

توزیع مکانی برخی فلزات سنگین در خاک‌های منطقه صنعتی زنجان

یونس یاری^۱، حمید رضا ممتاز^{۲*}، مهدی طاهری^۳

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۲/۲۲ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۵/۳۰

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه ارومیه

^۲ استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه ارومیه

^۳ عضو هیئت علمی مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی زنجان

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: h.momtaz@urmia.ac.ir

چکیده

آلودگی ناشی از فلزات سنگین در خاک نه تنها به‌طور مستقیم بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک تأثیر می‌گذارد، بلکه گزند جدی برای سلامتی انسان با ورود به زنجیره غذایی و همچنین امنیت زیست محیطی و نفوذ در آب-های زیرزمینی بشمار می‌رود. منطقه زنجان به‌واسطه دارا بودن معادن فلزات سنگین، یکی از شهرهای صنعتی ایران محسوب می‌شود. هدف از این پژوهش، بررسی پراکنش غلظت برخی عناصر سنگین و تهیه نقشه آنها به‌منظور شناسایی مناطق زراعی آلوده متأثر از کارخانجات صنعتی آلاینده منطقه زنجان با استفاده از زمین‌آمار بود. برای بررسی توزیع مکانی فلزات سنگین شامل روی، مس، سرب و کادمیم در منطقه زنجان، ۱۵۰ نمونه خاک به‌صورت تصادفی از عمق صفر تا ۱۰ سانتیمتری از مجاور کارخانجات آلاینده تا اراضی زراعی پیرامونی در زمینی به وسعت تقریبی ۲۰ هزار هکتار انتخاب شد. غلظت کل روی، مس، سرب و کادمیم نمونه‌ها پس از هضم، با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. فاکتور غنی شدن خاک (EF) برای ارزیابی شدت آلودگی فلزات سنگین محاسبه شد. پهنه‌بندی فلزات مذکور با استفاده از کریجینگ معمولی نشان داد که غلظت فلزات سنگین در بیشتر اراضی نیمه شرقی و مرکزی منطقه زنجان در بالای حد آستانه خطر قرار دارند که به‌ترتیب برای فلزات سرب، روی، مس و کادمیم دارای غلظت بیشینه ۴۰۲/۵، ۵۸۵، ۶۷۰ و ۱۰/۵ میلی‌گرم بر گیلوگرم است؛ لذا قسمت‌های شرقی و سپس نواحی مرکزی منطقه مورد مطالعه در اولویت عملیات آب-شویی خاک و پالایش سبز جهت بهبود آلودگی ناشی از فلزات سنگین می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: فاکتور غنی شدن، زمین‌آمار، فلزات سنگین، پهنه‌بندی، کریجینگ معمولی

Spatial Distribution of Some Heavy Metals in Soils of Zanjan Industrial Region

Y Yari¹, HR Momtaz², M Taheri³

Received: 3 March 2015 Accepted: 20 August 2016

¹- M.Sc. Student, Dept. of Soil Sciences, Faculty of Agricultural, Urmia University, Urmia, Iran

²- Assist. Prof., Dept. of Soil Sciences, Faculty of Agricultural, Urmia University, Urmia, Iran

³- Assist. Prof., Research Center for Agriculture and Natural Resources, Zanjan, Iran

*Corresponding Author, E-mail: h.momtaz@urmia.ac.ir

Abstract

Soil pollution because of heavy metals not only can directly affect the soil physical and chemical properties but also may turn out to be a serious hazard to human health due to affecting both the food chain and groundwater. Zanjan Province in Iran is considered as one of the most industrialized areas in country due to its heavy metal mining industries. The main purpose of the present study was to evaluate the spatial distribution of heavy metal concentrations using geostatistics approach and to provide the detailed soil maps in order to identify the contaminated farmlands affected greatly by Zanjan contaminated industrial site. Hence, 150 topsoil (0-10 cm) samples were randomly gathered from the area surrounding the contaminated industrial sites to adjacent farmlands with 20,000 ha area in order to assess the spatial variation of heavy metals such as zinc, copper, lead and cadmium. Total zinc, copper, lead and cadmium after the digestion process were measured using atomic absorption spectroscopy (AAS). Therefore, soil enrichment factor (EF) was calculated to identify heavy-metal affected sites. The results of kriging interpolation analysis showed that heavy metals concentrations in the eastern and central parts of the Zanjan area generally exceeded the threshold values (Pb=402.5 mg/kg, Zn=670 mg/kg, Cu=585 mg/kg and Cd=10.5 mg/kg). Therefore, the eastern and central parts of the study area seem to have a high priority for the both soil leaching and phytoremediation operations.

Keywords: Enrichment factor, Geostatistics, Heavy metals, Mapping, Ordinary Kriging

مقدمه

یافته‌اند و مدیریت ناصحیح آنها موجب سقوط تمدن‌ها شده است. تخریب محیط زیست و استفاده بیش از حد از مواد شیمیایی سمی باعث تجمع فلزات سنگین در خاک‌ها شده است (اوربن و همکاران ۱۹۹۵). فلزات سنگین به‌خاطر توانایی بالقوه در آسیب‌رسانی به سلامت انسان‌ها و حیوانات در چند دهه اخیر از نظر مسائل زیست محیطی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. با اینکه بسیاری از فلزات مانند مس (Cu)، آهن (Fe)، منگنز (Mn)، نیکل (Ni) و روی (Zn) برای سلول‌ها ضرورت دارند، اما همه‌ی فلزات در غلظت‌های بالا سمی

امروزه با پیشرفت صنعت و به موجب آن استفاده بسیار زیاد انسان از طبیعت، شاهد تغییرات در بسیاری از بخش‌های محیط پیرامون و اکوسیستم خود هستیم. روند این تغییرات در اغلب موارد به سمت منفی هستند و آسیب‌های جبران‌ناپذیری به محیط زیست وارد آورده‌اند. از جمله این تغییرات می‌توان به آلودگی خاک و آب به فلزات سنگین اشاره کرد. خاک و آب نقشی اساسی در توسعه و تکامل تمدن‌ها دارند و همواره با مدیریت صحیح این منابع، تمدن‌ها رشد

قرارگیری انسان‌ها به مواد خطرناک شده‌اند (رودریگز و همکاران ۲۰۰۸). در بسیاری از کشورها آلودگی شدید از طریق رسوب اتمسفری در خاک‌های اطراف کارخانجات ذوب این فلزات گزارش شده است (سیچورا و همکاران ۲۰۰۴). برخلاف تفاوت‌هایی که در رفتار فلزات سنگین از لحاظ تحرک و قابلیت جذب آنها در خاک وجود دارد، در اغلب موارد میزان خروج آنها از طریق آبشویی و یا جذب به‌وسیله گیاهان نسبت به میزان ورود آنها به خاک بسیار کمتر است. این امر موجب انباشته شدن تدریجی فلزات در خاک می‌شود. روند انباشت فلزات سنگین در خاک بسیار کند بوده و اثرات آن پس از ده‌ها سال قابل تشخیص است. به‌دلیل اینکه فرآیند انباشت فلزات، تقریباً یک فرآیند برگشت‌ناپذیر است که در دراز مدت موجب کاهش کیفیت خاک و در نهایت تخریب اراضی کشاورزی می‌شود؛ تجمع برخی از فلزات سنگین ممکن است که اثرات مستقیم خطرناک نداشته باشند. با این حال، افزایش تجمع این فلزات باعث کاهش حاصلخیزی خاک و کیفیت آب می‌شود (امینی و همکاران ۲۰۰۶، کیزیلکایا و همکاران ۲۰۰۴). بنابراین برای نیل به توسعه پایدار، به‌ویژه در بخش کشاورزی، جمع‌آوری اطلاعات پایه زیست محیطی برای منابع حیاتی (از جمله خاک) ضروری است. در این راستا، بررسی وضعیت آلودگی خاک به فلزات سنگین در مناطقی که به‌واسطه ساختار زمین‌شناسی ویژه و یا فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی، احتمال انباشت فلزات سنگین در خاک وجود دارد، ضروری است. به‌دلیل وسعت مکانی و مشکلات مرتبط با تهیه نمونه‌ها برای تعیین مناطق آلوده و مناطق در معرض آلودگی، استفاده از روش‌های زمین‌آمار بسیار مفیدند (جیاکن و همکاران ۲۰۰۷). روش‌های کریجینگ برای تعیین توزیع مکانی فلزات سنگین خاک، پتانسیل بالایی دارند و همچنین به‌عنوان روش مناسبی برای درون‌یابی و تهیه نقشه‌های آلاینده‌ها پیشنهاد شده-اند (وبستر و بورگس ۲۰۰۲). جیاکن و همکاران (۲۰۰۷)

هستند (مارشنر ۲۰۱۲). غلظت طبیعی فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی در درجه اول وابسته به نوع مواد مادری است (دی تمیرمن و همکاران ۲۰۰۳). فلزات بر خلاف آلاینده‌های آلی از نظر شیمیایی قابل تجزیه نیستند (سالت و همکاران ۱۹۹۵). این فلزات از طرق مختلف مانند لجن فاضلاب، کودهای شیمیایی، فرونشست مواد حاصل از کارخانجات و معادن بر روی زمین‌های اطراف، فاضلاب شهری و دفن مواد زائد جامد در مناطق نامناسب، منابع خاک و آب را آلوده می‌کنند. بدین ترتیب ده‌ها سال زمان نیاز است تا با روش موجود، تجمع فلزات سنگین در خاک را پاکسازی کرد؛ اگرچه این آلودگی‌ها در برخی مکان‌ها سمی نیست اما تجمع فلزات سنگین در خاک و آب زیان‌بار خواهد بود (کیزیلکایا و همکاران ۲۰۱۱، محمودی و همکاران ۲۰۱۳). در مطالعات زیادی به افزایش غلظت فلزات سنگین در خاک‌های قابل زراعت به واسطه‌ی فعالیت-های کشاورزی اشاره شده است (کاشم و همکاران ۲۰۰۱، مارتین و همکاران ۲۰۰۶، زیا و همکاران ۲۰۱۱). شیلین و همکاران (۲۰۰۷) با مطالعه آلودگی فلزات سنگین در یک ترانسکت در بلغارستان نشان دادند که منبع عمده این نوع آلودگی، استفاده از کودهای شیمیایی و آلی شامل بازیافت زباله‌های زیستی و آفت‌کش‌ها بودند. آلودگی فلزات سنگین نه تنها به‌طور مستقیم بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک، کاهش فعالیت‌های بیولوژیکی و کاهش دستیابی زیستی مواد غذایی در خاک تأثیر می‌گذارد، بلکه خطر جدی برای سلامتی انسان با ورود به زنجیره غذایی و همچنین امنیت زیست محیطی از طریق نفوذ در آب‌های زیرزمینی محسوب می‌شوند (بویسون و همکاران ۱۹۹۹).

فعالیت‌های معدن‌کاوی به‌عنوان منبع اولیه فلزات سنگین، تأثیر زیادی بر محیط اطراف خود دارند به‌طوری که در برخی از مناطق موجب افزایش چند برابری آلودگی ذرات خاک و افزایش در معرض

مواد و روش‌ها

منطقه مورد مطالعه با وسعت تقریبی ۲۰۰۰۰ هکتار در غرب و جنوب غربی شهرستان زنجان واقع شده است و از لحاظ جغرافیایی شرقی "۳۵° ۱۴' ۴۸" تا "۳۰° ۴۱' ۴۸" و عرض شمالی "۳۱° ۳۴' ۳۶" تا "۱۶° ۴۴' ۰۰" قرار دارد. تعداد ۱۵۰ نمونه خاک سطحی (۱۰-۰ سانتی‌متری) به صورت تصادفی از مجاور کارخانجات آلاینده تا اراضی زراعی پیرامونی برداشت شد. شکل ۱ نقاط نمونه‌برداری را در محدوده مورد مطالعه نشان می‌دهد.

نمونه‌ها به آزمایشگاه انتقال و پس آماده‌سازی، غلظت کل روی، مس، سرب و کادمیم آنها از طریق عصاره‌گیری با اسید نیتریک (کاو و همکاران ۱۹۸۴)، به کمک دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شدند. محاسبات آماره‌های توصیفی، آنالیز همبستگی و نمودارهای احتمال نرمال با استفاده از نرم‌افزار SPSS 20 انجام گرفت. آزمون نرمال بودن داده‌ها، از طریق آزمون کولموگروف-اسمیرنوف انجام گرفت و داده‌ها از توزیع فراوانی نرمال برخوردار نبودند.

با توجه به نقشه زمین‌شناسی منطقه زنجان، سازندهای این منطقه بیشتر شامل تراس و مخروط‌افکنه‌ها، اندریت، نمک و آهک‌های ارژیلی و سایر سازندها هستند (شکل ۲).

فاکتور غنی شدن^۱ (EF) برای ارزیابی شدت آلودگی فلزات سنگین در خاک بر اساس رابطه پیشنهاد شده توسط اسپوسیته (۱۹۸۹) و جمیک و کیزیلکایا (۲۰۰۶) برآورد شد.

$$EF = \frac{\text{غلظت فلز سنگین در خاک}}{\text{غلظت فلز سنگین زمینه}} = \text{فاکتور غنی شدن (EF)}$$

[۱]

که بر اساس این رابطه، غلظت فلز سنگین در خاک عبارتست از مقدار کل غلظت فلز سنگین در نمونه-

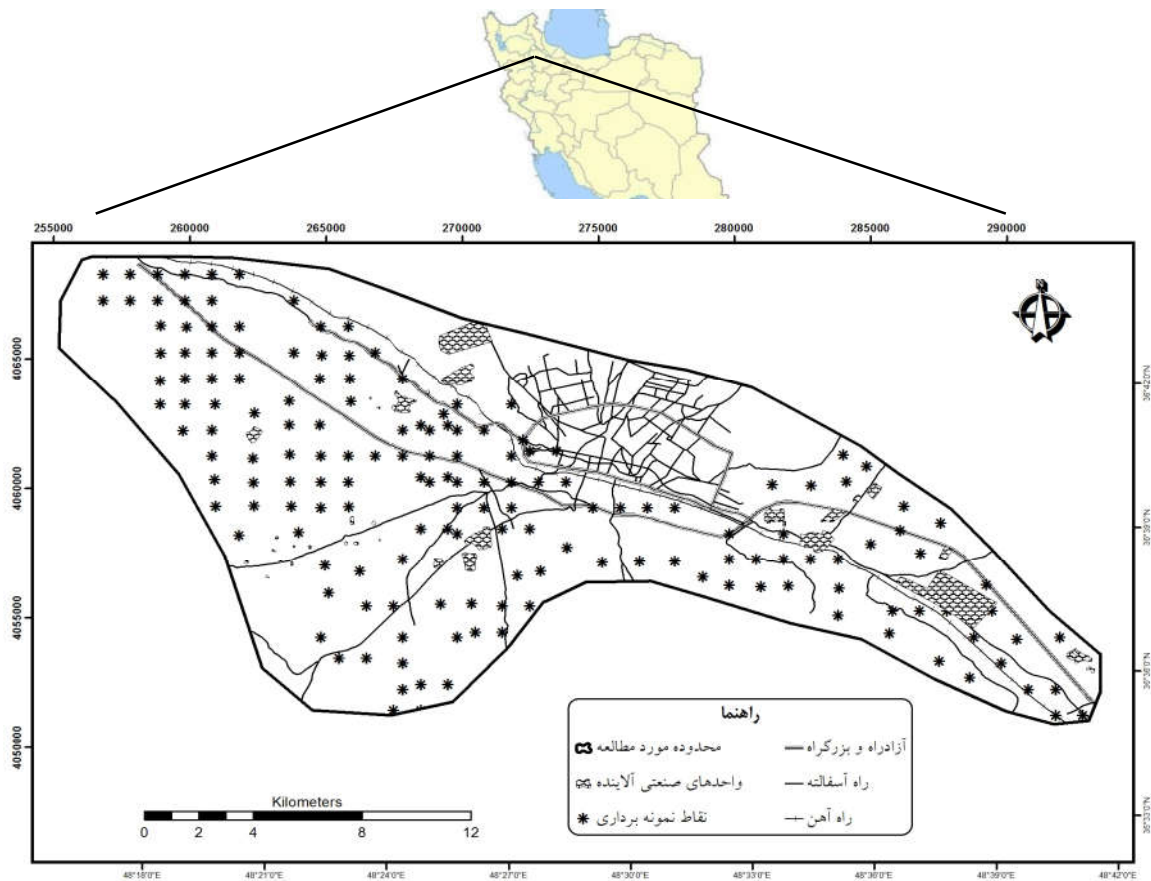
توزیع مکانی فلزات Cr، As، Cu، Pb، Cd و Hg را در چانگزینگ استان ژيجانگ در چین با بررسی ۶۵۵ نمونه خاک تعیین کردند. آنها فنون زمین‌آمار و GIS را بکار بردند و از کریجینگ لاگ نرمال و کریجینگ معمولی برای پهنه‌بندی این فلزات استفاده کردند. دیانی و محمدی (۲۰۱۰) با هدف ارزیابی وضعیت آلودگی خاک‌های حومه سپاهان‌شهر در استان اصفهان به فلزات سرب، روی و کادمیم حدود ۱۰۰ نمونه به صورت تصادفی در نزدیکی معادن و اطراف سپاهان‌شهر برداشت کردند. نتایج نشان داد که غلظت فلزات سرب و روی در بیشتر اراضی اطراف سپاهان‌شهر بالای آستانه‌ی خطر می‌باشد، ولی غلظت کادمیم زیر آستانه خطر بود. نتایج پهنه‌بندی این محققان نشان داد که اطراف معادن دارای آلودگی بیشتر و با افزایش فاصله از معدن، میزان آلودگی کاهش می‌یابد.

اثرات سوء فلزات سنگین در کنار منابع اقتصادی، دغدغه همیشگی پژوهشگران بوده که این دغدغه با توجه به موقعیت استان زنجان چند برابر است چرا که استان زنجان به واسطه دارا بودن معادن زیاد فلزات سنگین، یکی از صنعتی‌ترین شهرهای ایران به‌شمار می‌رود. یکی از راه‌های آلودگی محیط زیست و منابع خاک و آب، وجود شهرک‌های صنعتی و کارخانجات فرآوری فلزات سنگین پیرامون اراضی کشاورزی، مسکونی و شهری می‌باشد، لذا این پژوهش به هدف، بررسی پراکنش غلظت برخی فلزات سنگین و تهیه دقیق نقشه پهنه‌بندی آنها به منظور شناسایی مناطق زراعی آلوده متأثر از کارخانجات صنعتی آلاینده منطقه زنجان با استفاده از روش زمین‌آمار انجام شد تا بتوان با استفاده از اطلاعات کسب شده از این پژوهش با انجام مدیریت‌های ویژه و با رعایت استانداردهای مربوطه، گامی مؤثر برای جلوگیری از گسترش بیشتر آلودگی خاک و تخریب محیط زیست برداشت.

¹ Enrichment factor

است (اسپوزیتو ۱۹۸۹). بر اساس مقادیر فاکتور غنی شدن پنج سطح برای آلودگی خاک در نظر گرفته شده است که در جدول ۱ آمده است.

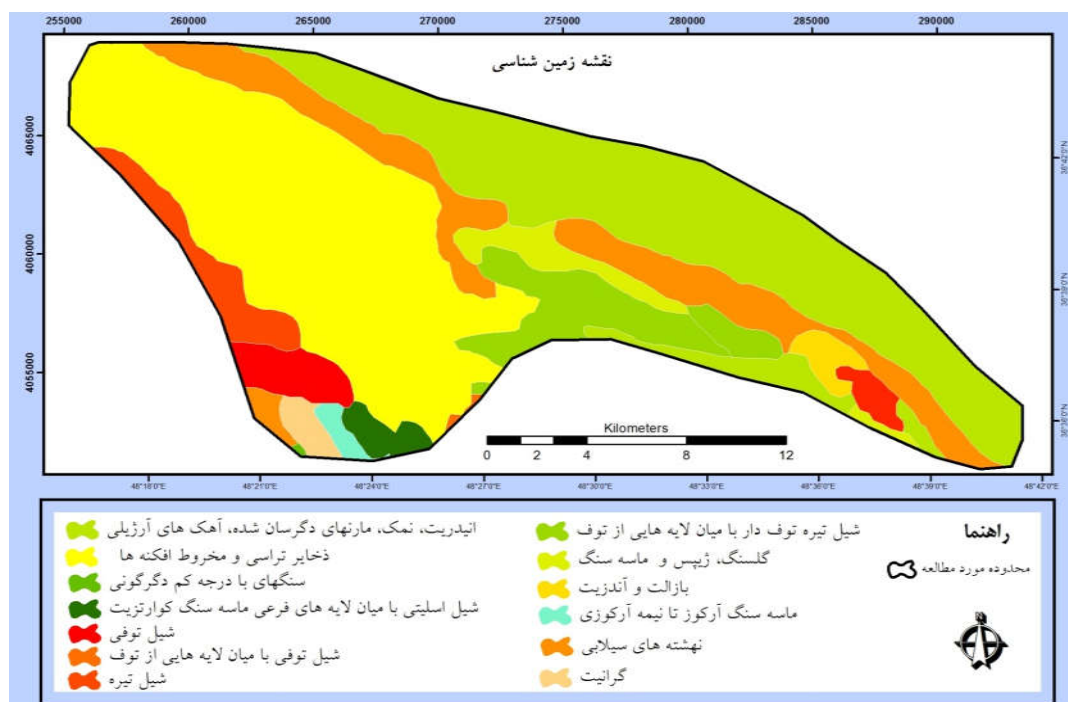
های خاک و غلظت فلز سنگین زمینه عبارتست از میانگین غلظت فلز سنگین در پوسته زمین که برای فلزات کل روی، مس، سرب و کادمیم به ترتیب دارای مقادیر ۰/۷۵، ۵۰، ۱۴ و ۰/۱۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک



شکل ۱- محدوده مورد مطالعه و موقعیت نمونه برداری خاک.

جدول ۱- سطوح فاکتور غنی شدن (سادلند ۲۰۰۰).

مقدار فاکتور غنی شدن	سطح غنی شدن
<۲	بدون غنی شدن
۲-۵	متوسط
۵-۲۰	زیاد
۲۰-۴۰	بسیار زیاد
۴۰<	فوق‌العاده زیاد



شکل ۲- نقشه زمین‌شناسی منطقه زنجان.

10.1 استفاده شد. قدرت ساختار مکانی متغیرها با استفاده از نسبت واریانس اثر قطعه‌ای به واریانس کل (نسبت همبستگی) بر حسب درصد (%) ارزیابی شد. به منظور صحت‌سنجی پهنه بندی، از روش اعتبارسنجی جک نایف استفاده شد. در این روش، در هر مرحله یک نقطه مشاهده ای حذف شده و با استفاده از بقیه نقاط آن نقطه برآورد می‌شود. این کار برای همه نقاط مشاهده‌ای تکرار می‌شود، به طوری که در آخر به تعداد نقاط مشاهده‌ای، برآورد وجود خواهد داشت. علاوه بر آن از اعتبارسنجی متقابل نیز استفاده شد. در این روش در تعدادی از نقاطی که اندازه گیری وجود داشت، مقادیر تخمینی محاسبه گردید. معیارهای صحت‌سنجی برای ارزیابی کارایی میان یابی شامل میانگین قدرمطلق خطا (MAE) و ریشه دوم میانگین مربع خطا (RMSE) بودند که مقادیر آنها از روابط زیر قابل محاسبه است:

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^n |Z(x_i) - Z^*(x_i)|}{n} \quad [3]$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [Z(x_i) - Z^*(x_i)]^2} \quad [4]$$

ابزار اصلی تجزیه و تحلیل ساختار مکانی، تغییرنما است که عبارت از متوسط مجذور اختلاف بین دو مشاهده $Z(x)$ و $Z(x+h)$ در دو موقعیت مکانی واقع در فضای نمونه‌برداری است که توسط فاصله h از هم جدا شده‌اند. برای رسم تغییرنما باید مقادیر (γ) را به ازای مقادیر مختلف طول گام (h) محاسبه نمود گیرد (حسنی پاک ۱۳۸۶).

$$\hat{\gamma}(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} (Z(x_i) - Z(x_i + h))^2 \quad [2]$$

که در آن $\hat{\gamma}(h)$ تابع نیم‌تغییرنمای تجربی برای N جفت داده که با فاصله h از هم جدا شده‌اند. در این پژوهش از نرم‌افزار GS+ 5.1 برای رسم تغییرنماها استفاده گردید. مدل‌های تئوری مدل‌های کروی و نمایی بر تغییرنماهای نظری برازش داده شدند. انتخاب بهترین مدل بر پایه شاخص‌های مجموع مربعات باقیمانده (RSS) و ضریب تبیین (R^2) انجام شد. برای تهیه نقشه‌های کریجینگ از نرم‌افزار ArcGIS

روی در خاک ۱۵ و ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (گیلمور و کیتریک ۱۹۷۹، نوریان و همکاران ۱۳۹۳). همچنین غلظت متوسط مس در خاک ۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم و غلظت متوسط کادمیم در خاک‌ها غیر آلوده معمولاً کمتر از ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم و غلظت بحرانی آن ۱/۵ تا ۲/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک است (بولان و همکاران ۲۰۰۳). با توجه به نتایج آماری جدول ۲ و آزمون کولموگروف-اسمیرنوف داده‌های سرب، مس، روی و کادمیم کل نرمال نبودند.

که در آن $Z(x_i)$ مقدار مشاهده شده، $Z^*(x_i)$ مقدار برآورد شده و n تعداد مشاهدات می‌باشند. هر چقدر مقادیر MAE و RMSE کمتر باشند مقادیر برآورد شده دارای دقت بیشتری هستند.

نتایج و بحث

خلاصه‌ای از آماره‌های توصیفی متغیرهای مورد مطالعه در جدول ۲ آمده است. میانگین غلظت کل فلزات روی، مس، سرب و کادمیم بترتیب ۴۱/۴۴، ۱۲۲/۹۶، ۳۸/۹۸ و ۰/۷۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. با توجه به مطالعات انجام شده غلظت متوسط سرب و

جدول ۲- توصیف آماری غلظت کل فلزات سنگین در خاک منطقه مورد مطالعه (میلی‌گرم بر کیلوگرم).

مس	روی	سرب	کادمیم	
۱۹	۱۶/۵۰	۸/۵۰	۰	کمینه
۶۷۰	۵۸۵	۴۰۲/۵۰	۱۰/۵۰	بیشینه
۱۲۲/۹۶	۴۱/۴۴	۳۸/۹۸	۰/۷۵	میانگین
۹۲	۲۵/۵۰	۱۸	۰/۵۰	میانه
۳/۱۶	۶/۸۱	۴/۰۹	۵/۰۸	چولگی
۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵	انحراف از چولگی
۱۰/۶۶	۵۳/۹۳	۱۷/۸۴	۳۰/۲۹	کشیدگی
۱۵	۵۰	۱۵	۱	غلظت متوسط در خاک (جهانی)
۱۰۰	۳۰۰	۱۰۰	۲/۵۰	بیشینه غلظت مجاز در خاک (جهانی)

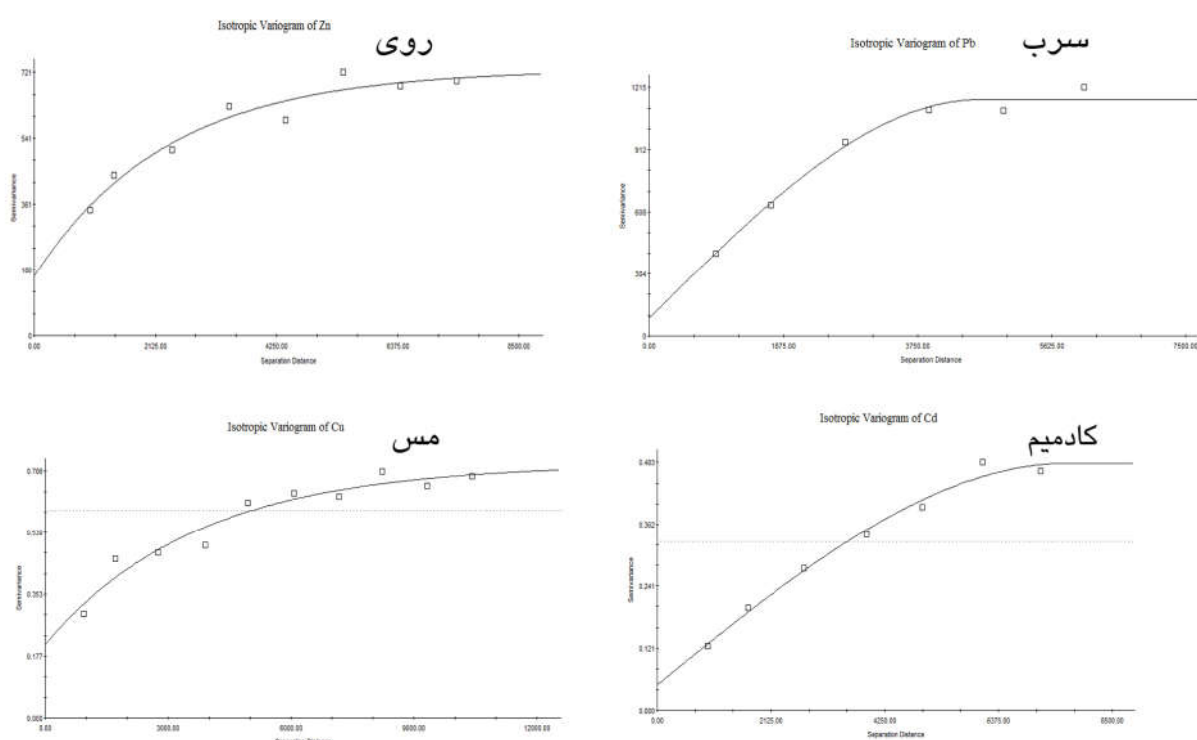
۴۶۰۰، ۳۷۳۰ و ۷۶۶۰ متر بود. درجه همبستگی برای روی، سرب و کادمیم قوی و برای مس متوسط برآورد شد. درجه وابستگی مکانی قوی می‌تواند نشان‌دهنده غلبه بیشتر واریانس بخش ساختاری تغییرنا بر واریانس بخش تصادفی آن باشد که خود می‌تواند دلیلی بر مناسب بودن الگوی نمونه‌برداری و فواصل نمونه‌برداری و دقت نسبتاً مناسب تجزیه‌های آزمایشگاهی باشد.

تجزیه و تحلیل ساختار مکانی

با توجه به تغییرنماهای به‌دست آمده، مشخص شد که روند ناهمسانگردی خاصی در متغیرها وجود ندارد (نتایج ناهمسانگردی نشان داده نشدند). تغییر نماهای متغیرهای مورد مطالعه در شکل ۳ پارامترهای آن در جدول ۳ نشان داده شده است. بهترین مدل برازش شده برای فلزات کادمیم و سرب کروی و برای فلزات روی و مس، نمایی بود. دامنه وابستگی مکانی برای فلزات روی، مس، سرب و کادمیم به ترتیب ۲۳۴۰،

جدول ۳- پارامترهای تغییرناماهای غلظت کل فلزات سنگین در خاک‌های مورد مطالعه.

متغیر	مدل	اثر قطعه‌ای	سقف	دامنه تأثیر (m)	RSS	R ²	MAE	RMSE	درجه همبستگی
مس	نمایی	۰/۲۱	۰/۵۲	۳۷۳۰	۹/۳۰	۰/۹۴	۴۶/۵۷	۷۹/۴۵	متوسط
روی	نمایی	۱۶۳	۵۶۶	۲۳۴۰	۷۱۳۰	۰/۹۴	۳۵/۰۷	۶۸/۸۹	قوی
کادمیم	کروی	۰/۰۵	۰/۴۳	۷۶۶۰	۱/۳۱	۰/۹۹	۰/۴۱	۰/۸۲	قوی
سرب	کروی	۸۶	۱۰۶۹	۴۶۰۰	۷۳۳۰	۰/۹۸	۲۳/۷۹	۵۵/۷۹	قوی



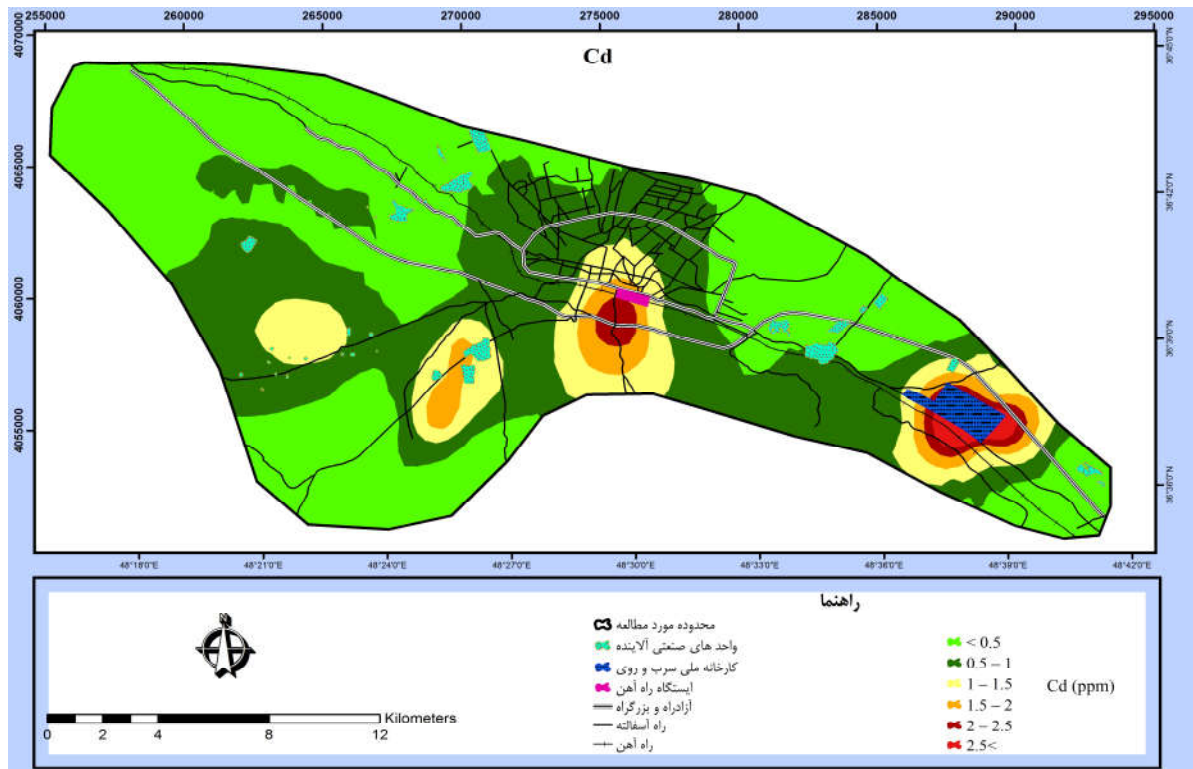
شکل ۳- تغییرناماهای فلزات سنگین مورد مطالعه.

تصادفی ندارد. علاوه بر آن که براساس این نقشه‌ها می‌توان الگوی پراکنش مکانی فلزات آلوده کننده را شناسایی و در خصوص عوامل مؤثر بر توزیع این فلزات اطلاعات لازم را به دست آورد. نتایج پژوهش‌های مختلف توسط سایر پژوهشگران همانند جیاکن و همکاران (۲۰۰۷) در چین و رودریگز و همکاران (۲۰۰۸) در اسپانیا نیز تأییدکننده این نکته است که استفاده از تخمین‌گر کریجینگ معمولی صحت بالایی در برآورد

با استفاده از اطلاعات مولفه‌های نیم تغییر نما در روش کریجینگ معمولی، تخمین مقادیر هر یک از فلزات سنگین مورد مطالعه در نقاط نمونه برداری نشده انجام و بر اساس نتایج حاصل از اعتبارسنجی جک نایف و تقاطعی صحت سنجی و سرانجام نقشه‌های پهنه‌بندی غلظت فلزات تهیه شد که در شکل‌های ۴ تا ۷ نشان داده شده است. بر اساس اطلاعات این نقشه‌ها می‌توان بیان نمود که توزیع غلظت فلزات سنگین در منطقه الگوی

آلودگی فلزات سنگین بیشتر در نواحی مرکزی و شرقی منطقه مورد مطالعه متمرکز شده است.

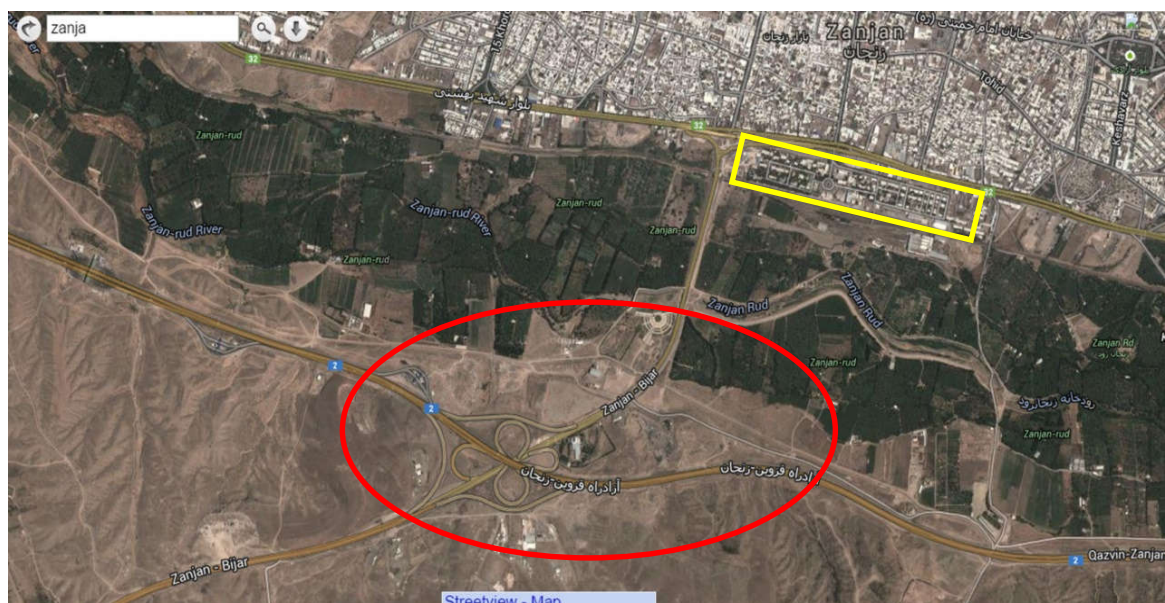
توزیع مکانی خصوصیات خاک و غلظت فلزات آلوده کننده در خاک دارد. با توجه به نقشه‌های به‌دست آمده



شکل ۴- نقشه پهنه‌بندی غلظت کادمیم در منطقه زنجان.

بود که این امر ممکن است ناشی از متأثر شدن اراضی در بین دو بزرگراه (محدوده مستطیلی شکل ۵) و در اثر حمل و نقل جاده‌ای و همچنین نزدیکی به ایستگاه اصلی راه‌آهن (محدوده بیضی مانند شکل ۵) شهر زنجان باشد. کزل‌کایا و همکاران (۲۰۱۱) در مطالعه نزدیک دلتای رود کیزیلرماک در شهر بافرا ترکیه نیز بالا بودن مقدار فلزات سنگین از جمله کادمیم را ناشی از نزدیکی به بزرگراه و حمل و نقل وسایط نقلیه نسبت دادند.

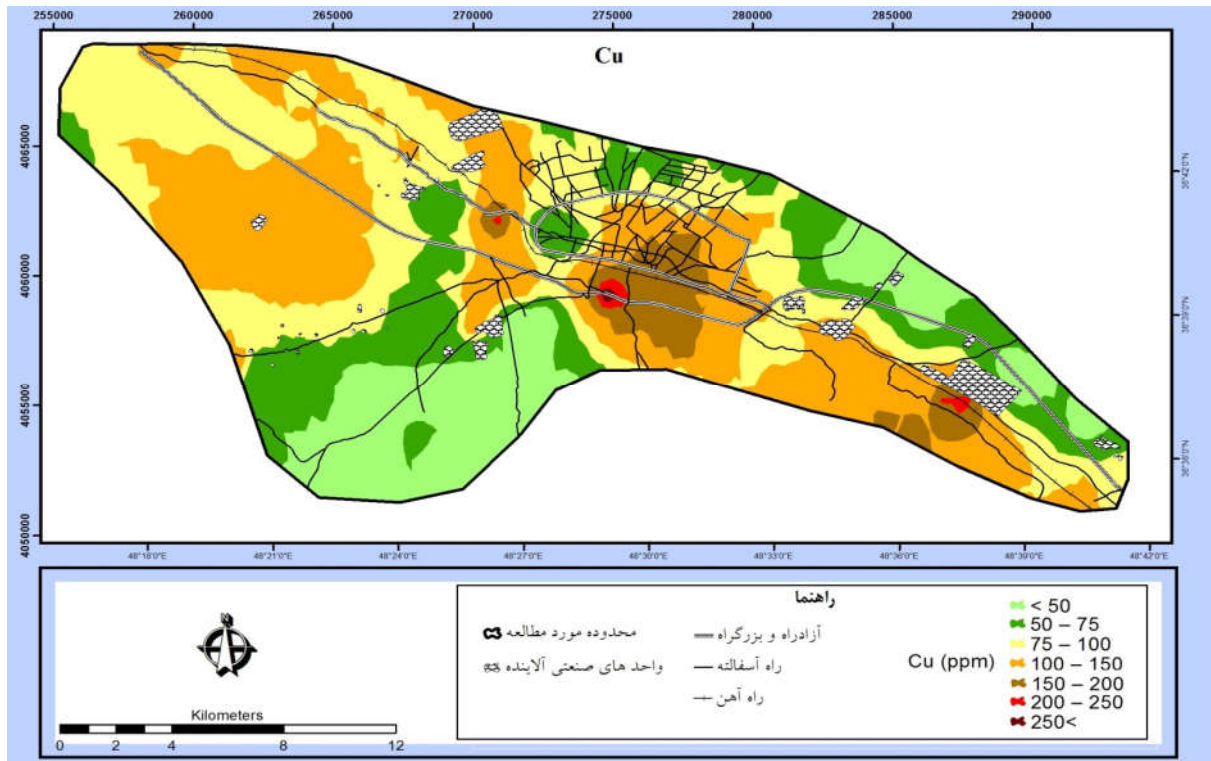
بیشترین غلظت کادمیم در اطراف کارخانه ملی سرب و روی بود که با فاصله از آن این مقدار کاهش نشان داد (شکل ۴). این امر احتمالاً می‌تواند ناشی از فعالیت‌های این واحد صنعتی باشد. نوریان و همکاران (۱۳۹۳) بیان کردند یکی از عوامل اصلی انتشار و ورود فلزات سنگین در محل مورد مطالعه وجود کارخانه‌های سرب و روی در منطقه است. اما در نواحی مرکزی منطقه مورد مطالعه نیز غلظت عنصر کادمیم بیش از حد مجاز ۲/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم (بولان و همکاران ۲۰۰۳)



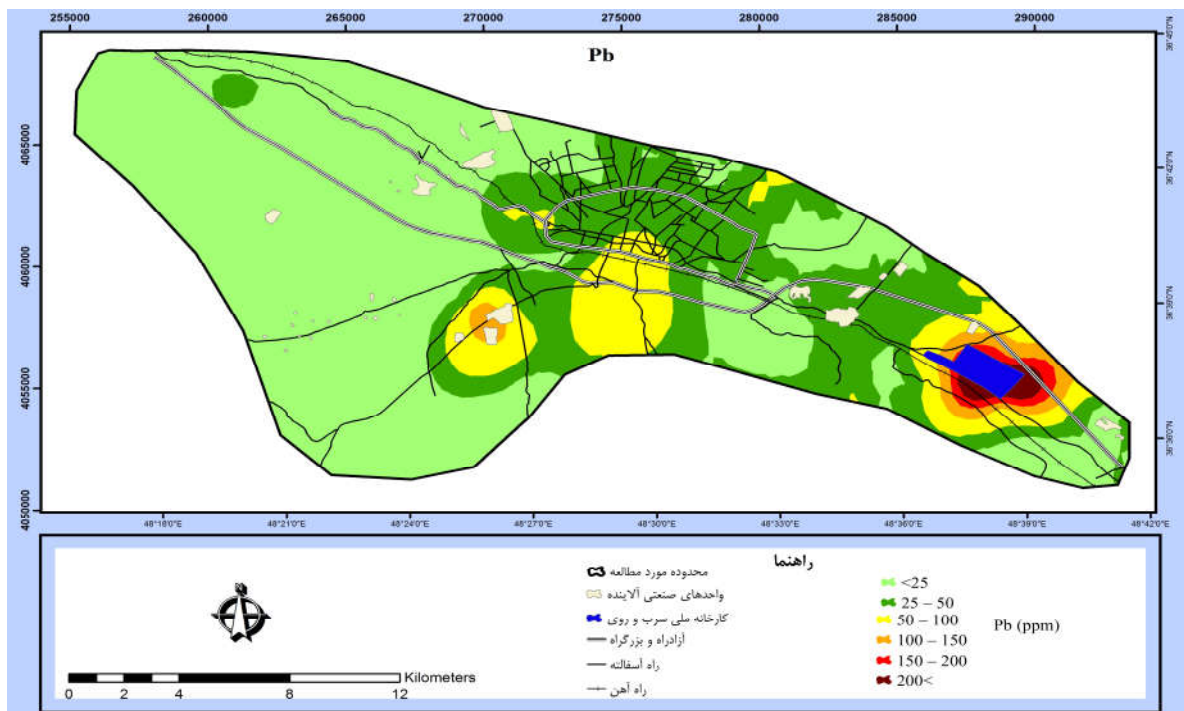
شکل ۵- تاثیر بزرگراه‌ها و حمل و نقل وسایط نقلیه و ایستگاه قطار در آلودگی و پراکنش عناصر سنگین از جمله کادمیم.

بالا بودن غلظت مس می‌تواند ناشی ساختار ذخایر کانی‌های غنی از رس در تراس و مخروط‌افکنه‌ای کوهپایه ای قدیمی مرتفع باشد. بیشترین غلظت سرب در اطراف کارخانه ملی سرب و روی واقع در شرق منطقه مشاهده شد (شکل ۷) که با فاصله گرفتن از آن از غلظت این فلز کم شد که ممکن است ناشی از فعالیت‌های این کارخانه باشد. در برخی نواحی مرکزی نیز غلظت این فلز از حد مجاز ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم (گلچین و شفیعی ۱۳۸۵) در خاک فراتر بود که ممکن است ناشی از فعالیت واحدهای صنعتی کوچک و بزرگ که به شهرک تخصصی سرب و روی معروف است؛ باشد.

غلظت مس در بیشتر نواحی مطالعه شده بالاتر از حد مجاز جهانی ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک (گلچین و شفیعی ۱۳۸۵) بود (شکل ۶) که ممکن است متأثر از ساختار زمین‌شناسی منطقه باشد. رودریگز و همکاران (۲۰۰۸) در مطالعه‌ای که در حوضه رودخانه ابرو اسپانیا انجام دادند بیان کردند که مقدار بالای مس در حوضه، ناشی از ساختارهای کوارتزی و سنگریزه‌ها و کانی‌های گچی است. همچنین کزیل‌کایا و همکاران (۲۰۱۱) تجمع رسوبات حاوی مس را دلیلی بر بالا بودن آن در مطالعه خود دانستند؛ با توجه به ساختار زمین‌شناسی (شکل ۲) منطقه مورد مطالعه علت



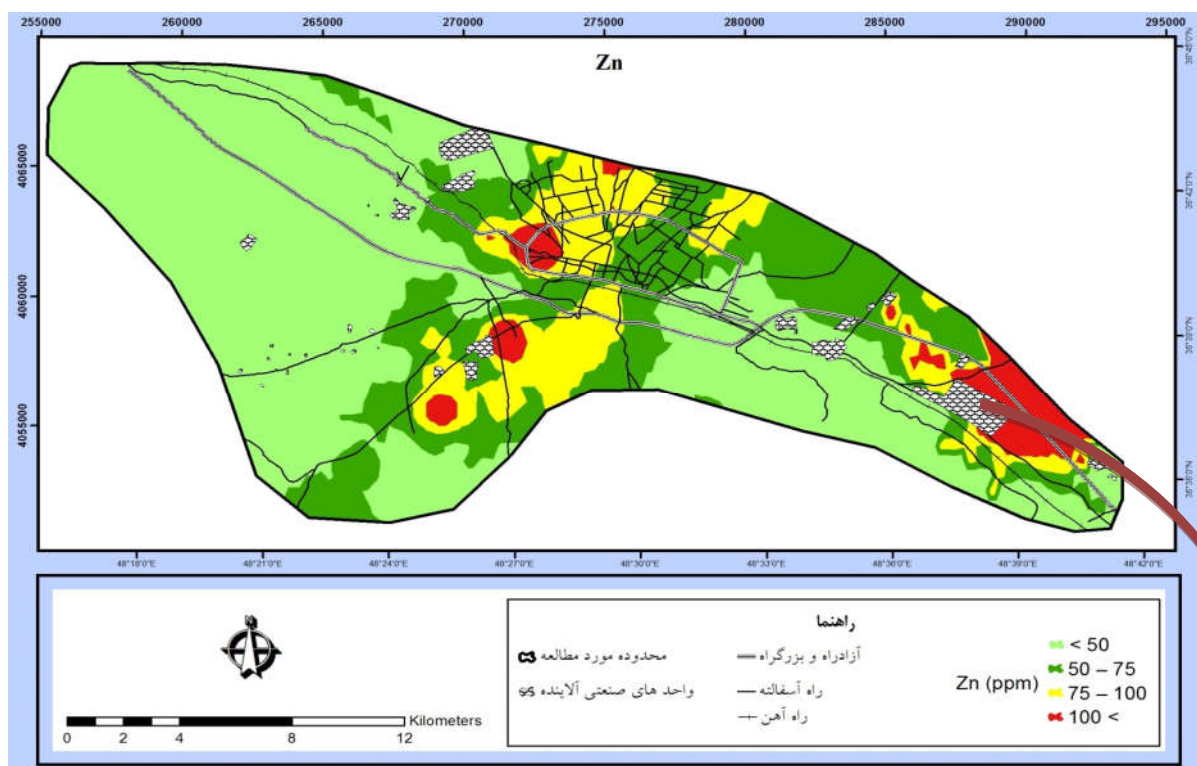
شکل ۶- نقشه پهنه‌بندی غلظت مس در منطقه زنجان.



شکل ۷- نقشه پهنه‌بندی غلظت سرب در منطقه زنجان.

را به تمرکز واحد تغلیظ کارخانه، دودکش‌های و همچنین ذخیره سازی مقدار بسیار زیادی از ضایعات حاصل از تغلیظ آن نسبت داد (نواحی بیضی مانند در شکل ۹).

پراکنش مکانی روی تقریباً الگوی مشابهی با سرب داشت (شکل ۸). توزیع مکانی روی در شمال کارخانه ملی سرب و روی نشان از وضعیت آلوده و بیش از حد مجاز ۳۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم (گیلمور و کیتریک ۱۹۷۹) این فلز داشت که می‌توان این وضعیت



شکل ۸- نقشه پهنه‌بندی غلظت روی در منطقه



شکل ۹- موقعیت واحد صنعتی سرب و روی منطقه زنجان.

برای سرب نشان داد که در نواحی شرقی منطقه، مقدار غنی شدن متوسط تا زیاد است و نواحی مرکزی منطقه به‌طور متوسط غنی شده بودند و با وجود اینکه در اکثر نواحی شمالی مقدار سرب کل از حد مجاز آن نگذشته بود اما مقدار غنی شدن آن متوسط به‌دست آمد که این را می‌توان به‌عنوان هشدار برای آلوده شدن این نواحی در نظر گرفت. فاکتور غنی شدن برای روی نشان داد که در اطراف واحدهای صنعتی تولید و فرآوری واقع در بخش مرکزی و شرقی منطقه این عنصر به‌طور متوسط غنی شده است.

با توجه به داده‌های به‌دست آمده فاکتور غنی شدن (EF) برای هر کدام از فلزات محاسبه شد و در جدول ۴ آمده است که با توجه به این جدول، منطقه مورد مطالعه نسبت به فلزات سنگین در حال غنی شدن است. بالاترین مقدار این فاکتور مربوط به کادمیم با مقدار ۵۵ مربوط به نواحی شرقی منطقه مورد مطالعه بود که احتمالاً می‌تواند متأثر از منابع آلاینده کارخانه سرب و روی باشد و پس از آن بترتیب مربوط به فلزات سرب، مس و روی است. مقدار غنی شدن برای فلز کادمیم نشان داد که در نواحی مرکزی و شرقی به‌طور متوسط ($2 < EF < 5$) غنی شده است. مقدار این فاکتور

جدول ۴- فاکتور غنی شدن برای فلزات سنگین در منطقه مورد مطالعه.

مس	روی	سرب	کادمیم	
۰/۵۷	۰/۲۵	۰/۲	۰	کمینه
۲۰/۸۰	۹	۲۷/۲	۵۵	بیشینه
۳/۷۰	۰/۷۸	۲/۲	۵/۹۵	میانگین
۳/۲۶	۰/۴۴	۱/۱۵	۵	میانه
۰/۳۱	۰/۰۹	۰/۳۶	۰/۸۰	انحراف استاندارد از میانگین
۳/۲۶	۱/۰۱	۳/۸۰	۸/۴۸	انحراف معیار

و پالایش آن با به کارگیری روش‌هایی نوین از قبیل خاک‌شویی و پالایش سبز در رفع آلودگی اراضی زراعی پیرامونی کوشید که با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش ابتدا قسمت شرقی منطقه مورد مطالعه و سپس نواحی مرکزی منطقه در ترتیب اولویت پالایش هستند. همچنین پیشنهاد می‌شود با نظرات سازمان‌های مربوطه از قبیل سازمان حفاظت محیط زیست، فعالیت‌های استخراج معادن و فراوری با رعایت استانداردهای مربوطه انجام گرفته تا از افزایش آلودگی بیشتر جلوگیری شود و حتی از کاشت سبزیجات و محصولات که دارای پتانسیل تجمع فلزات سنگین هستند نیز در منطقه جداً خودداری شود.

نتیجه‌گیری کلی

مطالعه فلزات سنگین در منطقه نشان داد که این فلزات دارای وابستگی مکانی قوی هستند و دامنه این وابستگی برای این فلزات از ۲ تا ۷ کیلومتر متغیر می‌باشد که این امر می‌تواند ناشی از یکسان نبودن فراورده حاصل از منشأ این فلزات در منطقه مورد مطالعه باشد. اطلاعات مربوط به غلظت بالای فلزات سنگین حاکی از افزایش این فلزات در اراضی اطراف شهر زنجان است. با توجه به پهنه‌بندی این فلزات می‌توان گفت در بخش شرقی و مرکزی محدوده مورد مطالعه غلظت فلزات در حد بحرانی است و لازم است با اولویت‌بندی قسمت‌های آلوده منطقه نسبت به پاکسازی

منابع مورد استفاده

حسنی پاک ع، ۱۳۸۶. زمین آمار. انتشارات دانشگاه تهران.

- گلچین ا، شفیعی س، ۱۳۸۵. بررسی تاثیر کارخانه سرب و روی زنجان بر آلودگی خاک تا شعاع ۱۰ کیلومتری کارخانه. سازمان مدیریت و برنامه ریزی استان زنجان. ایران.
- نوریان م، دلاور م، شکاری پ و عبدالمهی س، ۱۳۹۳. مطالعه پراکنش آلودگی خاک به فلزات سنگین با استفاده از زمین آمار و خوشه‌بندی فازی در منطقه دیزج آباد، استان زنجان. نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک جلد ۲۱، صفحه‌های ۱۲۵ تا ۱۴۳.
- Amini M, Afuni M and Khadem H, 2006. Mass Balance Modeling of Cd and Pb in the area of arable land of Isfahan. *Journal of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources* 10 (4): 77-89.
- Boisson J, Ruttens A, Mench M and Vangronsveld J, 1999. Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation. *Environmental Pollution* 104(2): 225-233.
- Bolan NS, Adriano D, Mani P and Duraisamy A, 2003. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of lime addition. *Plant and Soil* 251(2): 187-198.
- Cemek B and Kizilkaya R, 2006. Spatial Variability and Monitoring of Pb Contamination of Farming Soils Affected by Industry. *Environmental Monitoring and Assessment* 117: 357-375.
- Cao HF, AC Chang and AL Page, 1984. Heavy Metal Contents of Sludge-Treated Soils as Determined by Three Extraction Procedures. *Journal of Environmental Quality*. 13 (4): 632-634.
- Dayani M and Mohammadi J, 2010. Geostatistical Assessment of Pb, Zn and Cd Contamination in Near-Surface Soils of the Urban-Mining Transitional Region of Isfahan, Iran. *Pedosphere* 20(5): 568-577.
- De Temmerman L, Vanongeval L, Boon W and Hoenig M, 2003. Heavy metal content of arable soil in Northern Belgium. *Water, Air and Soil Pollution* 148: 61-76.
- Gilmour J and Kittrick J, 1979. Solubility and equilibria of zinc in a flooded soil. *Soil Science Society of America Journal* 43(5): 890-892.
- Jiachun S, Haizhen W, Jianming X, Jianjun W, Xingmei L and Haiping Z, 2007. Spatial distribution of heavy metal in soil: A case study of changing China. *Environmental Geology*. 52: 1-10.
- Kashem MA and Singh BR, 2001. Metal availability in contaminated soils: effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and solubility of Cd, Ni and Zn. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 61: 247-255.
- Kızilkaya R, Aşkın T, Bayraklı B and Sağlam M, 2004. Microbiological characteristics of soils contaminated with heavy metals. *European Journal of Soil Biology* 40(2): 95-102.
- Kizilkaya R, Dengiz O, Ozyazici M, Askin T, Mikayilov F and Shein E, 2011. Spatial distribution of heavy metals in soils of the Bafra plain in Turkey. *Eurasian Soil Science* 44(12): 1343-1351.
- Mahmoudi S, Naderi M and Mohammadi J, 2013. Mapping Heavy Metals Pollution in Soil Particle Size Classes Based on Landsat ETM+ Data in Southern Isfahan. *Journal of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources -Isfahan University of Technology* 17(63): 81-93.
- Marschner H, 2012. *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*, 89. Academic press.
- Martín JAR, Arias ML and Corbí JMG, 2006. Heavy metals contents in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain). Application of the multivariate geo-statistical methods to study spatial variations. *Environmental Pollution* 144(3): 1001-1012.
- Öborn I, Jansson G and Johnsson L, 1995. A field study on the influence of soil pH on trace element levels in spring wheat (*Triticum aestivum*), potatoes (*Solanum tuberosum*) and carrots (*Daucus carota*). *Water, air, and soil pollution* 85(2): 835-840.
- Rodríguez JA, Nanos N, Grau JM, Gil L and Lopez-Arias M, 2008. Multiscale analysis of heavy metal contents in Spanish agricultural topsoils. *Chemosphere* 70(6): 1085-1096.
- Salt DE, Blaylock M, Kumar PBAN, Dushenkov V, Ensley BD, Chet I and Raskin I, 1995. Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Biotechnol* 13: 468-475.
- Schulin R, Curchod F, Mondeshka M, Daskalova A and Keller A, 2007. Heavy metal contamination along a soil transect in the vicinity of the iron smelter of Kremikovtzi (Bulgaria). *Geoderma* 140(1): 52-61.
- Šichorová K, Tlustoš P, Száková J, Kořínek K and Balík J, 2004. Horizontal and vertical variability of heavy metals in the soil of a polluted area. *Plant Soil Environ* 50(12): 523-534.
- Sposito, 1989. *The Chemistry of Soils*. New York.
- Sutherland R, 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology* 39(6): 611-627.
- Webster R and Burges TM, 2002. Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties III-changing drift and universal kriging. *Soil Sciences* 31.
- Xia X, Chen X, Liu R and Liu H, 2011. Heavy metals in urban soils with various types of land use in Beijing, China. *Journal of Hazardous Materials* 186(2): 2043-2050.