

کاربرد روش‌های آماری چندمتغیره و شاخص‌های زیست‌محیطی در ارزیابی توزیع فلزات سنگین

هاشم شمس‌الدین^۱، وحیدرضا جلالی^{۲*} و اعظم جعفری^۳

۱) دانشجوی سابق کارشناسی ارشد؛ گروه علوم و مهندسی خاک؛ دانشکده کشاورزی؛ دانشگاه شهید باهنر کرمان؛ کرمان؛ ایران

۲*) استادیار؛ گروه علوم و مهندسی خاک؛ دانشکده کشاورزی؛ دانشگاه شهید باهنر کرمان؛ کرمان؛ ایران

*نویسنده مسئول مکاتبات: V.Jalali@uk.ac.ir

۳) استادیار؛ گروه علوم و مهندسی خاک؛ دانشکده کشاورزی؛ دانشگاه شهید باهنر کرمان؛ کرمان؛ ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۰/۱۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۳/۳۰

چکیده

تکنیک‌های آماری چندمتغیره مانند تجزیه ضریب همبستگی، تجزیه مولفه‌های اصلی و تجزیه خوشه‌ای برای غلظت کل فلزات سنگین در خاک‌های اطراف مجتمع مس سرچشمه که یکی از بزرگترین معادن مس میوسن جهان می‌باشد به کار گرفته شد. تعداد ۱۰۰ نمونه خاک سطحی از خاک‌های اطراف معدن و مجتمع فرآوری، برداشت و با استفاده از روش هضم چهار اسید و به کمک دستگاه (ICP-OES) غلظت کل فلزات سنگین اندازه‌گیری گردید. شاخص‌های زمین‌انباشتی و فاکتور غنی‌شدگی جهت تعیین میزان آلودگی منطقه مورد مطالعه، بکار برده شد. شاخص زمین‌انباشتی، خطرناک‌ترین عنصر را کادمیوم و کم‌خطرترین عنصر را روی نشان داد. فاکتور آلودگی برای کادمیوم، بیشترین آلودگی و برای کبالت، کمترین آلودگی را در منطقه نشان داد. نتایج تجزیه چندمتغیره نشان داد که همبستگی معنی‌داری بین سرب، روی، کادمیوم، مس، کبالت، آهن و منگنز وجود دارد. این عناصر رابطه قوی در PCA و CA با هم داشتند.

کلید واژه‌ها: آنالیزهای چند متغیره؛ شاخص‌های زیست‌محیطی؛ فلزات سنگین؛ مجتمع مس سرچشمه

مقدمه

جلب نموده است (خداوردی‌لو و همایی، ۱۳۸۶؛ اکبرپور سراسکانرود و همکاران، ۱۳۹۱؛ محمدی‌پور و اسدی کپورچال، ۱۳۹۲). انتشار عناصر سرب، کروم، باریم، روی، وانادیوم، کبالت، مس، نیکل و آرسنیک از فعالیت‌های صنعتی، سوخت‌های فسیلی، سایش لاستیک، روغن‌ها، صنایع و کوره‌های زباله‌سوز که به آسانی به محیط ساطع می‌شوند، می‌توانند در خاک انباشته شوند. اکثر مطالعات در کشورهای توسعه یافته روی آلودگی فلزات سنگین در خاک‌های شهری، معمولاً در شهرهای

محیط خاک به چندین گونه در معرض آلودگی قرار می‌گیرد و این آلودگی می‌تواند برای آب‌های سطحی و زیرزمینی، موجودات زنده، رسوبات و اقیانوس‌ها گزندآفرین باشد (Goovaerts, 1999). در دهه‌های اخیر فعالیت‌های فزاینده انسانی از قبیل معدن کاوی، صنایع تبدیلی، کشاورزی، حمل نقل و غیره، محیط خاک را در معرض آلودگی قرار داده است. در قرن حاضر به سبب فعالیت‌های گسترده انسانی، غلظت بالای فلزات سنگین در محیط زیست توجه بسیاری از محققین را به خود

بررسی آلودگی بر اساس آنالیزهای آماری چندمتغیره می‌تواند اطلاعاتی چشمگیر از منابع آلودگی فلزات سنگین و سهم نسبی منابع مختلف در محیط‌های صنعتی فراهم کند. هدف از انجام این تحقیق، بررسی منشا و رفتار ژئوشیمی فلزات سنگین در خاک‌های اطراف معدن مس سرچشمه و همچنین بررسی وضعیت آلودگی منطقه با استفاده از شاخص‌های زیست‌محیطی مختلف بود. نتایج تحقیق ممکن است برای مدیریت شهر از دیدگاه کنترل و کم کردن آلودگی فلزات سنگین در دوره گسترش شهرها و صنعتی شدن سودمند باشد.

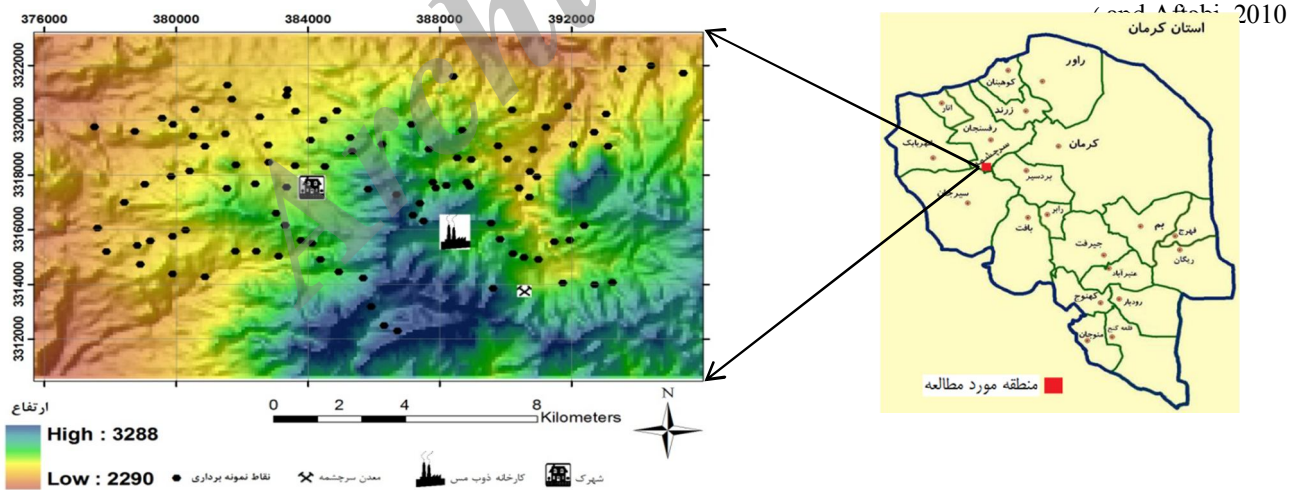
مواد و روش‌ها

موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه

معدن مس سرچشمه در ۱۲۰ کیلومتری جنوب غرب شهرستان کرمان، ۵۰ کیلومتری جنوب رفسنجان و ۶۵ کیلومتری شمال شرق سیرجان در مختصات جغرافیایی ۵۵ درجه و ۵۳ دقیقه طول شرقی و ۲۹ درجه و ۵۸ دقیقه عرض شمالی قرار گرفته است (شکل ۱).

بزرگ با ترافیک و جمعیت متراکم یا در شهرهای صنعتی با درجه بالایی از صنعتی شدن انجام شده است (Omar and Gurdal, 2008; Vega et al., 2008; Maas, et al., 2010).

رشد سریع صنعت، استخراج و اکتشاف معادن فشار سنگینی بر کیفیت محیط اطراف شهرها دارد. اما اطلاعات در دسترس از تجمع فلزات سنگین در شهرهای کوچک، متوسط و مناطق به سرعت توسعه یافته محدود می‌باشد (Khorasanipour and Aftabi, 2010). دانش تاثیرات شهرسازی و صنعتی شدن سریع بر آلودگی شهرها در برنامه‌ریزی شهری و پایش کیفیت محیط اطراف شهر ضروری است. مطالعه و شناسایی منبع فلزات سنگین در مناطق صنعتی، شهری و کشاورزی به منظور شناسایی مناطق آلوده و تشخیص منابع بالقوه آلودگی بسیار مهم می‌باشد (جعفرنزادی و همکاران، ۱۳۹۲؛ داوری و همکاران، ۱۳۸۹). معمولاً شناسایی منابع آلاینده به وسیله تجزیه‌های آماری چندمتغیره، همچون تجزیه همبستگی، تجزیه مولفه‌های اصلی^۱ و تجزیه خوشه‌ای^۲ انجام می‌شود (Luo et al., 2005; Tahri et al., 2007; Khorasanipour and Aftabi, 2010).



شکل ۱. موقعیت منطقه مورد مطالعه و پراکنش نقاط نمونه برداری

¹ principal components analysis
² Cluster analysis

بر سیستم نمونه‌برداری سیستماتیک و با فواصل یکسان ترجیح داده شد. بعد از هوا خشک کردن نمونه‌ها در دمای محیط، نمونه‌ها از الک ۲ میلی‌متر عبور داده شدند و سرانجام مقدار غلظت عناصر سنگین در نمونه‌های خاک با روش هضم چهار اسید و به وسیله دستگاه ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometers) اندازه‌گیری شد. کیفیت داده‌ها از طریق ارسال نمونه‌های مشابه به منظور تعیین دقت و همچنین تجزیه نمونه‌های مرجع چندعنصری برای تعیین صحت نتایج مورد ارزیابی قرار گرفت.

ارزیابی آلودگی خاک به فلزات سنگین

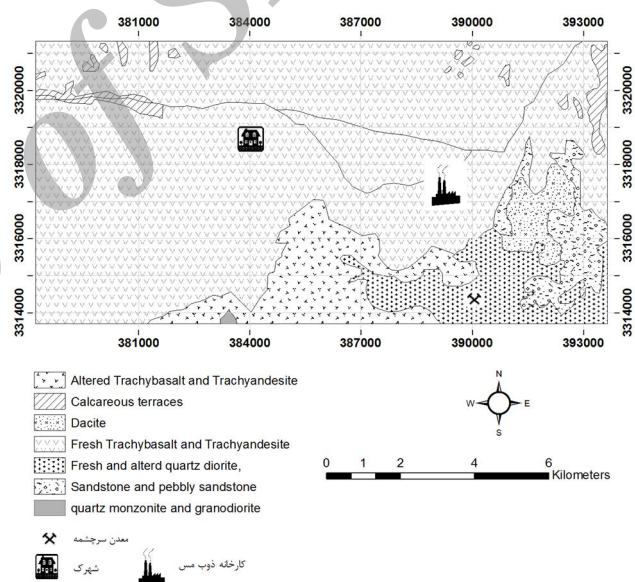
۱- شاخص زمین‌انباشتگی

یکی از شاخص‌های مفید برای مطالعه وضعیت تجمع عناصر سنگین در خاک، استفاده از شاخص ژئوشیمیایی مولر می‌باشد که براساس رابطه (۱) استوار است (Moller, 1969):

$$Igeo = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5B_n} \right) \quad (1)$$

در این رابطه، $Igeo$ شاخص تجمع و یا شاخص شدت آلودگی در خاک، \log_2 لگاریتم در پایه دو، C_n غلظت آلاینده مورد نظر در نمونه خاک، B_n غلظت زمینه یا مرجع عنصر مورد نظر و ضریب ۱/۵، ضریب تصحیح تأثیر لیتوژنیکی مقدار غلظت زمینه می‌باشد. پس از محاسبه شاخص ژئوشیمیایی مولر، برای طبقه‌بندی کیفیت خاک می‌توان از جداول استاندارد شاخص فوق استفاده نمود (جدول ۱) (Meza-Montenegro *et al.*, 2012; رشیدشمالی و خداوردی‌لو، ۱۳۹۱).

از نظر تقسیمات کشوری، مجتمع مس سرچشمه و شهر سرچشمه از بخش‌های تابعه شهرستان رفسنجان می‌باشند. منطقه سرچشمه از نظر اقلیمی جزء مناطق خشک کوهستانی محسوب شده و از این رو دارای تابستانی معتدل و زمستانی سرد و خشک می‌باشد. پوشش گیاهی منطقه منحصر به بوته‌های تنک بوده و به ندرت مرتعی است. متوسط بارندگی و درجه حرارت به ترتیب ۲۵۰-۳۰۰ میلی‌متر و ۳۲+ تا ۱۵- درجه سانتی‌گراد می‌باشد. از نظر زمین‌شناسی بیش از ۷۰ درصد منطقه از سنگ‌های آذرین ائوسن با ترکیبی عمدتاً از بازالت و آندزیت تشکیل شده است (شکل ۲).



شکل ۲. نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه

نمونه‌برداری

تعداد ۱۰۰ نمونه خاک سطحی از عمق ۱۵cm - ۰ جمع‌آوری شد. پراکنش مکانی نقاط نمونه‌برداری در شکل ۱ نشان داده شده است. به دلیل ناهمواری‌های موجود در منطقه مورد مطالعه، توزیع موقعیت نمونه‌ها یکنواخت نیست، به عبارت دیگر با در نظر گرفتن وضعیت توپوگرافی منطقه، نوع کاربری‌های موجود و همچنین سازندهای موجود در منطقه، سیستم نمونه‌برداری هدفمند

$$CF = \frac{C_n}{B_n} \quad (2)$$

در رابطه فوق CF فاکتور آلودگی، C_n غلظت عنصر در نمونه آلوده و B_n غلظت همان عنصر در نمونه استاندارد، پوسته زمین و یا غلظت زمینه طبیعی منطقه می-باشد. خاکها بر اساس فاکتور آلودگی به کلاسهای زیر تقسیم می‌شوند (جدول ۲).

جدول ۲. کلاسهای مقادیر فاکتور آلودگی

مقدار فاکتور	درجه آلودگی
۰	بدون آلودگی
۱	بدون آلودگی تا آلودگی متوسط
۲	آلودگی متوسط
۳	آلودگی متوسط تا قوی
۴	آلودگی قوی
۵	آلودگی قوی تا خیلی قوی
۶	آلودگی خیلی قوی

روش‌های چندمتغیره

منابع موثر در آلودگی خاک در مناطق صنعتی به منظور کنترل و حداقل کردن اثرشان در ترکیب خاک باید بهتر شناخته شوند. با این حال ارزیابی نقش منابع متعدد در مناطق صنعتی بزرگ می‌تواند کار بزرگی باشد. روش‌های آماری چندمتغیره، مانند تجزیه مولفه‌های اصلی (PCA)، آنالیز فاکتور (FA) و تجزیه خوشه‌ای (CA) ابزارهای قدرتمندی برای جداسازی منابع موثر در آلودگی مشاهده شده هستند. این تکنیک‌ها برای تمایز و تفاوت بین منابع طبیعی مختلف که موجب تغییرات در ترکیب خاک و برای شناسایی منابع آلودگی که تاثیرگذار در مقدار فلزات در خاک هستند استفاده شده است. تجزیه مولفه‌های اصلی، یک تکنیک مفید آماری است که برای یافتن الگوها در داده‌ها با بعد زیاد کاربرد دارد. به بیان دیگر این تکنیک راهی است برای شناسایی الگوها در مجموعه داده‌ها و نشان دادن داده‌ها به طریقی که شباهت و اختلاف‌ها را برجسته نماید (Marec et al., 2008). در

جدول ۱. کلاس‌های شاخص تجمع (Igeo) و کیفیت خاک

کلاس	مقدار Igeo	کیفیت خاک
۱	≤ 0	غیر آلوده
۲	۱-۰	غیر آلوده تا آلودگی متوسط
۳	۲-۱	آلودگی متوسط
۴	۳-۲	آلودگی متوسط تا آلودگی زیاد
۵	۴-۳	آلودگی زیاد
۶	۵-۴	آلودگی زیاد تا بسیار زیاد
۷	$5 <$	آلودگی بسیار زیاد

جهت تعیین میزان آلاینده‌گی خاک به عناصر سنگین در یک منطقه، باید میزان غلظت عناصر در آن منطقه با یک استاندارد شناخته شده مقایسه شود و یا از مقدار زمینه به عنوان منبع برای بررسی وضعیت آلودگی استفاده شود (Ye et al., 2011). در مناطقی مانند منطقه مورد مطالعه که هنوز استانداردهای بهداشتی و زیست‌محیطی برآورد نگردیده است، تخمین غلظت زمینه طبیعی می‌تواند در بررسی اثرات زیست‌محیطی و ارزیابی آلودگی فلزات سنگین قابل استفاده باشد. غلظت زمینه حاصل از مطالعه خراسانی‌پور و آفتابی (۲۰۱۰) در منطقه مس سرچشمه به عنوان غلظت زمینه عناصر مورد مطالعه در این تحقیق استفاده گردید (جدول ۳) و همچنین، برای محاسبه شاخص‌های آلودگی بکار گرفته شد. Khorasanipour و آفتابی (۲۰۱۰)، غلظت زمینه را از عمیق‌ترین لایه خاک مرتبط به سنگ مادر در مناطق بکر و طبیعی تعیین کردند.

۲- فاکتور آلودگی

جهت تعیین پتانسیل آلودگی خاک به عناصر سنگین از فاکتور آلودگی استفاده گردید. بر اساس این فاکتور می‌توان مقدار عناصر را نسبت به مقدار طبیعی خود سنجید و میزان آلاینده‌گی خاک را تعیین کرد. این فاکتور از رابطه (۲) محاسبه می‌شود:

مقدار کنترل استاندارد می‌باشد. بر این اساس منطقه از نظر عناصر آرسنیک، روی، مولیبدن، کبالت، کروم و مس آلوده است. میانگین غلظت عناصر کادمیوم، نیکل، آنتیموان و سرب در منطقه مورد مطالعه کمتر از مقدار کنترل استاندارد می‌باشد، در حالی‌که ۷، ۱۲، ۴ و ۵ درصد از نمونه‌ها به ترتیب دارای کادمیم، نیکل، آنتیموان و سرب بیشتر از مقدار کنترل هستند. از طرفی این نمونه‌ها در نزدیکی معدن و کارخانه واقع شده‌اند. بنابراین، این نتایج حاکی از ورود عناصر سنگین در نتیجه عملکرد انسان است. مقدار ضریب تغییرات برای فلزات سنگین مورد مطالعه به ترتیب $Fe > Co > Sc > Ni > Cd > Zn > Sb > Cr > PbMn > Cu > As > Mo$ بود که این امر به نوعی نشان دهنده ماهیت بسیار تغییرپذیر عناصر مولیبدن و آرسنیک در مقایسه با سایر عناصر مورد مطالعه می‌باشد.

ضریب همبستگی بین غلظت فلزات سنگین

همبستگی بین غلظت فلزات سنگین بر اساس ضریب همبستگی پیرسون مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۴). همبستگی بالا بین غلظت فلزات سنگین خاک می‌تواند نشان دهنده این مطلب باشد که احتمالاً منبع این فلزات یکسان بوده و عناصری که دارای همبستگی کمی باشند رفتار ژئوشیمی متفاوتی نسبت به عناصر دیگر از خود نشان می‌دهند. بر این اساس، همبستگی معنی‌داری بین عناصر سرب، روی، مس، کبالت، آهن، منگنز و کادمیم وجود داشت در حالی‌که آرسنیک فقط ارتباط معنی‌داری با عنصر کادمیم نشان داد. نتایج راست‌منش و همکاران (۲۰۱۰) در منطقه مس سرچشمه همبستگی ضعیف آرسنیک با دیگر عناصر را نشان داد.

تخمین شدت آلودگی منطقه مورد مطالعه بر اساس

شاخص‌های آلودگی

در شکل ۳ شاخص زمین‌انباشتگی برای عناصر آرسنیک، کادمیوم، سرب، روی، مولیبدن، کروم، منگنز، کبالت، آنتیموان، نیکل، آهن، اسکاندیوم و مس نشان داده

صورت عدم دسترسی به امکانات لازم، می‌توان از علم تجزیه خوشه‌ای برای منشایابی عناصر سنگین در رسوبات استفاده کرد. تجزیه خوشه‌ای، یکی از روش‌های آماری چندمتغیره که در این مطالعه به منظور منشایابی آماری عناصر استفاده شده است. از ضرایب همبستگی بدست آمده از نرم‌افزار، برای ضرایب تشابه و رسم دندروگرام استفاده می‌شود. درخت خوشه‌ای گزینه‌های هم‌وزن را به هم متصل می‌کند تا خوشه‌های بزرگتر ایجاد شود و تشابهات بین نمونه‌ها را سنجش و ارزیابی می‌نماید (شایسته‌فر و رضایی، ۱۳۸۹). برای محاسبه ضریب همبستگی پیرسون، تجزیه مولفه‌های اصلی، تجزیه خوشه‌ای و سایر پارامترهای آماری از نرم‌افزار SPSS 16.0 استفاده شد.

نتایج و بحث

ویژگی‌های آماری غلظت فلزات سنگین خاک

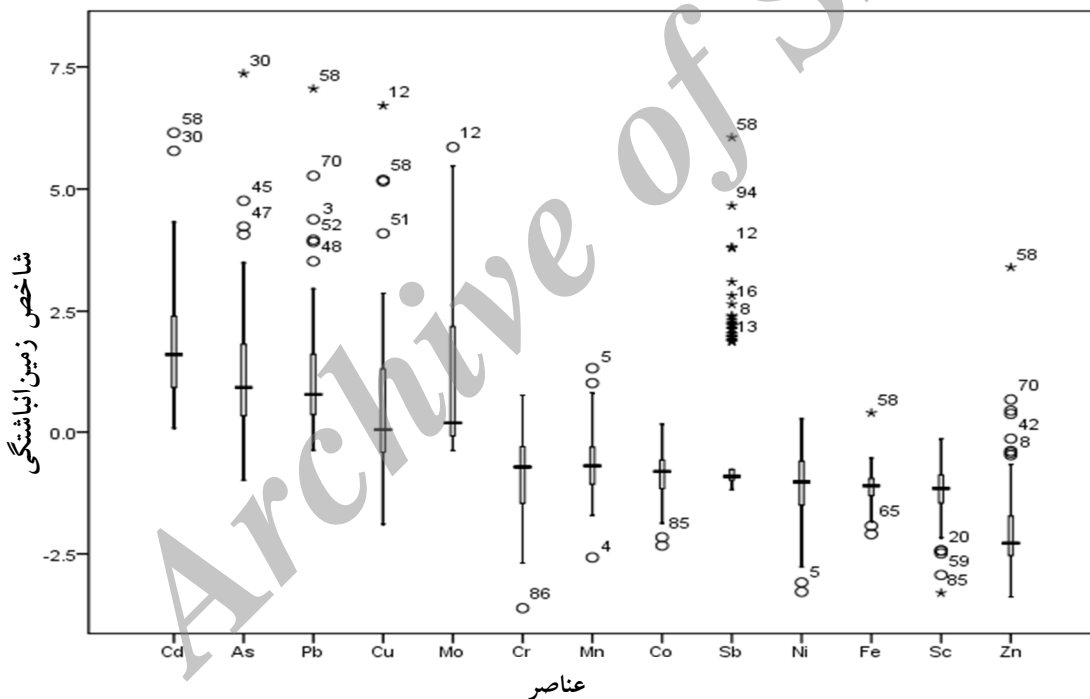
خلاصه آماری فلزات مورد مطالعه در جدول ۳ ارائه شده است. میانگین غلظت کل عناصر سنگین در نمونه‌های خاک سطحی برای آرسنیک (۱۰۳/۳)، سرب (۱۲/۷)، روی (۲۳۲/۵۸)، مس (۸۳۲/۷۷)، مولیبدن (۱۲/۱۷)، منگنز (۱۳۱۴/۸)، آنتیموان (۵/۵۴) و کادمیوم (۱/۵۲) میلی‌گرم در کیلوگرم به دست آمد که بسیار بیشتر از مقدار زمینه (به استثنای نیکل (۳۴/۷)، آهن (۴۹۸۰۰)، کروم (۷۵/۹۳)، کبالت (۲۳/۱۶) و اسکاندیوم (۱۸/۴) میلی‌گرم بر کیلوگرم) این عناصر می‌باشد (جدول ۳). بطوریکه میانگین غلظت آرسنیک، سرب، روی، مس، کادمیوم، مولیبدن، منگنز و آنتیموان به ترتیب ۴، ۸/۷، ۳/۲، ۲۰، ۷/۶، ۹/۲ و ۸ برابر غلظت زمینه می‌باشد. میانگین بیشتر از مقدار زمینه نشان دهنده ورود عناصر از منابع آنتروپوژنیک در منطقه دارد (Iqbal and Shah, 2011).

مقایسه غلظت عناصر سنگین خاک با مقدار کنترل استاندارد (تهیه شده در دفتر آب و خاک معاونت محیط زیست انسانی، ۱۳۹۱) نشان می‌دهد که غلظت عنصر آرسنیک، روی، مولیبدن، کبالت، کروم و مس بیشتر از

معدن مس سرچشمه محاسبه کردند. نتایج کار آنها بر اساس شاخص زمین‌انباشتگی نشان داد که شدت آلودگی مس از سایر عناصر بیشتر می‌باشد. آنها علت آلودگی این عناصر را ناشی از فعالیت‌های معدنی (تاثیر معدن مس سرچشمه، مواد باطله حاصل از کارخانه فرآوری و ذوب) ذکر کردند. همچنین نتایج مزبور نشان می‌دهد شاخص زمین‌انباشتگی عناصر در اطراف مراکز صنعتی و معدن غلظت‌های بالاتری را نشان می‌دهد. مقادیر منفی شاخص زمین‌انباشتگی در مناطق مسکونی مشاهده گردید که در کلاس غیرآلوده قرار می‌گیرد.

شده است. بر اساس شاخص تجمع ژئوشیمیایی Igeo، شدت آلودگی در نقاط مورد مطالعه، برای کادمیم، بیشترین و برای روی، کمترین بود. روند افزایشی به کاهشی شاخص تجمع ژئوشیمیایی در شکل ۳ مشخص است.

نتایج حاصل از شاخص تجمع ژئوشیمیایی نشان داد که بیشترین آلودگی در نقاط مورد مطالعه از طریق کادمیم، آرسنیک و سرب حاصل شده است. بر اساس روند شاخص زمین‌انباشتگی، درجه آلودگی خاک از بیشترین به کمترین به صورت $Cd > As > Pb > Cu > Mo > Cr > Mn > Co > Sb > Ni > Fe > Sc > Zn$ است (شکل ۳).



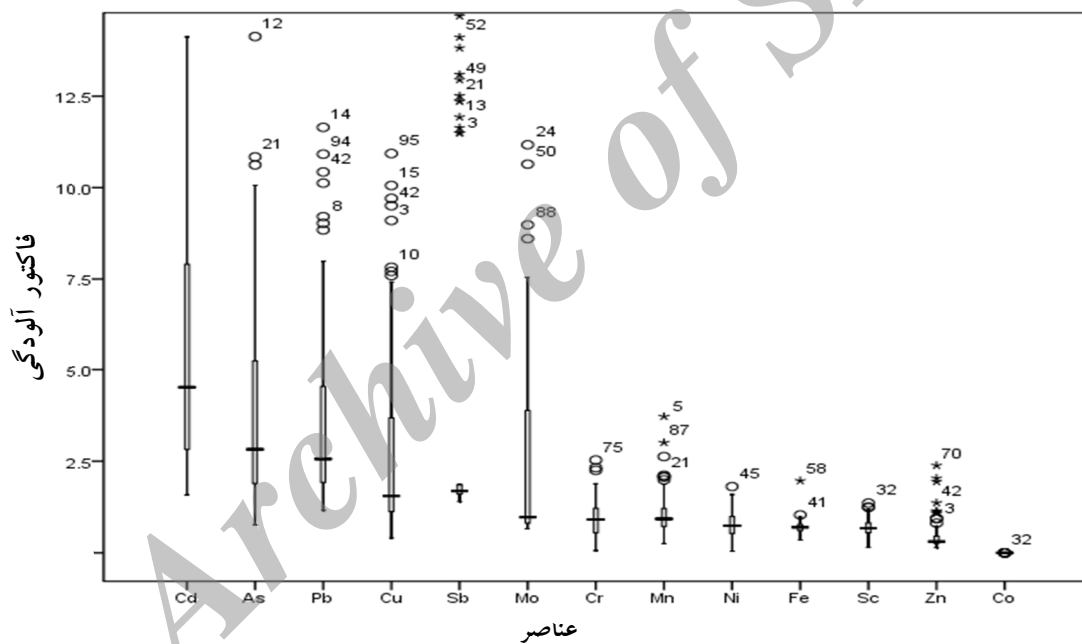
شکل ۳. نمودار جعبه‌ای شاخص ژئوشیمیایی Igeo برای نمونه‌های خاک مورد مطالعه

نتایج به دست آمده از فاکتور آلودگی در شکل (۴) ارائه شده است که با نتایج شاخص زمین‌انباشتگی (شکل ۳) همخوانی دارد. فاکتور آلودگی برای کادمیم، بیشترین آلودگی در منطقه نشان می‌دهد و کمترین آلودگی سهم کبالت است. روند این فاکتور از بیشتر به کمتر به ترتیب $Cd > As > Pb > Cu > Sb > Mo > Cr > Mn > Ni > Fe > Sc > Zn > Co$ می‌باشد. این شاخص نشان می‌دهد که

این نتایج نشان می‌دهد که در برخی نقاط، خاک دچار آلودگی شدید تا خیلی شدید به ویژه از نظر کادمیم و آرسنیک می‌باشد. Khorasanipour و همکاران (۲۰۱۱)، به بررسی آلاینده‌های برخی از عناصر سنگین در منطقه مس سرچشمه پرداختند. نتایج آنها نیز آلودگی شدید کادمیم در منطقه را تایید می‌کند. همچنین شایسته‌فر و رضایی (۱۳۸۹)، مقدار شاخص زمین‌انباشتگی را در رسوبات

دارای کلاس‌های آلودگی بیش از "خیلی شدید" می‌باشند. روی، کبالت، اسکاندیوم، آهن و نیکل برخلاف عناصر دیگر، بیشتر در کلاس‌های غیرآلوده قرار گرفته است. بیش از ۹۰ درصد از غلظت این عناصر در محدوده بدون آلودگی قرار گرفته و مابقی به استثنای یک یا دو نمونه، در محدوده آلودگی متوسط قرار گرفته است. همچنین غلظت مس نشان می‌دهد که کمتر از ۵۰٪ درصد آن در کلاس‌های غیرآلوده و آلودگی متوسط قرار گرفته است. این در صورتی است که بیش از ۱۶٪ از غلظت مس در محدوده آلودگی خیلی شدید و بقیه در کلاس آلودگی شدید قرار گرفته است.

احتمال آلودگی کادمیم در مجتمع مس سرچشمه بیشتر از سایر عناصر می‌باشد. نتایج راست‌منش و همکاران (۲۰۱۰) در منطقه مس سرچشمه نشان داد که سرب، کادمیم، مولیبدن و مس بیشترین آلودگی را بر اساس فاکتور آلودگی در خاک‌های سطحی دارند. خراسانی‌پور و همکاران (۲۰۱۱) نیز طی مطالعه‌ای به بررسی وضعیت عناصر سنگین سمناک در منطقه مس سرچشمه با استفاده از شاخص فاکتور آلودگی پرداختند و نتایج آنها نشان داد که سمی‌ترین عنصر مولیبدن و کم‌خطرناک‌ترین عنصر کروم شناخته شد. بیش از ۵۰٪ غلظت آرسنیک در محدوده کلاس آلودگی متوسط می‌باشد.



شکل ۴. نمودار جعبه‌ای مقدار فاکتور آلودگی برای غلظت عناصر سنگین خاک مورد مطالعه

تجزیه مولفه‌های اصلی

تجزیه مولفه‌های اصلی یک روش موثر در مشخص کردن نقش انسان در مقیاس مکانی می‌باشد. در این مطالعه برای این که تفاوت‌ها و منشأیابی به خوبی صورت گیرد از عناصر سنگین آرسنیک، کادمیم، سرب، مس، روی، آهن، کبالت، منگنز، مولیبدن، نیکل، آنتیموان، اسکاندیوم و کروم در تجزیه مولفه‌های اصلی و تجزیه خوشه‌ای استفاده شد. PCA پنج ترکیب اصلی را برای کل

۱۳٪ و ۳۴٪ از غلظت آرسنیک به ترتیب در محدوده آلودگی متوسط تا شدید و آلودگی شدید به بالاتر قرار گرفته است. در مورد غلظت سرب، حدود ۲۷٪ آن در محدوده کلاس بدون آلودگی تا آلودگی متوسط و حدود ۳۱٪ و ۱۳٪ غلظت سرب در محدوده آلودگی متوسط و آلودگی متوسط تا شدید قرار گرفته است. پراکنش این عنصر در محدوده کلاس‌های آلودگی شدید تا خیلی شدید بسیار کم است. بیش از ۱۸٪ از نقاط مورد مطالعه

نمودار سه‌بعدی PCA قابل توجه است در حالی نشان دهنده این است که این عنصر دارای همبستگی کمتری، رفتار ژئوشیمی متفاوتی و منشأ متفاوتی با روی، کادمیوم و سرب می‌باشد.

تجزیه خوشه‌ای

آنالیز خوشه‌ای مرتبه‌ای (CA) در این مطالعه به منظور شناسایی کردن گروه‌های نسبتاً همگن عناصر سنگین و امتحان کردن نتایج حاصل از همبستگی پیرسون و روش PCA می‌باشد. نتایج حاصل از تجزیه خوشه‌ای در شکل (۶) نشان داده شده است. در کل نتایج CA با نتایج PCA همخوانی دارند. ۸ خوشه متفاوت در دندروگرام برای فلزات سنگین مشاهده شده است. خوشه شماره ۱ حاوی سرب-روی -کادمیوم (دو زیر شاخه سرب-روی و کادمیوم) می‌باشد. خوشه شماره ۲ حاوی منگنز و شماره ۳ کروم و نیکل می‌باشد. خوشه‌های شماره ۴ عناصر کبالت، آهن و اسکاندیوم و خوشه ۵ مس را به خود اختصاص داده است. خوشه شماره ۶ را مولیبدن، خوشه شماره ۷ را آرسنیک و خوشه شماره ۸ را آنتیموان در بر گرفته است. بار آلودگی و ماهیت منابع آلودگی به شدت نتایج خوشه‌بندی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. عناصری مثل سرب، کادمیوم و روی در یک خوشه قرار گرفته‌اند این نشان دهنده این است که این عناصر دارای منشأ یکسانی می‌باشند و همچنین این عناصر دارای رفتار ژئوشیمی یکسان و از روند تغییرات غلظتی یکسانی برخوردار هستند. اما آرسنیک یا مس چون در خوشه‌های متفاوتی قرار گرفته‌اند دارای منشأ متفاوتی نسبت به روی، کادمیوم و سرب هستند و رفتارهای متفاوتی نسبت به این عناصر از خود نشان می‌دهند.

نقاط شناسایی کرده است. درصد واریانس شامل شده توسط هر یک از آنها محاسبه شده و در جدول (۵) نشان داده شده است. نتایج نشان داد که ۵ مقادیر ویژه بیشتر از ۱ می‌باشد که این مقادیر حدود $81/3\%$ از کل واریانس را شامل می‌شود. فاکتورهای دیگر در استنباط آماری در نظر گرفته نشدند چون که درصد کمی از واریانس را شامل می‌شوند. PCA_۱ در حالی که $32/9\%$ از کل واریانس را شامل می‌شود و دارای ارزش عددی برای آهن ($0/89$)، کبالت ($0/8$)، کادمیوم ($0/79$)، سرب ($0/75$)، روی ($0/79$) و منگنز ($0/53$) می‌باشد. PCA_۲ را در صورتی کروم ($0/77$)، نیکل ($0/73$) و اسکاندیوم ($0/7$) شامل می‌شوند که $19/8\%$ از کل واریانس را پوشش می‌دهد. به همین ترتیب PCA_۳ دارای ارزش عددی برای مولیبدن ($0/71$) و واریانس $11/07\%$ ، PCA_۴ دارای ارزش عددی آرسنیک ($0/8$ -) و دارای واریانس $9/23\%$ و PCA_۵ از ارزش عددی برای آنتیموان ($0/81$) که $8/31\%$ از کل واریانس را شامل می‌شود دارا می‌باشند. رابطه میان فلزات سنگین بر اساس تجزیه مولفه‌های اصلی در فضای سه بعدی در شکل ۵ نشان داده شده است. ماتریس ترکیب ابتدایی (F_1) نشان می‌دهد که عناصر سرب، کادمیوم، آهن، کبالت، منگنز و روی به هم وابسته هستند. چون مقادیر نسبتاً بیشتری را در ترکیب F_1 از خود نشان دادند. در حالی که کروم، نیکل و اسکاندیوم در ترکیب (F_2)، مولیبدن در ترکیب (F_3)، آرسنیک در ترکیب (F_4) و آنتیموان در ترکیب (F_5) متفاوت از دیگر عناصر می‌باشند. ماتریس چرخشی نیز از این نتایج حمایت می‌کند. هر چه فاصله میان این عناصر کم‌تر باشد نشان دهنده این است که این عناصر دارای همبستگی زیاد و منبع یکسان می‌باشند. برای نمونه فاصله آرسنیک با دیگر عناصر در

جدول ۳. توصیف آماری داده‌های مربوط به غلظت عناصر (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در منطقه مورد مطالعه

As	Pb	Zn	Cu	Cd	Co	Fe	Mo	Ni	Cr	Mn	Sb	Sc	پارامترها
۱۰/۸	۱۹	۵۷	۶۱	۰/۲۸	۸	۲۴۹۷۵	۰/۸۷	۲	۵	۳۱۶	۰/۹۶	۴/۱	حد اقل
۱۰/۳۳	۱۱۰/۶	۲۳۲/۵۸	۸۳۲/۷۷	۱/۵۲	۲۳/۱۶	۴۹۸۰۰	۱۲/۱۷	۳۴/۷	۷۵/۹۳	۱۳۱۴/۸	۵/۵۴	۱۸/۴	میانگین
۳۵۲۷	۳۲۶۴	۶۲۵۸	۳۵۵۹۶	۱۸/۹	۴۵	۱۴۰۱۶۴	۶۵۷/۱	۸۲	۲۰۷	۴۶۷۱	۱۴۵/۲	۳۶/۷	حد اکثر
۲۶/۶	۱۲/۷	۷۳/۴	۴۱/۲۵	۰/۲	۲۶/۸۵	۷۱۲۲۵	۱/۳۲	۴۵/۳۵	۸۱/۷	۱۲۵۷/۲	۰/۶۸	۲۷	مقدار زمینه
۷۹	۱۰۰	۹۶	۱۰۰	۱۰۰	۲۵	۲	۴۹	۲۴	۴۲	۱	۱۰۰	۵	تعداد مشاهدات بیشتر از مقدار زمینه
۳۴/۲۵	۳۰/۵	۲۶/۷	۳۰/۹۶	۱۶/۰۹	۳/۱۹	۲/۶	۵۳/۹	۴/۳	۵/۲۵	۵/۴۰	۲۸/۶	۳/۳۰	ضریب تغییرات
۱۷	۳۰۰	۲۰۰	۶۳	۳/۹	۲۰	-	۴	۵۰	۶۴	-	۲۰	-	مقدار کنترل استاندارد

جدول ۴. همبستگی عناصر سنگین در خاک‌های منطقه مورد مطالعه

عناصر	As	Pb	Zn	Cu	Cd	Co	Fe	Mo	Ni	Cr	Mn	Sb	Sc
As	۱												
Pb	۰/۰۰۳	۱											
Zn	۰/۰۰۳	۰/۹۸**	۱										
Cu	۰/۰۵۱	۰/۳۲**	۰/۳۵**	۱									
Cd	۰/۵۹**	۰/۸۶**	۰/۸۶**	۰/۳۷**	۱								
Co	۰/۲۳*	۰/۴۲**	۰/۳**	۰/۳۳**	۰/۳۶**	۱							
Fe	۰/۰۶	۰/۵۶**	۰/۶۵**	۰/۷**	۰/۳۱**	۰/۸۱**	۱						
Mo	۰/۰۷	۰/۱۶	۰/۰۴	۰/۰۵	۰/۳۷**	۰/۱۰	-۰/۰۰۵	۱					
Ni	۰/۰۹	۰/۰۸	-۰/۰۲	۰/۰۱۸	۰/۰۲۶	۰/۴۷**	۰/۲۴*	-۰/۰۲۳	۱				
Cr	۰/۰۷	۰/۰۴	-۰/۰۷	-۰/۰۲۶	۰/۱۴	۰/۵**	۰/۲۵*	۰/۱۰	۰/۸۷**	۱			
Mn	۰/۱	۰/۳۴**	۰/۳۹**	۰/۳۹**	۰/۰۶	۰/۴**	۰/۴۷**	-۰/۰۰۵	۰/۰۶	۰/۰۶	۱		
Sb	-۰/۰۳	-۰/۰۲	-۰/۰۰۴	-۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۱۴	۰/۰۱	-۰/۰۰۲	-۰/۰۷	-۰/۰۹	۰/۰۸	۱	
Sc	-۰/۰۰۸	-۰/۰۳	-۰/۰۹	-۰/۰۵۵	-۰/۰۵۵	۰/۷۱**	۰/۵۲**	-۰/۰۰۷	۰/۴**	۰/۵**	۰/۱۱	۰/۰۷	۱

*: معنی دار در سطح پنج درصد **: معنی دار در سطح یک درصد

جدول ۵. ماتریس‌های ترکیب و واریانس شرح داده شده به وسیله روش PCA در عناصر سنگین

عناصر	Component matrix					Rotated component matrix				
	F1	F2	F3	F4	F5	F1	F2	F3	F4	F5
Cd	۰/۷۹	-	-	-	-	۰/۷۴	-	-	۰/۵۸	-
Zn	۰/۷۹	-	-	-	-	۰/۹۵	-	-	-	-
Pb	۰/۷۵	-۰/۵۴	-	-	-	۰/۹۴	-	-	-	-
As	-	-	-	-۰/۸۰	-	-	-	-	۰/۹۸	-
Cu	-	-	-	-	-	-	-	۰/۷۷	-	-
Fe	۰/۸۹	-	-	-	-	۰/۸	-	-	-	-
Co	۰/۸	-	-	-	-	-	۰/۷۶	-	-	-
Mn	۰/۵۳	-	-	-	-	۰/۵۶	-	-	-	-
Cr	-	۰/۷۷	-	-	-	-	۰/۸۷	-	-	-
Ni	-	۰/۷۳	۰/۷۳	-	-	-	۰/۸۳	-	-	-
Sc	-	۰/۷	-	-	-	-	۰/۸	-	-	-
Mo	-	-	۰/۷۱	-	-	-	-	۰/۸۳	-	-
Sb	-	-	-	-	۰/۸۱	-	-	-	-	۰/۸۴
Initial eigenvalues	۴/۲۸	۲/۵۷	۱/۴۳	۱/۲	۱/۰۸	۴/۲۸	۲/۵۷	۱/۴۳	۱/۲	۱/۰۸
Percent of variance	۳۲/۹۶	۱۹/۸	۱۱/۰۴	۹/۲۳	۸/۳۱	۳۲/۹۶	۱۹/۸	۱۱/۰۴	۹/۲۳	۸/۳۱
Cumulative percent	۳۲/۹۶	۵۲/۷۵	۶۳/۸	۷۳/۰۳	۸۱/۳۴	۳۲/۹۶	۵۲/۷۵	۶۳/۸	۷۳/۰۳	۸۱/۳۴

نتیجه‌گیری

خوشه‌ای و ضریب همبستگی با همدیگر همخوانی داشتند و نشان می‌دهند که عناصر سرب، روی، کادمیوم و منگنز در مقایسه با عناصر نیکل و کروم یا آهن و کبالت دارای منشا و رفتار متفاوتی می‌باشند.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از حمایت‌های مجتمع مس سرچشمه و همچنین از آقایان دکتر مهدی خراسانی‌پور و مهندس حسن ابراهیمی صمیمانه سپاسگزاری نمایند.

در پژوهش حاضر، از شاخص‌های فاکتور آلودگی و شاخص زمین‌انباشتگی برای تعیین و ارزیابی عناصر سنگین استفاده شد. نتایج حاکی از آن است که بر اساس شاخص زمین‌انباشتگی و فاکتور آلودگی، بیشترین آلودگی در منطقه مورد مطالعه از طریق آرسنیک و کادمیوم حاصل شده است. در مورد عناصر آرسنیک و کادمیوم نقش فرآیندهای طبیعی به خوبی روشن است اما نقش فعالیت‌های انسانی از جمله استخراج معادن و فرآوری در کارخانجات بر سرعت بخشیدن به آلوده شدن خاک، غیر-قابل‌انکار است. نتایج تجزیه مولفه‌های اصلی، تجزیه

فهرست منابع

- اکبرپور سراسکانرود، ف.، صدری، ف. و گل‌علیزاده، د. ۱۳۹۱. گیاه‌پالایی خاک‌های آلوده به برخی فلزات سنگین به وسیله چند گیاه بومی منطقه حفاظت شده ارسبارن. نشریه حفاظت منابع آب و خاک، ۱ (۴): ۵۳-۶۵.
- بی‌نام. ۱۳۹۱. استانداردهای کیفیت منابع خاک و راهنامه‌های آن. معاونت محیط زیست انسانی، دفتر آب و خاک، ۱۶۶ص.
- جعفرنژادی، ع.، همایی، م.، صیاد، غ. و بای‌بوردی، م. ۱۳۹۲. تغییرپذیری مکانی غلظت کادمیم در خاک و بذر گندم‌زارهای استان خوزستان. مجله تحقیقات غلات، ۳ (۳): ۲۳۷-۲۲۷.
- خداوردی‌لو، ح. و همایی، م. ۱۳۸۶. مدل‌سازی پالایش سبز خاک‌های آلوده به سرب و کادمیم. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، ۱۱ (۴۲ب): ۴۱۷-۴۲۶.
- داوری، م.، همایی، م. و خداوردی‌لو، ح. ۱۳۸۹. مدل‌سازی گیاه‌پالایی خاک‌های آلوده به نیکل و کادمیم با استفاده از توابع ماکروسکیک کاهش تعرق. علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک، ۱۴ (۵۲): ۷۵-۸۴.
- شایسته‌فر، م. و رضایی، ع. ۱۳۸۹. ارزیابی میزان آلودگی و توزیع فلزات سنگین معدن مس سرچشمه با استفاده از داده‌های ژئوشیمیایی و تحلیل‌های آماری. نشریه علمی-پژوهشی مهندسی معدن، ۶ (۱۱): ۳۴-۲۵.
- رشید شمالی، آ. و خداوردی‌لو، ح. ۱۳۹۱. آلودگی خاک‌ها و گیاهان پیرامون بزرگراه ارومیه-سلماس به برخی فلزهای سنگین. دانش آب و خاک، ۳ (۲۲): ۱۵۷-۱۷۲.
- محمدی‌پور، ف. و اسدی کپورچال، ص. ۱۳۹۱. ارزیابی توان بیش‌اندوزی گیاه شاهی برای پالایش گیاهی خاک‌های آلوده به کادمیم. نشریه حفاظت منابع آب و خاک، ۲ (۲): ۳۶-۲۵.
- Goovaerts, P. 1999. Geostatistics in soil science: state of the art and perspectives. *Geoderma*, 89: 1-45.
- Iqbal, J. and Shah, M.H. 2011. Distribution, correlation and risk assessment of selected metals in urban soils from Islam Abad, Pakistan. *Journal of Hazardous Materials*, 192: 887-898.
- Khorasanipour, M. and Aftabi, A. 2010. Environmental geochemistry of toxic heavy metals in soils around Sarcheshmeh porphyry copper mine smelter plant, Rafsanjan, Kerman, Iran. *Environmental Earth sciences*, 62:449-465.
- Khorasanipour, M., Tangestani, M.H. and Naseh, R. 2011. Application of multivariate statistical methods to indicate the origin and geochemical behavior of potentially hazardous elements in sediment around the Sarcheshmeh copper mine, SE Iran. *Environmental Earth sciences*, 66:589-605.

- Luo, W., Wang, T. and Lu, Y. 2007. Landscape ecology of the Guanting Reservoir, Beijing, China: multivariate and geostatistical analyses of metals in soils. *Environmental Pollution*, 146: 567-576.
- Maas, S., Scheifler, R., Benslama, M., Crini, N., Lucot, E., Brahmia, Z., Benyacoub, S. and Giraudoux, P. 2010. Spatial distribution of heavy metal concentrations in urban, suburban and agricultural soils in a Mediterranean city of Algeria. *Environmental Pollution*, 158: 2294-230.
- Marec, A., Thomasa, J. H. and Guerjouma, R. El. 2008. Damage characterization of polymer-based composite materials: Multivariable analysis and wavelet transform for clustering acoustic emission data. *Mechanical systems and signal processing*, 22: 1441-1464.
- Meza-Montenegro, M.M., Gandolfi, A.J., Santana-Alcanter, M.E., Klimecki, W.T., Aguilar-Apodaca, M.G., Rio-Salas, R.D., O-Villanueva, M.D.L., Gomez-Alvarez, A., Mendivil-Quijada, H., Valencia, H. and Meza-Figueroa, D. 2012. Metals in residential soils and cumulative risk assessment in Yaqui and Mayo agricultural valleys, northern Mexico. *Science of the Total Environment*, 433: 472-481.
- Moller, G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geology journal*, 2:109-118.
- Omar, A. and Gurdal, T. 2008. Multivariate statistics to investigate metal contamination in surface soil. *Journal of Environmental Management*, 86: 581-594.
- Rastmanesh, F., Moore, F., Kharratikopaei, M., Keshavarzi, B. and Behrouz, M. 2010. Heavy metal enrichment of soil in Sarcheshmeh copper complex, Kerman, Iran. *Environmental Earth Sciences*, 62(2): 329-336.
- Tahri, M., Benyaich, F., Bounakhla, M., Bilal, E., Gruffat, J.J., Moutte, J. and Garcia, D. 2005. Multivariate analysis of heavy metal contents in soils. Sediments and water in the region of Meknes (central Morocco). *Environmental Monitoring and Assessment*, 102: 405-417.
- Vega, F.A., Covelo, E.F. and Andrade, M.L. 2008. Impact of industrial and urban waste on the heavy metal content of salt marsh soils in the southwest of the province of Pontevedra (Galicia, Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 96:148-160.
- Ye, C., Li, S., Zhang, Y. and Zhang, Q. 2011. Assessing soil heavy metal pollution in the water-level-fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir, China. *Journal of Hazardous Materials*, 191(3): 366-372.

Archive of SID



ISSN 2251-7480

Application of multivariate statistical methods and environmental pollution indices in evaluation of distribution of heavy metals

Hashem Shamsadin¹, Vahidreza Jalali^{2*} and Azam Jafari³

1) Former M.Sc. Student, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman, Iran

2*) Assistant Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman, Iran

*Corresponding author email: V.Jalali@uk.ac.ir

3) Assistant Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman, Iran

Received: 03-01-2015

Accepted: 21-06-2015

Abstract

Multivariate statistical techniques, i.e., correlation coefficient analysis, principal components analysis (PCA), and hierarchical cluster analysis (CA), were applied to the total concentrations of hazardous metals in soils around the Sarcheshmeh mine, that it is one of the largest Oligo-Miocene porphyry copper deposits in the world. For the study, 100 surface soil samples were collected around the mining and processing complex. The total concentration of heavy metals was measured by using four acid digestion and inductively coupled plasma (ICP-OES). Various indices including geo-accumulation index (Igeo) and enrichment factor (CF) were used for determining the contamination level of soil in the study area. Based on geo-accumulation index (Igeo), major and minor hazardous element in the region was Cd and Zn, respectively. Enrichment factor (CF) has revealed that the main soil pollutant was Cd element and the minimum soil pollutant in region was induced from Co. The results obtained from the application of multivariate techniques on the soil data set showed that there is positively correlation between the elements such as Pb, Zn, Cd, Cu, Co, Fe and Mn in the study area. Also, there was a strong relationship among these elements based on the PCA and CA classification.

Keywords: environmental indicators, heavy metals, multivariate statistical, Sarcheshmeh copper complexes