع

1. Canadian Soil Quality Guidelines

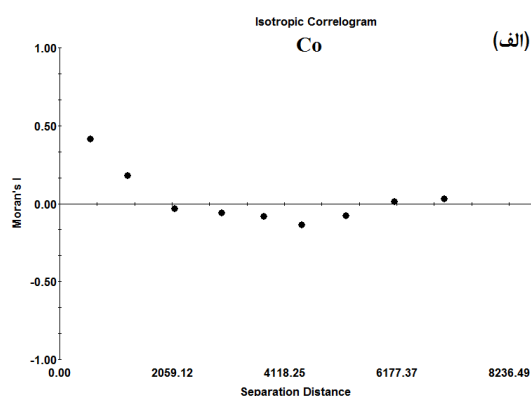
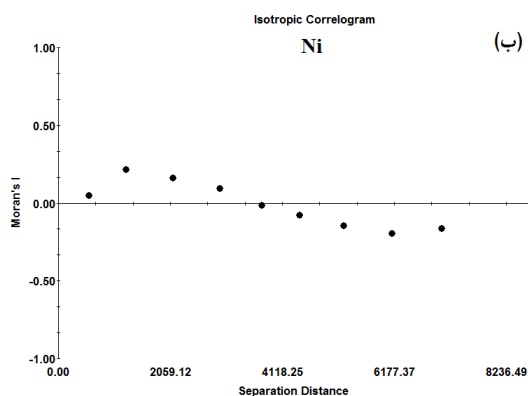
2. Typical literature Ranges

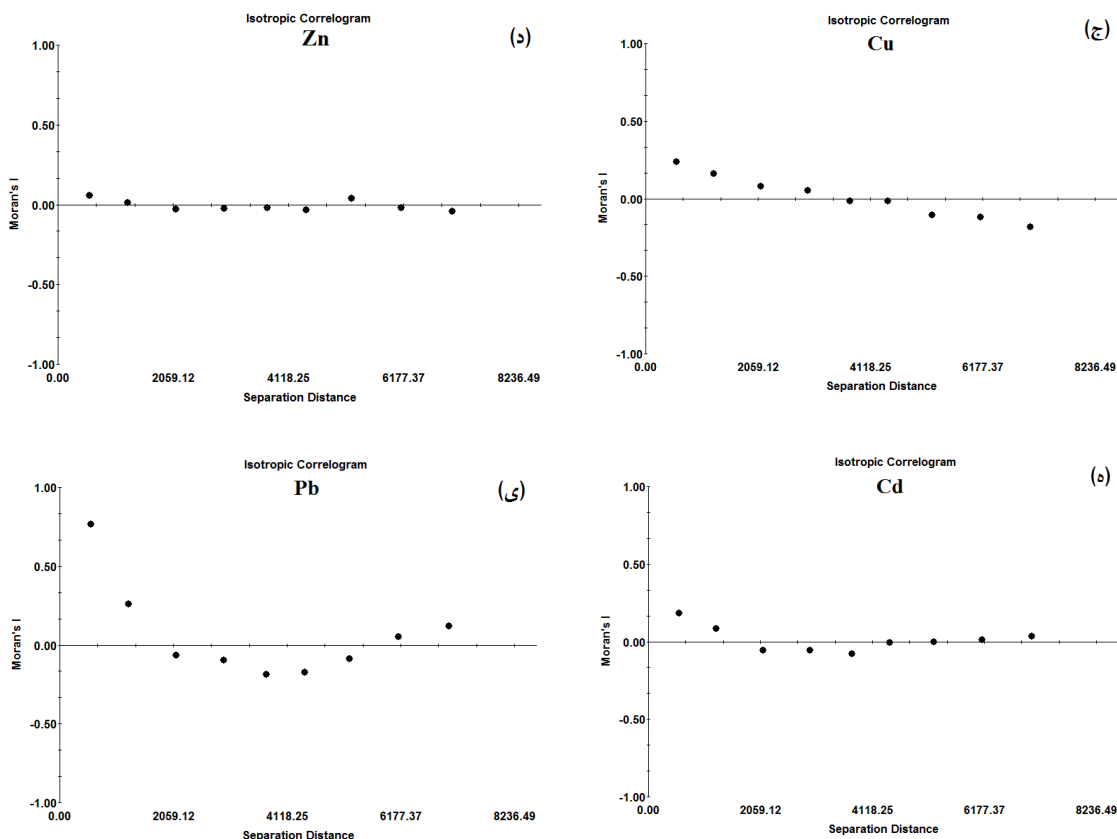
جدول 2- مقادیر آماره موران عمومی برای فلزهای سنگین و دیگر مشخصات آن

Variance	P value	Z-Score	آماره موران عمومی	عنصر
0/0021	0/000000	11/45	0/52	کبالت
0/0024	0/000001	4/41	0/23	نیکل
0/0017	0/000000	8/247	0/34	مس
0/0014	0/000000	7/239	0/26	روی
0/0013	0/000000	8/731	0/31	کادمیم
0/0016	0/000000	7/442	0/29	سرب

مشاهده شد که در تمامی فلزها، نمونه‌های اندازه‌گیری شده در فاصله‌های ابتدایی از یک همبستگی بالا برخوردار بوده و با افزایش فاصله جغرافیایی بر میزان همبستگی بین آن‌ها کاسته شده و به سمت نقطه بحرانی صفر حرکت می‌کنند. با توجه به شکل‌های 3 ب و ج مشخص شد که دو عنصر نیکل و مس نسبت به دیگر فلزها، تا فاصله بیش‌تری (حدود 2958 متر) با یکدیگر شبیه هستند و ارتباط مکانی قوی‌تری بین مقدارها وجود دارد. از طرف دیگر خودهمبستگی فضایی مقدار فلز روی تا فاصله 1233 متری قابل مشاهده است و نشان از خودهمبستگی جزئی در فاصله‌های ابتدایی و به عبارت دیگر عدم خودهمبستگی در بیش از 95 درصد محدوده است.

تعیین وجود خودهمبستگی فضایی در فاصله‌های مختلف از هدف‌های دیگر آماره موران است. با استفاده از خودهمبستگی‌نگار آماره موران می‌توان تشخیص داد که نمونه‌های برداشت شده تا چه فاصله‌ای با یکدیگر در ارتباط هستند. با توجه به خود همبستگی - نگارهای مقدار فلزهای سنگین (شکل 3) می‌توان وجود خودهمبستگی فضایی در این داده‌ها را به وضوح مشاهده کرد. بر اساس نمودارهای مذکور به راحتی می‌توان تشخیص داد که داده‌ها تا چه فاصله‌ای با یکدیگر در ارتباط بوده و تشکیل خوشه می‌دهند و در نتیجه دلیل محتمل رخداد چنین توزیعی را تعیین نمود. براساس کرولوگرام همسانگرد فضایی موران برای فلزهای سنگین





شکل 3- خودهمبستگی نگار فضایی موران برای فلزهای کبالت (الف)، نیکل (ب)، مس (ج)، روی (د)، کادمیم (ه) و سرب (ی) در خاک‌های اطراف کارخانه سرب و روی ایران

با فاصله گرفتن از کارخانه بیش‌تر دیده می‌شوند. درجه‌ی تمرکز یا پراکندگی کبالت با بیضی انحراف معیار و مرکز ثقل نشان داده شده است. چنان‌چه مشخص است مرکز ثقل خاک‌های آلوده به کبالت در نزدیکی شرکت سرب و روی قرار گرفته است. هم‌چنین بیضی انحراف معیار نشان داد الگوی توزیع جغرافیایی کبالت، تمرکز بالایی در مرکز و به سمت جنوب‌شرق منطقه دارد.

شکل‌های 4 (ب و ج)، توزیع مکانی هسته‌های گرم دو فلز نیکل و مس را نشان داده است. لکه‌های گرم مربوط به این دو فلز نسبت به دیگر فلزها در منطقه دارای توزیع پراکنده‌تری هستند و محدوده بیش‌تری را در منطقه اشغال کرده‌اند. اما مس نسبت به نیکل در نزدیکی کارخانه سرب و روی دارای تمرکز بالاتری می‌باشد. در شکل 4 (ب)، لکه‌های داغ عنصر نیکل توزیعی ناهمگون دارند؛ به‌طوری‌که بیش‌ترین تعداد لکه‌های داغ در بخش‌های شرقی، مرکزی و تاحدودی شمال منطقه قابل مشاهده است. بر اساس نقشه حاضر مشخص شد که با فاصله گرفتن از محل شرکت سرب و روی ایران غلظت فلز

تحلیل پراکنش و توزیع فضایی فلزهای سنگین

به منظور ارزیابی تصویری روشن از نحوه‌ی پراکنش و توزیع فضایی فلزهای سنگین در خاک‌های اطراف کارخانه سرب و روی ایران از آماره Getis-Ord G^* و شاخص‌های بیضی انحراف معیار و مرکز میانگین استفاده شد. نتایج این تحلیل‌ها در شکل 4 (الف تا ی) نشان داده شده است. در شکل‌های مذکور، هسته‌های مکانی داغ محدوده‌هایی را از نظر مقدار با خوشه‌های بالا و هسته‌های سرد محدوده‌هایی با خوشه‌های پایین در سطح معنی‌داری 90 درصد به بالا برای هر کدام از فلزهای سنگین نشان داده است. شکل 4 (الف) مقدارهای آماره G^* و شاخص‌های بیضی انحراف معیار و مرکز میانگین را برای فلز کبالت نشان می‌دهد. بر اساس این شکل، نقاط داغ که مبین مقدار خوشه‌های بالای کبالت می‌باشد در اطراف کارخانه سرب و روی تمرکز یافته‌اند. این الگو بیانگر استقرار خاک‌هایی با تمرکز بالای کبالت در اطراف کارخانه سرب و روی است. خوشه‌های سرد که نشان دهنده نقاط با ارزش‌های پایین معنی‌دار است نیز

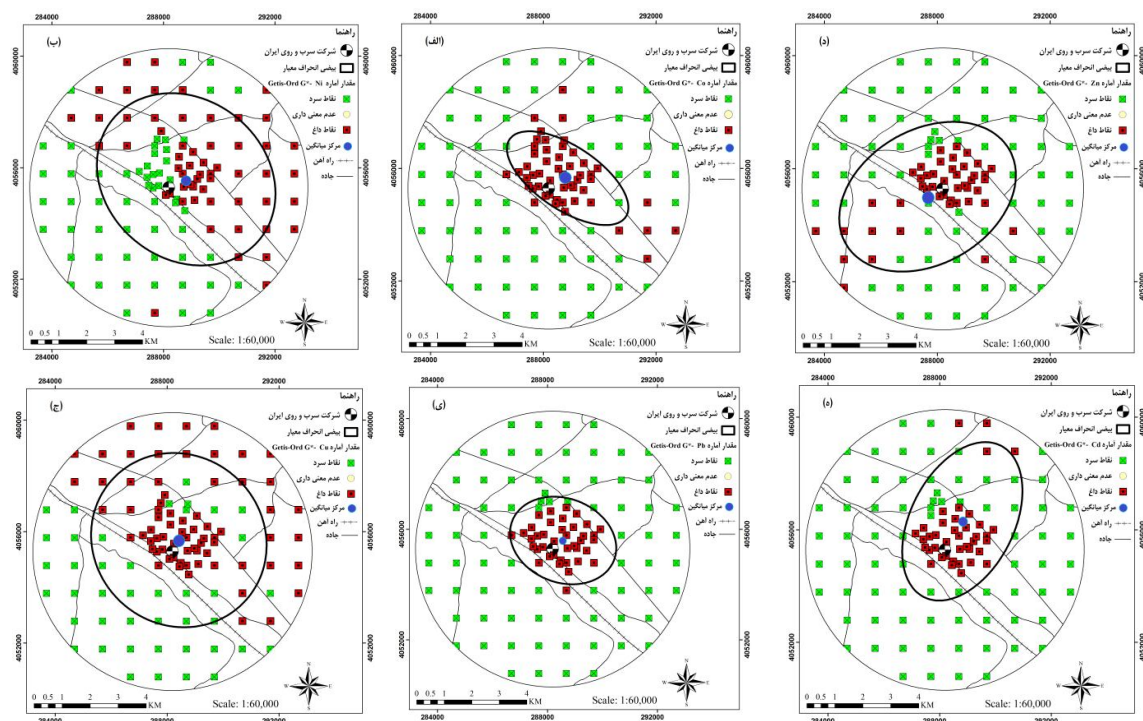
وجود لکه‌های داغ در اطراف کارخانه سرب و روی، مبین تأثیر بیش‌تر این صنعت بر روی توزیع مکانی نقاط بالای کادمیم بوده است. هم‌چنین درجه‌ی تمرکز کادمیم نشان از پراکندگی به‌نسبت کم این عنصر در منطقه است. بنابراین می‌توان تأثیرپذیری این عنصر از کارخانه را امری مهم در توزیع آن در منطقه دانست.

تمرکز بالای لکه‌های داغ فلز سرب در اطراف شرکت سرب و روی به‌خوبی این واحد صنعتی را به عنوان عامل اصلی در افزایش آلودگی سرب در منطقه معرفی می‌کند (شکل 4-د). بالاترین تمرکز این فلز سمی و خطرناک در محل پسماندها و در نزدیکی صنعت سرب و روی بوده است.

نیکل نیز کاسته شده است؛ البته روند کاهشی این عنصر، با حرکت به سمت بخش‌های جنوبی و غربی منطقه بیش‌تر قابل مشاهده است.

بالاترین تمرکز لکه‌های داغ فلز روی و هم‌چنین تجمع فضایی این لکه‌ها در اطراف کارخانه سرب و روی می‌باشد (شکل 4-د). مرکز ثقل این فلز در جنوب کارخانه سرب و روی و جهت پراکنش آن از مرکز به سمت جنوب هر دو نشان از تأثیر مستقیم کارخانه سرب و روی در چنین توزیعی بوده است.

شکل 4-ه توزیع مکانی آماره G^* را برای عنصر کادمیم نشان می‌دهد. در منطقه مورد مطالعه، لکه‌های سرد نسبت به لکه‌های داغ از تراکم بالاتری برخوردار می‌باشد.



شکل 4- شاخص G^* Geis-Ord، بیضی انحراف معیار و مرکز میانگین برای فلزهای کبالت (الف)، نیکل (ب)، مس (ج)، روی (د)، کادمیم (ه) و سرب (ی) در خاک‌های اطراف کارخانه سرب و روی ایران

تحلیل واریوگرافی فلزهای سنگین

در بررسی ساختار مکانی فلزهای سنگین موجود در خاک‌های اطراف کارخانه سرب و روی ایران، از تغییرنگار تجربی برای روش کریجینگ معمولی و با برازش مدل‌های کروی¹، نمایی²، گوسی³، دایره‌ای⁴ و

خطی⁵ استفاده شد. نتایج آنالیز تغییرنگار برای هر کدام از این مدل‌ها و مشخصات آن‌ها که در نرم‌افزار GS^+ برای فلزهای سنگین مورد بررسی مربوط به عمق 0-15 سانتی-متری محاسبه گردید در جدول 3 آورده شده است.

3. Gaussian
4. Circular
5. Linear

1. Spherical
2. Exponential

جدول 3- پارامترهای تجربی و بهترین مدل برازش داده شده بر تغییرنگارهای تجربی فلزهای سنگین

عنصر	مدل	Nugget (C0)	Sill (C0+C)	Range (متر)	C0/C0+C (درصد)	R ²	RSS	کلاس وابستگی مکانی
کیالت	نمایی	5/47	10/94	21100	0/5	0/32	7/76	متوسط
نیکل	کروی	57/6	266/8	8930	0/78	0/99	48/5	ضعیف
مس	خطی	29/36	29/36	7034/09	1	0/37	230	قوی
روی	کروی	136000	350400	19910	0/61	0/51	9e+9/17	متوسط
کادمیم	خطی	18/42	18/42	7034/09	1	0/51	515	قوی
سرب	خطی	26534/92	26534/92	7034/09	1	0/73	245	قوی

مربوط به دامنه تأثیر در جدول (3)، بالاترین مقدار این فاکتور متعلق به فلز کیالت است. دامنه تأثیر بزرگ دلالت بر ساختار مکانی گسترده‌تر و پراکنش یکنواخت‌تر است. اما باید گفت که ساختار مکانی گسترده‌تر دلیلی بر همبستگی مکانی قوی‌تر نمی‌باشد.

بحث

بر اساس میانگین غلظت فلزهای سنگین در خاک‌های سطحی زیادترین میانگین غلظت فلزهای سنگین در منطقه مورد مطالعه مربوط به عنصر روی و کم‌ترین غلظت مربوط به کیالت می‌باشد ($Zn > Pb > Cu > Cd > Ni$). با مقایسه‌ی مقادیر غلظت فلزهای سنگین روی، کادمیم و سرب در منطقه‌ی مورد مطالعه با استانداردهای جهانی و مقادیرهای اندازه‌گیری شده در خاک‌های نواحی مشابه مشخص گردید که غلظت این فلزها در خاک‌های اطراف کارخانه سرب و روی زنجان خارج از دامنه محدوده‌های اندازه‌گیری شده می‌باشد (جدول 1). مقدار زیاد فلزهای سنگین در ایستگاه‌های نمونه‌برداری واقع در محل کارخانه‌ی تولید سرب و روی دیده شد که دلیل آن انباشت پسماندهای حاوی مقدار زیاد فلزهای سنگین است.

از نتایج آماره موران عمومی برای فلزهای سنگین اندازه‌گیری شده نتیجه می‌شود که یک خودهمبستگی به نسبت ضعیف در بین آنها وجود دارد. همچنین بر اساس نتایج آماره موران مشخص شد کیالت و مس نسبت به دیگر فلزها، از تجمع بیش‌تری در منطقه برخوردار هستند و توزیع آنها متراکم‌تر می‌باشد. باید گفت تراکم بیش‌تر و عدم پخش شدگی یک عنصر در منطقه، فرض تأثیرپذیری از عامل‌های مختلف که سبب توزیع آنها در منطقه می‌شود را رد می‌کند. کیالت عنصری است که در پسماندهای تولیدی از کارخانه تولید روی قرار دارد و در منطقه‌ی مورد مطالعه منبع طبیعی کمی دارد. عنصر مس هم از فلزهای نزدیک و همراه با سرب است که دلیل انباشتگی این دو فلز در مرکز کارخانه

نمونه‌های نزدیک به یکدیگر دارای شباهت بیش‌تر و مقادیرهای دور، شباهت کم‌تری با یکدیگر دارند. به عبارت دیگر اثر قطعه‌ای کم و یا نزدیک به صفر بیانگر یک پیوستگی مکانی بین نقاط نمونه‌برداری است. نسبت واریانس اثر قطعه‌ای به آستانه یا واریانس کل ($C0/C0+C$)، شاخصی از قدرت ساختار مکانی در متغیرها می‌باشد که به سه دسته قوی، متوسط و ضعیف دسته‌بندی می‌شوند (کابردلا و همکاران، 1994؛ جوانگ و همکاران، 2001؛ تومر و بورکارت، 2003 و ژانگ، 2006). به‌طورمعمول همبستگی مکانی قوی به فاکتورهای ذاتی و همبستگی مکانی ضعیف به تأثیر فاکتورهای بیرونی نسبت داده می‌شود. بنابراین با مطالعه ساختار مکانی داده‌ها می‌توان عوامل کنترل‌کننده یا منشاء تغییرپذیری آنها را تعیین کرد. در تغییرنگارهای محاسبه شده برای مقدار فلزهای سنگین برای هر کدام از مدل‌ها، نسبت‌های متفاوتی مشاهده شد. در برازش مدل‌ها بر روی روش کریجینگ برای فلز نیکل، متوسط اثر قطعه‌ای به آستانه بیش‌تر از 75 درصد محاسبه شده است که نشان‌دهنده وابستگی مکانی ضعیف در محدوده دامنه تأثیر است.

همبستگی مکانی قوی در نتایج فلزهای مس، کادمیم و سرب و همبستگی مکانی متوسط در نتایج فلزهای کیالت و روی مشاهده شد. متغیرهایی که ساختار مکانی قوی دارند و مقدار اثر قطعه‌ای آنها بسیار کم است، از پیوستگی بالای توزیع در منطقه برخوردار هستند (فو و همکاران، 2011). نتایج جدول 2 (مشخصات آماره موران) که مقدار خودهمبستگی فضایی را برای فلزات نشان می‌دهد، این موضوع را تأیید می‌کند. وابستگی مکانی قوی ممکن است به وسیله‌ی تغییرات ذاتی ویژگی‌های خاک، مانند بافت خاک و کانی‌شناسی، و وابستگی مکانی ضعیف‌تر به وسیله‌ی تغییرات غیرذاتی، مانند استفاده از فاضلاب‌های خانگی و صنعتی و کودهای آلی و شیمیایی و سایر عامل‌ها کنترل شوند. با مشاهده اعداد

هر دو فلز نیکل و مس در خاک‌های نزدیک به کارخانه سرب و روی مشاهده می‌شود. می‌توان تأثیرپذیری عنصرهای روی، کادمیم و سرب از کارخانه را امری مهم در توزیع آن‌ها در منطقه دانست. جهت توزیع فلز سرب به صورت شمال‌غرب به جنوب‌شرق است، می‌توان عنوان کرد که دو عامل اثر شیب زمین و جهت باد غالب را در پراکنش آلودگی‌های ناشی از این واحد مؤثر جلوه می‌دهد. با توجه به نتایج موجود در جدول 3 مشخص می‌شود که پیوستگی مکانی قوی در فاصله‌های کوتاه بروز کرده است (فلزهای مس، کادمیم و سرب)؛ چرا که طولانی بودن محدوده تغییرپذیری، نشان‌دهنده وجود اختلاف واریانس زیاد داده‌ها است (فو و همکاران، 2014).

نتیجه‌گیری

به دلیل جدید بودن تحلیل‌های آمار فضایی در مطالعات محیطی، تاکنون در پژوهش‌های مرتبط با آلودگی فلزهای سنگین، برای تجزیه و تحلیل الگوهای پراکنش فضایی نمونه‌های موجود در خاک، آب و هوا، از مدل‌های تحلیل فضایی - مکانی استفاده نشده است. بر اساس نتایج آماره موران عمومی در سطح 99 درصد معنی‌داری، فرض صفر تحلیل آماری که مبنی بر عدم وجود ارتباط فضایی در نمونه‌های فلزهای سنگین است، رد شده و فرض یک که بیانگر وجود همبستگی بین این داده‌ها است مورد تأیید قرار می‌گیرد. بر این اساس فلزهای سنگین مورد بررسی در منطقه مورد مطالعه دارای ساختار فضایی بوده و توزیع آن‌ها به صورت تصادفی نمی‌باشد؛ بیش‌ترین مقدار آماره موران عمومی برای عنصر کبالت و کم‌ترین مقدار مربوط به عنصر نیکل است. بر این اساس می‌توان گفت که رفتار عنصر کبالت در خاک‌های اطراف کارخانه سرب و روی ایران از یک الگوی خوشه‌ای با تمرکز به نسبت بالا برخوردار بوده و مقادیرهای این فلز سنگین دارای خودهمبستگی فضایی مثبت معنی‌دار می‌باشد. آنچه که به وضوح در تمامی نقشه‌های آماره $Getis-Ord G^*$ دیده می‌شود، تمرکز کم‌تر لکه‌های داغ در خاک‌های سطحی مناطق جنوبی و غربی منطقه مورد مطالعه نسبت به ایستگاه‌های دیگر است. در نقشه‌های مذکور مشخص شد که بیش‌ترین تمرکز لکه‌های داغ فلزهای سنگین در اطراف شرکت سرب و روی به ترتیب از آن فلزهای سرب، کبالت و روی است که با فاصله گرفتن از شرکت سرب و روی و به‌صورت شعاعی و همه‌جته از تعداد این لکه‌ها کاسته شده است. بر اساس نتایج بدست آمده می‌توان چنین توزیعی برای این سه فلز را به‌طور مستقیم ناشی از فعالیت کارخانه دانست. نتایج

می‌تواند به این دلیل باشد که هردو فلز از منبع مشترک پسماندهای کارخانه هستند (فو، 2013؛ زمانی و همکاران، 2012 و 2015). بنابراین می‌توان گفت عامل‌های کمی در توزیع مکانی دو فلز کبالت و مس در منطقه شرکت کرده‌اند. از طرف دیگر نیکل نسبت به دیگر فلزها دارای پراکنندگی بیش‌تری در خاک‌های اطراف کارخانه سرب و روی است. به عبارتی دیگر توزیع خاک‌های آلوده به فلز نیکل در منطقه به صورت ناهمگون می‌باشد. بنابراین وجود پراکنندگی در سری نمونه‌های نیکل را می‌توان ناشی از عامل‌های متعدد دانست. منابع مختلفی برای عنصر نیکل در منطقه می‌توان بر شمرد. توزیع مکانی نیکل در منطقه را به طور کل می‌توان تا حدود زیادی به زمین-شیمی منطقه و صنایع دیگر مانند روغن‌کشی (کاتالیزور نیکل مورد استفاده در کارخانه تولید روغن در نزدیکی شرکت سرب و روی) و استفاده از سموم و کودهای شیمیایی نسبت داد. با توجه به تعیین وجود خودهمبستگی بین داده‌ها می‌توان گفت دو فلز مس و نیکل در منطقه دارای بیش‌ترین پراکنش هستند و نسبت به دیگر فلزها، منطقه را بیش‌تر تحت تأثیر قرار داده‌اند. همچنین فلز روی که دارای خودهمبستگی فضایی فقط در فاصله‌های ابتدایی است، در یک وسعت کم‌تری توزیع شده است.

از آن‌جاکه کار حاضر برای نخستین بار بر روی پراکنش فلزهای سنگین انجام شده است پژوهشی برای مقایسه وجود ندارد. با این حال وجود همبستگی بین غلظت فلزهای سنگین و فاصله از مرکز کارخانه می‌تواند گواهی بر تأیید نتایج بدست آمده از این توزیع باشد (زمانی و همکاران، 2015). بر اساس نقشه‌های شکل 4 مشخص گردید که لکه‌های داغ کبالت با فاصله گرفتن از شرکت سرب و روی به صورت شعاعی کاهش یافته است. بنابراین می‌توان چنین توزیعی را مستقیم ناشی از فعالیت کارخانه دانست. بخش دیگری از لکه‌های داغ کبالت را می‌توان در جنوب‌شرق شرکت مشاهده نمود که آن را می‌توان به استفاده از سموم و کودهای شیمیایی در این ناحیه کشاورزی نسبت داد. همچنین افزایش تعداد لکه‌های داغ نیکل را تا حدود زیادی می‌توان به زمین-شیمی منطقه و صنایع دیگر مانند روغن‌کشی و استفاده از سموم و کودهای شیمیایی نسبت داد. بیش‌ترین تمرکز لکه‌های داغ فلز مس در اطراف کارخانه سرب و روی و بیش‌ترین تمرکز لکه‌های سرد در بخش‌های جنوبی و غربی منطقه مورد مطالعه قابل مشاهده است. پراکنش بالای لکه‌های داغ مس در مرکز شرکت نشان‌دهنده تأثیر این واحد صنعتی بر میزان مس در منطقه است. مرکز ثقل

برخوردار هستند. وابستگی مکانی قوی ممکن است به دلیل کارخانه تولید فلز به عنوان منبع آلودگی فلزهای سنگین، و وابستگی مکانی ضعیف‌تر به وسیله تغییرات حاصل از منبع مانند استفاده از کودهای آلی و شیمیایی و ویژگی‌های ذاتی خاک کنترل شود.

تحلیل تغییرنگارها برای مقدار فلزهای سنگین حاکی از آن بود که نمونه‌های خاک حاوی فلز نیکل، دارای وابستگی مکانی ضعیف، نمونه‌های خاک حاوی فلزهای مس، کادمیم و سرب دارای همبستگی مکانی قوی و خاک‌های حاوی فلزهای کبالت و روی از همبستگی مکانی متوسط

فهرست منابع:

1. حسنی پاک، ع. ا. 1380. تحلیل داده‌های اکتشافی، انتشارات دانشگاه تهران، 1380.
2. عسکری، ع. 1390. تحلیل‌های آمار فضایی با ArcGIS، انتشارات سازمان فناوری اطلاعات و ارتباطات شهرداری تهران، تهران.
3. علیجانی، ب. 1394. تحلیل فضایی، نشریه تحلیل فضایی مخاطرات محیطی، سال دوم، شماره 3، صص 14-1.
4. صادقی نیا، ع؛ علیجانی، ب؛ ضیائی‌ان؛ پ و خالدی، ش. 1392. کاربرد تکنیک‌های خودهمبستگی فضایی در تحلیل جزیره حرارتی شهر تهران. تحقیقات کاربردی علوم جغرافیایی، دوره 13، شماره 30: 67-90.
5. Anselin, L. 1998. Exploratory spatial data analysis in a geocomputational environment. Interactive techniques and exploratory spatial data analysis. In.: Working Paper 9801, Regional Research Institute, West Virginia University, Morgantown.
6. Anselin, Luc, Sanjeev Sridharan, and Susan Gholston. 2007. Using exploratory spatial data analysis to leverage social indicator databases: the discovery of interesting patterns, *Social Indicators Research*, 82: 287-309.
7. Cambardella, CA, TB Moorman, TB Parkin, DL Karlen, JM Novak, RF Turco, and AE Konopka. 1994. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils, *Soil Science Society of America Journal*, 58: 1501-11.
8. Cai, L., Xu, Z., Bao, P., He, M., Dou, L., Chen, L., Zhou, Y. and Zhu, Y.G., 2015. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and source of arsenic and heavy metals in the agricultural soils in Shunde, Southeast China. *Journal of Geochemical Exploration*, 148:189-195.
9. Chappell, Adrian, Luigi J Renzullo, Tim H Raupach, and Malcolm Haylock. 2013. Evaluating geostatistical methods of blending satellite and gauge data to estimate near real-time daily rainfall for Australia, *Journal of Hydrology*, 493: 105-14.
10. Fu, Weijun, Keli Zhao, Chaosheng Zhang, and Hubert Tunney. 2011. Using Moran's I and geostatistics to identify spatial patterns of soil nutrients in two different long-term phosphorus-application plots, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 174: 785-98.
11. Fu, WJ, PK Jiang, GM Zhou, and KL Zhao. 2014. Using Moran's I and GIS to study the spatial pattern of forest litter carbon density in a subtropical region of southeastern China, *Biogeosciences*, 11: 2401-09.
12. Fu, S. and Wei, C.Y., 2013. Multivariate and spatial analysis of heavy metal sources and variations in a large old antimony mine, China. *Journal of Soils and Sediments*, 13(1):106-116.
13. Goodchild, Michael F. 1987. A spatial analytical perspective on geographical information systems, *International Journal of Geographical Information System*, 1: 327-334.
14. Goovaerts, Pierre. 1997. *Geostatistics for natural resources evaluation* (Oxford University Press on Demand).
15. Imperato, M., Adamo, P., Naimo, D., Arienzo, M., Stanzione, D. and Violante, P., 2003. Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environmental pollution*, 124(2):247-256.

16. Khanduzi, F, A Parizanganeh, and A Zamani. 2015. Application of multivariate statistics and geostatistical techniques to identify the spatial variability of heavy metals in groundwater resources, *Caspian Journal of Environmental Science*, 13: 333-347.
17. Juang, Kai-Wei, Dar-Yuan Lee, and Timothy R Ellsworth. 2001. Using rank-order geostatistics for spatial interpolation of highly skewed data in a heavy-metal contaminated site, *Journal of Environmental Quality*, 30: 894-903.
18. Ly, Sarann, Catherine Charles, and Aurore Degré. 2013. Different methods for spatial interpolation of rainfall data for operational hydrology and hydrological modeling at watershed scale. A review, *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 17: 392.
19. Matheron, Georges. 1971. The theory of regionalized variables and its applications (École nationale supérieure des mines).
20. Parizanganeh, Abdolhossein H, Vahid Bijnavand, Abasali A Zamani, and Ali Hajabolfath. 2012. 'Concentration, distribution and comparison of total and bioavailable heavy metals in top soils of Bonab District in Zanzan province', *Open Journal of Soil Science*, 2: 123.
21. Parizanganeh, Abdolhossein, Abbasali Zamani, Vahid Bijnavand, and Behzad Taghilou. 2014. Human nail usage as a Bio-indicator in contamination monitoring of heavy metals in Dizajabaad, Zanzan province-Iran, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12: 1.
22. Shoaiei, Seyyed Mohammad, Seyed Ahmad Mirbagheri, Abbasali Zamani, and Jalal Bazargan. 2015. Seasonal variation of dissolved heavy metals in the reservoir of Shahid Rajaei dam, Sari, Iran, *Desalination and Water Treatment*, 56: 3368-3379.
23. Thomas, R.W and Hugget, R.J. 1980. Modeling in Geography, a mathematical approach. In.: Harper and Row", Publisher, London.
24. Tomer, MD, and MR Burkart. 2003. Long-term effects of nitrogen fertilizer use on ground water nitrate in two small watersheds, *Journal of Environmental Quality*, 32: 2158-2171.
25. Webster, Richard, and Margaret A Oliver. 2007. Geostatistics for environmental scientists (John Wiley & Sons).
26. Wei, B., Jiang, F., Li, X. and Mu, S., 2009. Spatial distribution and contamination assessment of heavy metals in urban road dusts from Urumqi, NW China. *Microchemical Journal*, 93(2): 147-152.
27. Zamani, Abbas Ali, Mohammad Reza Yaftian, and Abdolhossein Parizanganeh. 2012. Multivariate statistical assessment of heavy metal pollution sources of groundwater around a lead and zinc plant, *Iranian journal of environmental health science & engineering*, 9: 1.
28. Zamani, A, MR Yaftian, and A Parizanganeh. 2015. Statistical evaluation of topsoil heavy metal pollution around a lead and zinc production plant in Zanzan province, Iran, *Caspian Journal of Environmental Science*, 13: 349-61.
29. Zhang, Chaosheng. 2006. Using multivariate analyses and GIS to identify pollutants and their spatial patterns in urban soils in Galway, Ireland, *Environmental pollution*, 142: 501-511.
30. Zhang, Lin, Renxizi Ren, Shenliang Chen, and Ping Dong. 2014. Spatial variability of surface sediment basis on geostatistical analysis in the littoral area of Yellow River delta, China, *IJMS*, 43: 463-472.
31. Zhang, J., Wang, Y., Liu, J., Liu, Q. and Zhou, Q., 2016. Multivariate and geostatistical analyses of the sources and spatial distribution of heavy metals in agricultural soil in Gongzhuling, Northeast China. *Journal of Soils and Sediments*, 16(2): 634-644.

Distribution of Heavy Metals in Soils Around the Lead and Zinc Production Plant in Zanjan

Y. Khosravi¹, A. A. Zamani, A. H. Parizanganeh, and M. R. Yaftian

Assistant Professor., Dept. of Environmental Sciences, Faculty of Sciences, University of Zanjan;
E-mail; Khosravi @znu.ac.ir

Assistant Professor., Dept. of Environmental Sciences, Faculty of Sciences, University of Zanjan;
E-mail; Zamani@znu.ac.ir

Professor., Dept. of Environmental Sciences, Faculty of Sciences, University of Zanjan;
E-mail: h_Zanganeh @znu.ac.ir

Professor., Dept. of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zanjan; E-mail: yaftian@znu.ac.ir

Received: October, 2016 and Accepted: February, 2017

Abstract

Soil heavy metals pollution is a major and growing problem in our country. Therefore, awareness of the spatial distribution of soils contaminated by heavy metals can play an important role in evaluating the pollution potentials of a region. The present study aimed at analyzing the spatial variability and current spatial pattern of six heavy metals (Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb) in top soils surrounding the National Iranian Lead and Zinc Company (NILZ) in Bonab Industrial Estate (Zanjan, Iran), by spatial statistics. To this end, 126 soil samples were collected from 0-15 cm depths from the area surrounding NILZ Company within a radius of 5 km. Results showed that the highest and lowest average of heavy metals concentration in surface soils was related to Zn and Co, respectively ($Zn > Pb > Ni > Cu > Cd > Co$) and, compared with international standards, they are outside the range of measured limits. The Moran's I, at 0.01 level of significance, showed that all the studied heavy metals had a spatial structure and cluster pattern, indicating that they were not distributed randomly and anthropogenic factors caused such a spatial distribution. Spatial distribution of heavy metals in the study area showed that the observed high concentrations of heavy metals, i.e. hot spots, surrounding the NILZ Company related to Zn, Co, and Pb. Maximum concentration of these metals was 2990, 20, and 30167 mg metal per kg of soil, respectively. It was concluded that the company activities had a big impact on distribution of these heavy metals in the study area. The variogram analysis of heavy metals revealed that soils containing Ni had weak spatial dependency, Cu, Cd, and Pb had strong, and Co and Zn had medium spatial dependencies.

Keywords: Soil contamination, Spatial statistics, Moran's I, G*, Kriging.

¹ Corresponding author: Department of Environmental Science, Faculty of Sciences, University of Zanjan, Zanjan, I. R. Iran.