

پهنه‌بندی احتمال حضور آرسنیک در برخی خاک‌های آهکی دشت قروه با استفاده از رگرسیون لجستیک

سارا ماجدی، بابک سوری^{1*} و عطااله شیرزادی

دانشجوی کارشناسی ارشد گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان؛ sarah_m330@yahoo.com

عضو هیأت علمی گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان؛ bsouri@uok.ac.ir

کارشناس ارشد آزمایشگاه گروه آبخیزداری، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان؛ A.Shirzadi@uok.ac.ir

چکیده

آرسنیک فلزی سمی است که وجود آن در محیط زیست آسیب جدی را به انسان و سایر موجودات زنده وارد می‌آورد. وجود کانی‌های حاوی آرسنیک در مواد مادری از دلایل عمده آلودگی خاک به آرسنیک می‌باشد. هدف از انجام این تحقیق، پهنه‌بندی احتمال حضور عنصر آرسنیک و یافتن مهمترین پارامترهای مؤثر بر غلظت و حلالیت آن در خاک‌های آهکی دشت قروه واقع در استان کردستان با استفاده از مدل رگرسیون لجستیک می‌باشد. بدین منظور، نمونه‌برداری خاک در عمق 0-10 سانتی‌متری از 107 نقطه زیر حوزه شرقی منطقه مطالعاتی به روش سیستماتیک و با فواصل شبکه 0/9×0/9 کیلومتر انجام شد. خصوصیات فیزیکوشیمیایی نمونه‌های جمع‌آوری شده از قبیل pH، هدایت الکتریکی، ماده آلی، ظرفیت تبادل کاتیونی، بافت خاک، میزان اکسیدهای آزاد آهن و آنیون‌های کربنات، فسفات و سولفات به عنوان متغیرهای اصلی مؤثر بر غلظت و حلالیت آرسنیک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج رگرسیون نشان داد که ارتباطات معنی‌داری میان اکسیدهای آزاد آهن، فسفات، ظرفیت تبادل کاتیونی و خصوصیات زمین‌شناسی محدوده مورد مطالعه با آرسنیک وجود دارد. تحلیل نتایج حاصل از آزمون (PPCT) Predicted Percentage Correct Test و شاخص (ROC) Receiver Operating Characteristic به ترتیب با مقادیر 89/7 و 95/4 درصد قابلیت مدل رگرسیون لجستیک در شناسایی عوامل مؤثر بر پهنه‌بندی و غلظت و حلالیت آرسنیک را تأیید نمود. ارزیابی صحت نقشه پهنه‌بندی احتمال حضور آرسنیک نیز به روش Success Rate Curve (SRC) معادل 84/18 درصد برآورد شد که نقشه‌نهایی حاکی از تمرکز آرسنیک در دو منتهی‌الیه غربی و شرقی منطقه مطالعاتی بود.

واژه‌های کلیدی: نقشه حضور آرسنیک، روش سیستماتیک، PPCT، ROC

مقدمه

چشمه‌های آب گرم می‌باشد (لی و همکاران، 1991). واکنش‌های پیچیده تعامل آرسنیک با کلوئیدهای خاک باعث کنترل تحرک و قابلیت دستیابی زیستی آرسنیک در سیستم‌های آب، خاک و گیاه می‌شود. کلوئیدهای موجود در خاک که در جذب و انتقال آرسنیک در خاک مهم هستند، عمدتاً شامل مینرال‌های رس، مواد آلی، کربنات کلسیم و اکسیدهای آزاد آهن می‌باشند (صدیق، 1997).

آلودگی فلزات سنگین خطری جدی برای سلامت انسان محسوب می‌شود. مطالعات انجام شده ارتباط مستقیم بین آلودگی آرسنیک و بروز سرطان‌های مثانه، روده، پوست، کلیه و کبد را نشان می‌دهد (شپرد، 1991). منشا آلودگی آرسنیک عمدتاً هوازدگی کانی‌های حاوی آرسنیک و ترکیبات موجود در رسوبات آتشفشانی و

¹ نویسنده مسئول، آدرس: سنندج، صندوق پستی 416، دانشگاه کردستان، دانشکده منابع طبیعی، گروه محیط زیست

* دریافت: 90/11/26 و پذیرش: 91/8/30

داده‌های توپوگرافی و تصاویر ماهواره‌ای و زمین‌شناسی در ارتباط با مقدار آرسنیک در آب‌های زیرزمینی وجود دارد. سیستم‌های اطلاعات جغرافیایی از اواسط 1980 به صورت تکنولوژی رایج و مرسوم در محاسبه و مدیریت خطرات طبیعی به کار گرفته شد. همچنین استفاده از این تکنولوژی برای ایجاد نقشه پهنه بندی آلودگی‌ها پیشنهاد شد (لادو و همکاران 2008). اما مطالعات اندکی در زمینه آلودگی توسط سیستم‌های اطلاعات جغرافیایی و تجزیه و تحلیل آماری رگرسیون لجستیک مورد بررسی قرار گرفته است بنابراین تحقیق حاضر، تلاشی در این زمینه بوده است.

هدف از انجام این تحقیق، تعیین مهمترین پارامترهای مؤثر بر غلظت و حلالیت آرسنیک و همچنین مدل‌سازی و پهنه‌بندی احتمال حضور آرسنیک در خاک‌های آهکی دشت قروه به‌عنوان قطب کشاورزی استان کردستان با استفاده از رگرسیون لجستیک می‌باشد که آلودگی به فلز سنگین آرسنیک در منابع زمین‌شناسی، آب و خاک‌های عمدتاً آهکی این منطقه گزارش شده است (سپاره و همکاران، 1386؛ جهانگیری و همکاران، 1390).

مواد و روش‌ها

دشت قروه از لحاظ موقعیت جغرافیایی بین طول‌های $47^{\circ} 38' 52''$ تا $48^{\circ} 06' 03''$ شرقی و عرض‌های $35^{\circ} 02'$ تا $35^{\circ} 30' 54''$ شمالی در استان کردستان و در 95 کیلومتری شرق سنندج و شمال غربی همدان در حوضه آبخیز رودخانه شور از سرشاخه‌های رودخانه تلوار در جنوبی‌ترین حد حوزه سفیدرود قرار دارد. محدوده مورد مطالعه به مساحت $83/49$ کیلومتر مربع شرقی‌ترین زیرحوزه آبخیز دشت قروه است (شکل 1) که از نظر زمین‌شناسی در پهنه ساختاری سنندج- سیرجان واقع شده است. در قسمت شمالی دشت قروه، فعالیت‌های آتشفشانی قبل از سنوزوئیک و اوایل کواترنری و در قسمت جنوبی آن علاوه بر ماگماتیزم پدیده دگرگونی نیز تغییرات گسترده‌ای را به وجود آورده است. ضمناً، محدوده مطالعاتی از نظر آب و هوایی دارای اقلیم نیمه‌خشک سرد و با متوسط بارندگی سالیانه 320 میلی‌متر می‌باشد (نقشه زمین‌شناسی 1/100000، 1999). پس از بررسی نقشه‌های 1:25000 و 1:50000 شبکه‌بندی منظم محدوده مورد مطالعه برای انجام نمونه‌برداری از خاک سطحی انجام شد، به‌طوری‌که فاصله نقاط تصویری از تغییر غلظت آرسنیک در منطقه را نشان دهد. با توجه به مساحت منطقه، در نظر گرفتن هزینه‌ها و همچنین تغییرات غلظت آرسنیک، خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک و توپوگرافی در محدوده مطالعاتی

نتایج یافته‌های محققین حاکی از آن است که اکسیدهای آزاد آهن جز اصلی کنترل‌کننده جذب آرسنیک در خاک هستند (مسچیلن و همکاران، 1991).

همچنین، آرسنیک می‌تواند با غلبه بر نیروی جاذبه بین یون‌های فسفات جذب شده در سطح کلوئیدهای خاک، جایگزین آن‌ها شود. اما افزایش بیشتر در میزان فسفات منجر به معکوس شدن این فرآیند شده و واجذب آرسنات را باعث می‌گردد (جین و لئوپارت، 2000؛ اسمیت و همکاران، 2002). کربنات‌ها در خاک‌های با pH بیشتر از هشت دارای بار مثبت هستند و از این‌رو، نقش مهمی در جذب آرسنیک در خاک‌های قلیایی بعهده دارند (برانون و پاتریک، 1987). ظرفیت تبادل کاتیونی¹ (CEC) نیز فاکتور مهمی برای کنترل غلظت عناصر کمیاب در محلول خاک است. با توجه به مطالب فوق تخمین غلظت فلزات سنگین در خاک و پهنه‌بندی آنها گام مهمی در ارتقاء کیفیت محیط زیست تلقی می‌شود (ایاکو و همکاران، 2009؛ ماهیمایراجا و همکاران، 2005).

امروزه، محققین از روش‌های آماری مختلفی اقدام به پهنه‌بندی و مدل‌سازی خاک‌های آلوده به فلزات سنگین می‌نمایند. یکی از این روش‌های آماری رگرسیون لجستیک است. برتری رگرسیون لجستیک نسبت به دیگر رگرسیون‌هایی که ضرایب مدل را با بیشینه مربعات به دست می‌آورند، در آن است که لزوم رابطه خطی میان متغیرهای مستقل و وابسته وجود ندارد و توزیع نرمال و واریانس برابر آن‌ها نیز ضروری نیست (آلیو و همکاران، 2005؛ چائو و همکاران، 2004). لادو و همکاران (2008) با استفاده از رگرسیون لجستیک، مهمترین پارامترهای مؤثر بر خطر ریسک آلودگی آرسنیک در آب‌های زیرزمینی را مورد بررسی قرار داده و با توجه به ضریب بدست آمده از مدل به پهنه‌بندی خطر پرداختند. لئو و همکاران (2007) و خداکرمی و همکاران (1390) نیز نقشه پتانسیل آلودگی خاک به آرسنیک را با استفاده از سیستم اطلاعات جغرافیایی و فناوری سنجش از دور تهیه نمودند و دریافتند که آلودگی آرسنیک عمدتاً از مواد مادری منشا می‌گیرد و کاربرد بیش از حد کودهای کشاورزی باعث تشدید آن می‌شود. لادو و همکاران (2008) با استفاده از رگرسیون لجستیک، به بررسی مهمترین پارامتر مؤثر بر خطر ریسک آلودگی آرسنیک در آب‌های زیرزمینی پرداختند. متغیرهای توپوگرافی نظیر (شیب، ارتفاع، شاخص تصاویر ماهواره‌ای و داده‌های ژئومورفولوژی را در نظر گرفتند. نتایج آن‌ها نشان داد که همبستگی مناسبی بین

¹ Cation Exchange Capacity

شده‌اند در منطقه مورد مطالعه برابر 24/17 میلی‌گرم بر کیلوگرم برآورد شد.

$$\text{Soil Arsenic} = 15 + 0.4 (C + OM) \quad (1)$$

Standard

1:250000 لایه اطلاعات زمین‌شناسی منطقه از نقشه

سازمان زمین‌شناسی استخراج شد که پس از رقومی سازی و کلاس‌بندی در مدل مورد استفاده قرار گرفت (شکل 2).

نقشه شیب نیز با استفاده از نقشه‌های 1:25000 توپوگرافی تهیه و در مدل وارد شد. علاوه بر این لایه‌های اطلاعاتی

سایر پارامترهای اندازه‌گیری شده پس از انجام آنالیزهای آزمایشگاهی از روش معکوس فاصله وزنی (IDW)⁴ تهیه و در مدل بکار گرفته شدند (محمدی، 1385).

یکی از مدل‌های آماری مناسب به منظور انجام پهنه‌بندی استفاده از مدل رگرسیون است (چائو و چان، 2005).

در مدل رگرسیون بر اساس داده‌های موجود معادله‌ای برای پیش‌بینی مقادیر متغیر وابسته (Y) بر اساس

یک یا چند متغیر مستقل (X_i) ارائه می‌شود. اما، چنانچه مقادیر متغیر وابسته (Y) کیفی بوده و همواره دارای دو

حالت وقوع (یک) و عدم وقوع (صفر) باشند، در آن صورت الگوی رگرسیون عادی جوابگو نخواهد بود. در

چنین حالتی، احتمال وقوع پدیده (P) برآورد می‌شود (معادله 2) که در این صورت مدل اصطلاحاً رگرسیون

لجستیک نامیده می‌شود (3):

$$P(\text{event}) = 1 / (1 + e^{-z}) \quad (2)$$

$$z = B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_2 + \dots + B_n X_n \quad (3)$$

که در آن‌ها: P(event) احتمال حضور آرسنیک؛ e پایه لگاریتم طبیعی؛ z مشخصه خطی مدل؛ B₀ عرض از مبدا و

X₁, X₂, ..., X_n و ضرایب مربوط به متغیرهای مستقل B₁, B₂, ..., B_n می‌باشند.

یکی از مهمترین فرضیات رگرسیون لجستیک عدم وجود پدیده چند هم‌خطی میان متغیرهای مستقل است که

دو شاخص مهم برای تشخیص این پدیده TOL⁵ و VIF⁶ می‌باشند (بای، 2001).

برای رسیدن به ضرایب بهینه رگرسیون در این تحقیق، آرسنیک کل به عنوان متغیر

وابسته (Y) انتخاب شد و سایر پارامترها شامل pH، EC، OM، بافت خاک، اکسیدهای آزاد آهن و آنیون‌های

کربنات، فسفات و سولفات به عنوان متغیرهای مستقل در نظر گرفته شد. لایه کیفی زمین‌شناسی نیز پس از وزن‌دهی

بر اساس نظر کارشناسی (جدول 1) به لایه کمی تبدیل شد. فرآیند استاندارد سازی بر روی هر یک از لایه‌های

فاصله نقاط نمونه‌برداری در دو بعد شبکه معادل 0/9 کیلومتر در نظر گرفته شد (جیم و همکاران، 1993) که در شکل (1) نقاط نمونه‌برداری نشان داده شده است.

نمونه‌ها از عمق صفر تا 10 سانتی‌متر برداشت شد که پس از خشک شدن از الک دو میلی‌متری عبور داده شده

و خصوصیات فیزیکی شیمیایی آن‌ها از جمله pH در نسبت 1:2 خاک به آب مقطر، هدایت الکتریکی (EC) (مکلین، 1982)، میزان ماده آلی (OM) (هوپکینز، 2006)،

بافت خاک (دی، 1965) و همچنین میزان اکسیدهای آزاد آهن (Fe¹, Fe²) (ایزریک، 1993) و آنیون‌های کربنات کل

و فسفات قابل جذب (بلک‌مور و همکاران، 1987) اندازه‌گیری شد. به منظور اندازه‌گیری آرسنیک؛ نمونه‌های خاک

از الک 90 میکرومتری عبور داده شدند و پس از انجام هضم اسیدی توسط اسیدکلریدریک 10 مولار با استفاده از

شیکر به مدت نیم ساعت هم زده و سپس به مدت 5 دقیقه در 3000 دور در دقیقه سانتریفیوژ گردیدند. در

مرحله بعد عصاره شفاف بدست آمده به حجم رسانده شد و سپس مقادیر آرسنیک آزاد کل (As(T)) در آن اندازه‌گیری گردید. به منظور اندازه‌گیری فراکسیون آرسنیت

(As(III)) نیز 10 میلی‌لیتر از همان عصاره‌ای که برای اندازه‌گیری آرسنیک آزاد کل (As(T)) مورد استفاده قرار

گرفته بود به داخل قیف جداکننده 100 میلی‌لیتری وارد گردید و 80 میلی‌لیتر اسیدکلریدریک 10 مولار به آن

اضافه شد. سپس محلول حاصل شده چهار بار و هر بار با استفاده از 10 میلی‌لیتر کلروفرم (CHCl₃) شستشو داده

شد. برای جداسازی دوباره آرسنیت از فاز آلی در مرحله بعد 20 میلی‌لیتر از عصاره با آب مقطر شستشو گردید و

حجم محلول نهایی به 100 میلی‌لیتر رسانده شد و در آخر میزان آرسنیت در آن مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. به

منظور اندازه‌گیری آرسنیک آزاد کل (As(T)) و همچنین آرسنیت (As(III)) در عصاره‌های مربوطه از اسپکترومتر

جذب اتمی کوره‌دار (phoenix-986)³ استفاده گردید. میزان غلظت آرسنات (As(V)) نیز از تفاضل بین میزان

آرسنیک آزاد شده کل و میزان آرسنیت به دست آمد (جیاکومینو و همکاران، 2010). آلودگی و عدم آلودگی

آرسنیک بر اساس فرمول استاندارد آرسنیک در خاک (کایرنی، 1987) و با استفاده از معادله (1) تبیین شد به

طوری‌که استاندارد آلودگی آرسنیک بر اساس میانگین درصد رس و ماده آلی که به ترتیب با C و OM نشان داده

⁴ Inverse Distance Weighting

⁵ Tolerance

⁶ Variance Inflation Factor

¹ Acid Oxalate Extractable Free Iron Oxides

² Sodium Dithionite Extractable Free Iron Oxides

³ Furnace Atomic Absorption Spectrometry

آرسنیک را نمایندگی می‌کند که با قرار دادن پارامتر خطی Z در معادله (2) ساخته شده است.

$$P(\text{As}_{0-10}) = \frac{1}{1 + e^{-(3.454 + 2.241(\text{FeO}) + 2.181(\text{Geology}) + 1.773(\text{CEC}) - 2.325\text{PO}_4)}} \quad (5)$$

برای ارزیابی بهترین برازش مدل از آماره‌های - $2LL$ ¹، R^2 Cox and Snell، R^2 Nagelkerke، درصد صحت پیش‌بینی (PPCT)² (بای، 2010) و شاخص ROC³ (ایسوار و همکاران، 201؛ پرادهان، 2010) استفاده شد که تمامی ارزیابی‌ها در حضور متغیر مستقل و هر بار با حذف یکی از آن‌ها برای نشان دادن تأثیر متغیرهای معنی‌دار انجام پذیرفت (جدول 4 و شکل 3).

بر اساس نقشه حاصل از اجرای مدل رگرسیون لجستیک مقادیر احتمال حضور آرسنیک بدست آمده دامنه تغییری بین صفر تا 1 از خود نشان دادند. برای پهنه‌بندی احتمال حضور آرسنیک از روش شکست طبیعی⁴ به دلیل تطابق بیشتر با منطقه استفاده شد که طی آن محدوده مطالعاتی در دو طبقه احتمال حضور آرسنیک با غلظت بالا (احتمال بیشتر از 0/5) و احتمال حضور آرسنیک با غلظت کم (احتمال کمتر از 0/5) تقسیم‌بندی شد (جدول 5 و شکل 4).

ارزیابی صحت نقشه پهنه‌بندی با ترسیم نمودار مقایسه‌ای مابین موقعیت مکانی آرسنیک با نقشه پهنه‌بندی احتمال حضور آرسنیک به روش SRC⁵ صورت گرفت (شکل 5). لذا، به‌منظور کنترل حد انطباق مقادیر برآورد شده با مناطق پیش‌بینی شده در نقشه پهنه‌بندی، تمامی پیکسل‌ها در منطقه مورد مطالعه به صورت نزولی مرتب شده و به 100 کلاس با فواصل تجمعی یک درصد تقسیم شد. سپس، نموداری برای ارتباط میان دو مقدار طبقه‌بندی شده ترسیم شد (لی، 2005؛ لی و سمبات، 2006) که بر این اساس سطح زیر منحنی در این روش برای نقشه پهنه‌بندی احتمال حضور آرسنیک معادل 84/18 درصد برآورد شد.

بحث

جدول (3) ضرایب بدست آمده از رگرسیون لجستیک را نشان می‌دهد. ضرایب منفی همبستگی ضعیف‌تری با حضور آرسنیک داشته، بدین معنا که به ازای افزایش یک واحد از عوامل مؤثر، شانس وقوع (e^b) حضور آرسنیک

متغیرهای مستقل با استفاده از معادله (4) صورت پذیرفت که در نهایت وارد مدل رگرسیون لجستیک شد.

$$X_{\text{standardized}} = [X - \text{Min}(X)] / [\text{Max}(X) - \text{Min}(X)]$$

که در این معادله X استاندارد؛ مقادیر استاندارد شده؛

X: پارامتر اصلی اندازه‌گیری شده؛ Max(X): بیشترین مقدار اندازه‌گیری شده و Min(X): کمترین مقدار اندازه‌گیری شده

نتایج

شکل (1) نقاط نمونه‌برداری شده که دارای توزیع منظم در محدوده مطالعاتی می‌باشند را نشان می‌دهد و مقادیر کمترین، بیشترین و میانگین خصوصیات فیزیکی شیمیایی اندازه‌گیری شده نمونه‌ها در جدول (2) نشان داده شده است. دامنه تغییرات pH نمونه‌ها از 7/22 تا 8/49 بوده و به جز چند نمونه که pH قلیایی دارند، بیشتر آن‌ها در دامنه خنثی قرار گرفتند. میزان کربنات کلسیم نشان از آهکی بودن خاک‌های منطقه داشت و مقدار آن از 7/5 تا 47/5 درصد در نقاط مختلف متفاوت بود. همچنین، میزان ماده آلی از صفر تا 3/62 درصد متغیر بود که از فقر ماده آلی در خاک‌های این منطقه حکایت داشت. بافت نمونه‌ها نیز دامنه‌ای از بافت‌های متوسط تا سبک را شامل شد.

مقادیر اکسیدهای آزاد آهن کل (Fe_a) در این خاک‌ها بسیار اندک بود که حداکثر به 1/27 درصد رسید. مقادیر فسفات نیز در نقاط نمونه‌برداری شده با حداقل 1/36 و حداکثر 7/23 میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییرات همگنی از خود نشان داد. همچنین طبق معادله (1) استاندارد آرسنیک در خاک با در نظر گرفتن میانگین درصد رس و ماده آلی در خاک‌های مورد مطالعه (کایرنی، 1987) برابر 17/24 میلی‌گرم بر کیلوگرم برآورد شد و دامنه تغییرات آن در نمونه‌های مطالعه شده از 0/07 تا 302/13 میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر بود.

پس از انتقال داده‌های استخراج شده از لایه‌های اطلاعاتی به نرم افزار آماری SPSS18 ضرایب معادله احتمال حضور آرسنیک کل بر اساس همبستگی متغیر وابسته با متغیرهای مستقل به دست آمد که از میان کلیه متغیرهای مستقل آرسنیک با چهار متغیر اکسیدهای آزاد آهن بی شکل ($X_1: \text{Fe}_o$)، خصوصیات زمین‌شناسی ($X_2: \text{Geology}$)، ظرفیت تبادل کاتیونی ($X_3: \text{CEC}$) و فسفات ($X_4: \text{PO}_4^{3-}$) ارتباط معنادار نشان داد. جدول (3) ضرایب حاصل از اجرای مدل رگرسیون لجستیک با چهار متغیر مستقل مذکور را نشان می‌دهد و معادله (5) رابطه بدست آمده به‌منظور تهیه نقشه پهنه‌بندی احتمال حضور

¹ 2Log(Likelihood)

² Predicted Percentage Correct Test

³ Receiver Operating Characteristic

⁴ Natural Breaks

⁵ Success Rate Curve

دلیل سایز ذرات آن متفاوت است. آرسنیک در خاک‌های بسیار ریز سمیت کمتری دارد چون در این خاک‌ها تحرک آرسنیک تحت تأثیر اکسیدهای آهن قرار می‌گیرد. به‌طور کلی سطوح اکسیدها در حاشیه ذرات شکسته شده رس‌ها در pH های پایین به‌طور مثبت باردار هستند بنابراین باعث جذب آنیون‌ها و به خصوص آرسنات می‌شوند (فراست و گریفین، 1997). بافت خاک منطقه متوسط تا سبک می‌باشد و تحرک آرسنیک در خاک‌های با بافت درشت‌تر بیشتر است بنابراین احتمال شستشوی آرسنیک به افق‌های پایین‌تر امکان‌پذیر است. فسفات و آرسنات رفتار شیمیایی مشابهی دارند، بنابراین برای جذب بر روی محل‌های جذب در رقابت هستند (جین و لئوپارد، 2000؛ پریا، 1991). آرسنات با غلبه بر نیروی جاذبه بین یون-های فسفات جذب شده در سطح کلونیدهای خاک جایگزین آنها می‌شود (اسمیت و همکاران، 2002) که تمایل بیشتر آرسنات به جذب به‌وسیله کلونیدهای خاک در مقایسه با فسفات به دلیل پیوند محکم‌تر آرسنات با کلونیدهای رس و اکسیدهای آزاد آهن است (گلدبرگ، 2002؛ جین و لئوپارد، 2000). از این‌رو، ضریب همبستگی منفی بدست آمده برای رابطه میان آرسنیک و فسفات (جدول 3) با نتایج ویولانته و پیگنا (2002) همخوانی دارد. از سوی دیگر، حضور فراوان کربنات‌ها و بخصوص کربنات کلسیم در خاک‌های محدوده مورد مطالعه باعث رسوب فسفات در خاک می‌شود. بنابراین فسفات در این خاک‌ها معمولاً به شکل رسوب یافته با کلسیم و سدیم مشاهده می‌شود و این در حالی است که با افزایش میزان کلسیم در pH های بالاتر و انحلال این ترکیبات مجدداً میزان آنیون فسفات در محلول خاک افزایش می‌یابد. وقوع چنین شرایطی منجر به جانشینی فسفات بر روی کلونیدهای خاک و در نهایت باعث کاهش جذب آرسنیک می‌شود که از این نظر نتایج این مطالعه با نتایج ارائه شده توسط اسمیت و همکاران (2002) مشابه است. زمین‌شناسی آرسنیک در نقاط مختلف دنیا مورد مطالعه قرار گرفته است (کائو و همکاران، 2003) که در ایران آلودگی‌های گزارش شده عمدتاً منشأ زمین‌شناختی داشته و بیشتر مربوط به محدوده‌های هم‌جوار چشمه‌های آب گرم و سنگ‌های آتشفشانی جوان می‌باشند. غلظت بالای آرسنیک بیشتر در خاک‌های حاصل از سنگ بستر رس‌های آهکی، ماسه‌سنگ آهکی، بازالت و داسیت دیده شد که با نتایج خداکرمی و همکاران (1390) مبنی بر غلظت بالای آرسنیک در خاک‌های حاصل از سنگ بسترهای شیل، سنگ‌های آذرین، دگرگونی و سنگ آهک مطابقت دارد.

کاهش یافته است در حالی که ضرایب مثبت معنی معکوسی را بیان می‌کنند. همچنین آزمون والد، (شیوانی و همکاران، 2010) معنی‌دار بودن متغیرهای وارد شده در رگرسیون را بررسی می‌کند که در جدول (3) پارامترهای مستقل واجد سطح معناداری $\text{Sig.} < 0/05$ نشان داده شده‌اند. ارزیابی صحت مدل رگرسیون لجستیک بر پایه آماره‌های 2LL ، $\text{Nagelkerke } R^2$ ، $\text{Cox and Snell } R^2$ ، درصد صحت پیش‌بینی PPCT و همچنین شاخص ROC انجام گرفت (جدول 1) که میزان کوچکتر آماره 2LL در حضور متغیرهای معنی‌دار بیانگر همخوانی بهتر مدل با احتمال حضور آرسنیک در منطقه است (لی، 2004).

آماره‌های $\text{Nagelkerke } R^2$ و $\text{Cox and Snell } R^2$ نیز بین صفر و یک متغیر هستند و مقادیر کوچکتر مؤید عدم تطابق بیشتر مدل با پارامترهای مورد بررسی است (لی، 2004؛ لی و سمبات، 2006). همچنین، افزایش میزان درصد صحت پیش‌بینی PPCT و مقدار سطح زیر منحنی¹ (AUC) محاسبه شده با استفاده از شاخص ROC برای این مدل رگرسیونی حکایت از رابطه قویتر میان حضور آرسنیک اندازه‌گیری شده در منطقه با مقادیر احتمال حاصل از مدل رگرسیون لجستیک دارد. با توجه به میزان تغییرات حادث شده در مقادیر هریک از آماره‌ها و شاخص‌های بررسی شده در جدول (4) (حین عدم حضور هر یک از متغیرهای مستقل مربوطه)؛ متغیرهای مستقل اکسیدهای آزاد آهن بی‌شکل (Fe_0)، ظرفیت تبادل کاتیونی، فسفات و ویژگی‌های زمین‌شناسی با احتمال حضور آرسنیک رابطه معنادار نشان دادند.

در این تحقیق، بیش از 90 درصد آرسنیک کل اندازه‌گیری شده به فرم آرسنات است. به دلیل وقوع نقطه بار صفر² (PZC) اکسیدهای آزاد آهن در pH های قلیایی جذب آرسنات بر روی اکسیدهای آزاد آهن حتی در pH های تا حدود هشت نیز میسر است و با افزایش pH بیش از این حدود مقدار جذب کاهش می‌یابد (منچ و همکاران، 2000؛ شاو و وست، 2002؛ ویولانته و پیگنا، 2002). ظرفیت تبادل کاتیونی در خاک‌ها تحت تأثیر ذرات رس، ماده آلی و اکسیدهای آزاد آهن قرار دارد. از اینرو، انتظار می‌رود که با حضور این عوامل ظرفیت تبادل کاتیونی خاک افزایش یافته و به طبع آن جذب آرسنیک نیز افزوده شود (اسمدلی و کینبرگ، 2002) که ضریب مثبت مربوطه (جدول 3) در مدل بدست آمده مؤید این رابطه می‌باشد. توزیع آرسنیک معمولاً در بافت خاک به

1. Area Under Curve

2. Point of Zero Charge

همچنین، با توجه به احتمال شستشو و تحرک آرسنیک در محدوده مطالعاتی استفاده از کودهای فسفاته بر این احتمال می‌افزاید و این امر منجر به راهیابی آرسنیک حل شده به محصولات کشاورزی پرورش یافته در خاک‌های آلوده و همچنین آبشویی آرسنیک به آب‌های زیرزمینی می‌گردد (کواکبر و همکاران، 2005). نتایج این تحقیق صحت استفاده از مدل رگرسیون لجستیک به منظور پهنه‌بندی احتمال حضور آرسنیک در خاک‌های آهکی منطقه مورد مطالعه را نشان داد. توصیه می‌شود که مدل ارائه شده برای مناطق اقلیمی و خاک‌های مختلف انجام و نتایج آن مورد مقایسه قرار گیرد.

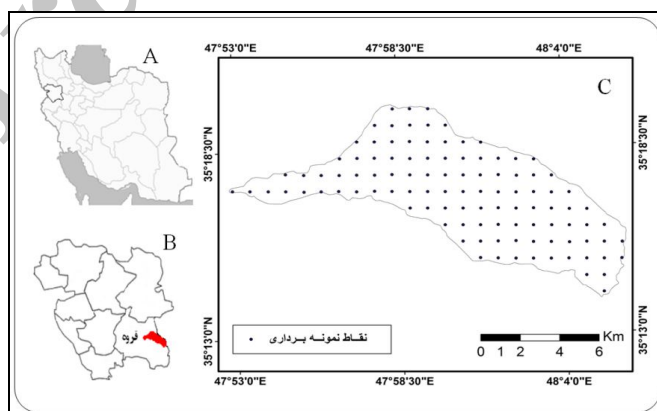
تشکر و قدردانی

نویسندگان بدینوسیله مراتب قدردانی خود از آقای مهندس هوشیار گویلیان کارشناس آزمایشگاه کنترل کیفیت آب، خاک و هوای گروه محیط زیست دانشگاه کردستان به دلیل مساعدت‌های مشارالیه حین انجام تجزیه‌های آزمایشگاهی این تحقیق را ابراز می‌دارند.

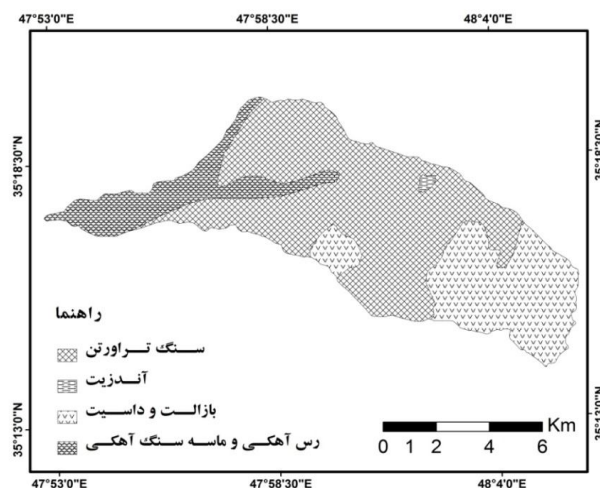
وجود آرسنیک در منابع آب و خاک منطقه مورد مطالعه نشانگر آغشتگی سازندهای زمین‌شناسی به دلیل شرایط ساختار تکتونوماگمایی به این فلز سنگین است (جهانگیری و همکاران، 1390؛ سیاره و همکاران، 1386). به طوری که غلظت بالای آرسنیک با توجه به نقشه پهنه‌بندی تهیه شده در دو منتهی الیه غربی و شرقی زیر حوزه مورد مطالعه تمرکز یافته است که حضور چشمه آب گرم و سنگ‌های آتشفشانی موجود در این مناطق توجیه کننده میزان بالای آلودگی آرسنیک در منطقه تلقی می‌گردد. نقشه نهایی پهنه‌بندی احتمال حضور آرسنیک نشان داد که 18/78 درصد از خاکهای آهکی منطقه مورد مطالعه دارای مقادیر آرسنیک بالا هستند و این آلودگی محدود به خاک‌های دارای میزان بیشتر اکسیدهای آزاد آهن و همچنین ظرفیت تبادل کاتیونی است که این خود بیانگر صحت همبستگی آرسنیک با متغیرهای معنی‌دار شده در مدل رگرسیونی می‌باشد. علاوه بر این، سطح زیر منحنی برآورد شده با روش SRC برابر 84/18 محاسبه شد که از صحت بالای نقشه تهیه شده حکایت دارد.

جدول 1- کلاس بندی واحدهای زمین شناسی

وزن	زمین شناسی
1	سنگ تراورتن
2	بازالت، داسیت
2	آندزیت
3	رس آهکی، ماسه سنگ آهکی



شکل 1- موقعیت محل های نمونه برداری و محدوده مورد مطالعه در دشت قروه استان کردستان - ایران



شکل 2- نقشه زمین شناسی محدوده مورد مطالعه

جدول 2- مقادیر اندازه‌گیری شده خصوصیات فیزیکی شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

ضریب کشیدگی	ضریب چولگی	درصد ضریب تغییرات	انحراف معیار	میانگین	بیشترین	کمترین	خصوصیات فیزیکی شیمیایی
25/80	5/00	43	14/13	32/31	302/13	0/07	As
55/20	6/96	38	12/14	31/25	300/02	0/012	mg/kg As(V)
0/84	1/05	33	0/35	1/06	3/58	0/03	As(III)
6/59	1/10	2	0/16	7/64	8/49	7/22	(H ₂ O, 1:2) pH
0/74	0/62	23	0/12	0/52	0/94	0/30	EC (dS/m)
1/59	1/37	73	0/14	0/19	1/27	0/05	Fe _d
14/3	3/7	100	0/040	0/04	0/29	0	Fe _o
-0/24	0/46	57	0/77	1/33	3/62	0	OM
-0/46	-0/01	31	6/89	21/68	42/60	9/84	% Clay
-0/11	0/73	51	16/48	31/79	76/00	0/56	Silt
-0/75	-0/26	34	15/96	46/68	84/16	14/16	Sand
10/20	2/08	33	6/48	19/12	47/50	7/50	CaCO ₃
6/1	-2/18	18	0/97	5/23	7/23	1/36	PO ₄ ⁻³
38/8	5/89	73	31/11	42/18	257/11	11/88	mg/kg SO ₄ ⁻²
-0/32	-0/75	48	13/89	28/469	80/00	2/92	CEC (cmol ₍₊₎ /kg)

جدول 3- ضرایب حاصل از مدل رگرسیون لجستیک برای چهار متغیر مستقل دارای رابطه معنادار با آرسنیک

متغیرهای مستقل	ضرایب	انحراف استاندارد	آزمون والد	سطح معنی داری Sig.	شانس وقوع (e^b)
Fe _o	+ 2/241	1/186	3/570	0/050	9/406
CEC	+ 1/773	0/882	4/039	0/044	5/889
PO ₄ ⁻³	- 2/325	0/934	6/196	0/013	0/098
Geology	+ 2/181	0/853	6/541	0/011	0/853
Constant	- 3/454	1/502	5/286	0/021	1/502

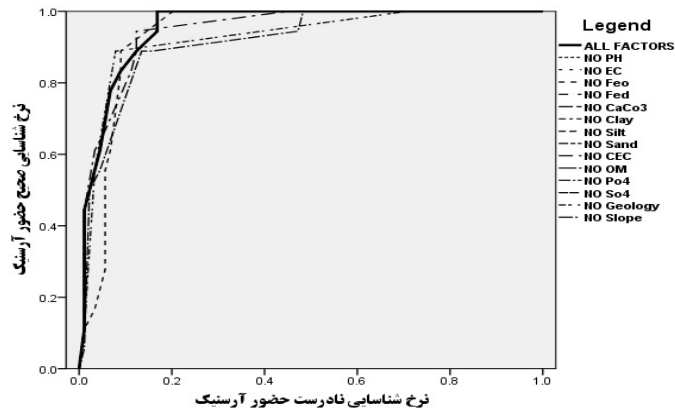
جدول 4- ارزیابی مدل رگرسیون لجستیک

AUC ^c	Cox and Snell R ²	Nagelkerke R ²	-2LL ^b	PPCT ^a	
0/95	0/37	0/63	45/99	89/70	با حضور تمامی متغیرها
0/95	0/37	0/63	45/99	89/70	بدون حضور pH
0/95	0/37	0/63	45/99	89/70	بدون حضور EC
0/93	0/35	0/59	50/62	87/90	بدون حضور Fe _o
0/95	0/37	0/63	45/99	89/70	بدون حضور Fe _d
0/95	0/37	0/63	45/99	89/70	بدون حضور CaCO ₃
0/95	0/37	0/63	45/99	89/70	بدون حضور Clay
0/95	0/37	0/63	45/99	89/70	بدون حضور Silt
0/95	0/37	0/63	45/99	89/70	بدون حضور Sand
0/94	0/35	0/59	50/28	82/70	بدون حضور CEC
0/95	0/37	0/63	45/99	89/70	بدون حضور OM
0/91	0/32	0/54	54/79	88/80	بدون حضور PO ₄ ⁻³
0/95	0/37	0/63	45/99	89/70	بدون حضور SO ₄ ⁻²
0/92	0/35	0/59	49/82	86/80	بدون حضور Geology
0/95	0/37	0/63	45/99	89/70	بدون حضور Slope

^a Predict Percentage Correct Test

^b -2Log(Likelihood)

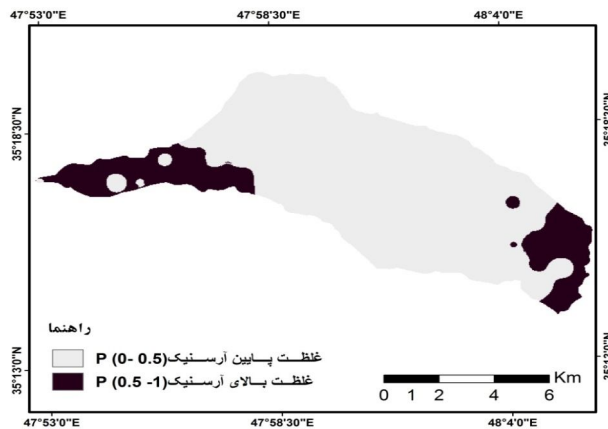
^c Area Under Curve



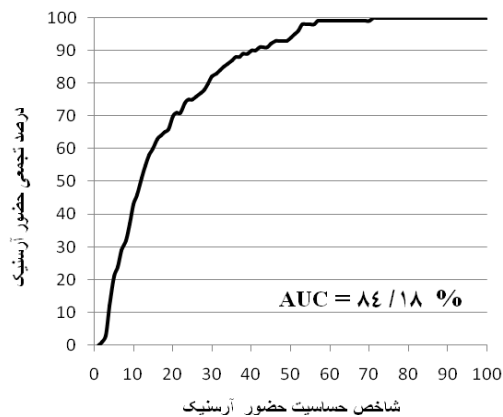
شکل 3- منحنی ROC به منظور ارزیابی مدل با حذف هر یک از متغیرهای مستقل

جدول 5- درصد طبقات نقشه احتمال حضور آرسنیک

طبقات نقشه حضور آرسنیک	درصد تحت پوشش
غلظت بالا به احتمال (0-0/5)	18/78
غلظت پایین به احتمال (0/5-1)	81/13



شکل 4- نقشه پهنه‌بندی احتمال حضور آرسنیک



شکل 5- ارزیابی نقشه با روش Success Rate Curve

فهرست منابع:

1. جهانگیری، ش، ب. سوری و ه. بدخشان. 1390. رابطه خصوصیات مختلف فیزیکوشیمیایی برخی خاک‌های آهکی حوزه آبخیز دشت قروه با آرسنیک خاک. مجله پژوهش‌های خاک (پذیرش شده).
2. خداکریمی، ل.، ع. سفیانیان، الف محمدی توفیق و ن. میرغفاری. 1390. بررسی غلظت عناصر سنگین مس، روی و آرسنیک خاک با استفاده از RS و GIS، مطالعه موردی: حوزه کبودرآهنگ، رزن و خونجین-تلخاب در استان همدان. مجله کاربرد سنجش از دور و GIS در علوم منابع طبیعی. سال دوم. شماره 1. صفحات 79-92.
3. سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور. 1999. نقشه 1/100000 زمین‌شناسی.
4. سیاره، ع. م. فنودی و الف دادستان. 1386. بررسی های زمین‌شناسی زیست محیطی در قروه-بیجار، گزارش مقدماتی، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
5. محمدی، ج. 1385. آمار مکانی، انتشارات پلک، ص 262-279.
6. Ayalew, L., H. Yamagishi, H. Marui and T. Kanno. 2005. GIS-based susceptibility mapping with comparisons of result from methods and verifications. *The Journal of Engineering Geology*, 81: 432-445 pp.
7. Bai, Sh. J., Wang. G.N., Lu. P.G., Zhou. Sh.Sh., Ho and S.N., Xu. 2010. GIS based logistic regression for landslide susceptibility mapping of the Zhongxian segment in the Three gorges area, china. *Geomorphology*, 115:23-31.
8. Beuerlein J. and W. Schmidt. 1993. Grid soil sampling and fertilization. The Ohio State University,. Agmnomy Technical Report 9302 .
9. Blackmore, L.C., P.L. Searle and B.K. Daly. 1987. Methods for chemical analysis of soils. NZ Soil Bureau, Lower Hutt. New Zealand. Department of Scientific and Industrial Research.
10. Brannon, J. M. & Patrick W. H. 1987. Fixation, transformation, and mobilization in sediments. *Environmental Science and Technology*. 21: 450-459.
11. Cairney, T. 1987. Soil cover reclamations, in :Reclaiming contaminated land , ed.T. Cairney Blackie, Glasgow, pp.144-169.
12. Cao, X., L.Q. Maa and A. Shiralipour. 2003. Effects of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soils and arsenic uptake by the hyperaccumulator, *Pteris vittata* L. *Environmental Pollution*, 126:157-167.
13. Chau, K.T., R.H.C. Wong, J. Lin and C.F. Lee. 2004. Rock fall hazard analysis for Hong Kong based on Rock fall Inventory. *Rock Engineering Journal*, 36:383-408.
14. Chau, K.T and J.E. Chan. 2005. Regional bias of landslide data in generating susceptibility maps using logistic regression for Hong Kong Island. *Original Article*, 280-290 pp.
15. Day, P.R. 1965. Particle fractions and particle-size analysis. In Black, C.A. ed., *Methods of soil analysis: Part1*. American Society of Agronomy, 545-567
16. Fazal, M.A. and T. Kawaci. 2001. Extent and severity of ground water arsenic contamination in Bangladesh. *Water Int*, 26(3): 370-37.
17. Frost, R. R. & Griffin, R. A. 1977. Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. *Soil Science Society of American Journal*. 41:53-57.
18. Giacomino, A., M. Malandrino, O. Abollino, M. Velayutham, T. Chinnathangavel, and E. Mentasti. 2010. An approach for arsenic in a contaminated soil: speciation, fractionation, extraction and effluent decontamination. *Environmental Pollution*, 158: 416-423.

19. Goldberg, S. 2002. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Science. Soc. Am. J.*, 66:413-421.
20. Hopkins, D.W. 2006. Carbon mineralization. In Carter, M.R. and Gregorich, E.G. eds., *Soil Sampling and method of analysis*, Taylor and Francis Group, 589-598.
21. Ihuaku, A., J. Ingwersen, J. Utermann and T. Streck. 2009. Estimation of heavy metal sorption in German soils using artificial neural networks. *Geoderma*, 152:104–112.
22. ISRIC. 1993. Procedures for soil analysis-vol. 4. International soil reference and information center, Food and Agriculture organization of the united nation. Technical paper 9.
23. Iswar, D., S. Sashikant, V.W. Cees, S. Alfred and H. Robert. 2010. Landslide susceptibility assessment using logistic regression and its comparison with a rock mass classification system, along a road section in the northern Himalayas, India. *Geomorphology*, 114:627-637.
24. Jain, A. and R.H. Leopart. 2000. Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite. *Journal of Environmental Quality*, 29(5):1422–1430.
25. Lado, L.R., D.A. Polya and A. Hegan. 2008. A logistic regression method for mapping the arsenic hazard risk in shallow, reducing groundwater in Cambodia, the mineralogical Society. 22: 1-20.
26. Lee, C.K., K.S. Low and N.S. Hew. 1991. Accumulation of arsenic by aquatic plants. *The Science of the Total Environment*, 103:215-227.
27. Lee, S. 2005. Application of logistic regression model and its validation for landslide susceptibility mapping using GIS and remote sensing data. *Remote Sensing* 26(7):1477-1491
28. Lee, S. 2004. Application of likelihood ratio and logistic regression models to landslide susceptibility mapping using GIS. *The Journal of Environmental Management*, 34: 223-232 .
29. Lee, S. 2004. Application of frequency ratio and logistic regression models to landslide susceptibility mapping using GIS. *Environmental Management* 34(2):223–232.
30. Lee, S. and T. Sambath. 2006. Landslide susceptibility mapping in the Damrei Romel area, Cambodia using frequency ratio and logistic regression models. *Environmental Geology*, 50:847-855
31. Luo, W., T. Y. Wang, J.P. Lu, Y. Giesy, Y. Shi, Y. Zheng, Y. Xing, and G. Wu. 2007. Landscape ecology of the Guanting Reservoir, Beijing, China: Multivariate and geostatistical analyses of metal in soils. *Environmental Pollution*, 146: 567-576.
32. Mazumder, D.N.G. 2003. Chronic arsenic toxicity: clinical features, epidemiology, and treatment: experience in west Bengal. *J. Environ. Sci. Health A*. 38: 141-163.
33. Masscheleyn, P.H., R.D. Delaune and W.H. Patrick. 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.*, 25:1414–1419.
34. Mahimairaja, S., N.S. Bolan and D.C. Adriano. 2005. Arsenic contamination and its risk management in complex environmental settings. *Adv. Agron.*, 86: 1-82.
35. McLean, E. O. 1982. Soil pH and lime requirement. *Agronomy*, 9:199-223.
36. Meng, X., G.P. Kofiatis and S. Bang. 2002. Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides. *Toxicology Letters*, 133(1):103-111.
37. Mench, M., J. Vangronsveld, H. Clijsters, N.W. Lepp and R. Edwards. 2000. In situ metal immobilisation and phytostabilisation of contaminated soils. In: Terry, N., Banuelos, G. (Eds.), *Phytoremediation of contaminated soil and water*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA
38. Peryea, F. J. 1991. Phosphate-induced release of arsenic from soils contaminated with lead arsenate. *Soil Science Soc. Am. J.*, 55:1301-1306.

39. Pradhan, B. 2010. Manifestation of an advanced fuzzy logic model coupled with Geo-information techniques to landslide susceptibility mapping and their comparison with logistic regression modeling. *Environmental Ecology and Statistics* (DOI 10.1007/s10651-010-0147-7), 23 pp.
40. Quaghebeur, M, A. Rate, Z. Rengel, and C. Hinz. 2005. Desorption Kinetics of Arsenate from Kaolinite as Influenced by pH. *J. Environ. Qual.*, 34:479–486.
41. Sadiq, M. 1997. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water Air and Soil Pollution*, 93:117–136.
42. Shaw, J. N. and L.T. West. 2002. Sesquioxides. In *Encyclopedia of soil science*, ed. R. Lal., New York: Marcel Dekker., 1192-1196
43. Bai, S. 2010. GIS based logistic regression for landslide susceptibility mapping of the zhongxian segment in the three gorges area, China. *Geomorphology*, 115:23-31.
44. Chauhan, S., M. Sharma and M.K. Arora. 2010. Landslide susceptibility zonation of the Chamoli region Garhwal Himalayas using logistic regression model. *Landslides*, 7:411-423.
45. Sheppard, S.C. 1991. Summary of phytotoxic levels of soil arsenic. Environmental Science Branch, AECL Research, Whiteshell Laboratories, Pinawa, ROE ILO, Canada
46. Smith, E., R. Naidu and A.M. Alston. 2002. Chemistry of inorganic arsenic in soils: ii. effect of phosphorus, sodium and calcium on arsenic sorption. *Journal of Environmental Quality*, 31: 557–563.
47. Smedley, P. L. and D.G. Kinniburgh. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17:517-568.
48. Violante, A. and M. Pigna. 2002. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay mineral and soils. *Soil Science Soc. Am. J.*, 1788-1796.

Archive of SID