

تحلیل توزیع مکانی فلزات سنگین مس، روی و آرسنیک در خاک اطراف کارخانه ذوب مس خاتون آباد شهر بابک

صدیقه محمدی^{۱*}

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۸/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۸/۰۹)

چکیده

با توجه به مسائل و مشکلات زیست‌محیطی به وجود آمده از فعالیت کارخانه ذوب مس خاتون آباد شهر بابک استان کرمان و اثرات سوء آن روی خاک منطقه، این تحقیق با هدف تعیین نحوه توزیع و الگوی مکانی پراکنش عناصر سنگین مس، روی و آرسنیک در خاک محدوده این کارخانه انجام شد. نمونه‌برداری از خاک به صورت شبکه‌بندی منظم (با ابعاد ۱۰۰۰ متر در ۱۰۰۰ متر) از عمق (صفر تا پنج سانتی‌متری) و آنالیزهای آزمایشگاهی با استفاده از دستگاه ICP انجام شد. به طوری که میانگین غلظت مس، روی و آرسنیک در منطقه ۷۳۱/۱۳، ۷۲/۰۶ و ۴۰/۱۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. تحلیل توزیع مکانی آلاینده‌های مورد بررسی با استفاده روش‌های زمین آماری و در محیط نرم‌افزار GS⁺ و GIS انجام شد. نتایج نشان داد که با توجه به بالابودن نسبت (C/C₀+C)، به میزان ۰/۹۹، ۰/۸۳ و ۰/۹۹ به ترتیب برای عناصر مس، روی و آرسنیک، همبستگی مکانی قوی در همه عناصر مورد بررسی با مدل واریوگرام کروی وجود دارد. در این رابطه، شعاع تأثیر به ترتیب برای عناصر سنگین مس، روی و آرسنیک ۲۴۸۰، ۱۰۸۳۰، ۲۳۸۰ متر (بالا بودن میزان شعاع تأثیر در مورد عنصر آرسنیک به علت سیالیت بالای آن در خاک می‌باشد) و مقدار آستانه نیز به ترتیب ۰/۹۴، ۴/۵۵ و ۰/۸۷ می‌باشد. نقشه توزیع مکانی این عناصر نیز حاکی از عدم آلودگی خاک اطراف کارخانه به عنصر روی و آلودگی شدید آن به عناصر مس و آرسنیک بود. به طوری که گستردگی مکانی آن‌ها در جهت جنوب غربی کارخانه می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: زمین آمار، سیستم اطلاعات جغرافیایی، شعاع تأثیر، واریوگرام کروی

محمدی ص. ۱۳۹۷. تحلیل توزیع مکانی فلزات سنگین مس، روی و آرسنیک در خاک اطراف کارخانه ذوب مس خاتون آباد شهر بابک. تحقیقات کاربردی خاک. جلد ۶ شماره ۴، ص: ۸۴-۹۶.

۱- استادیار، گروه اکولوژی، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان. ایران (مکاتبه کننده)

*پست الکترونیک: mohamadisedigeh@gmail.com

مقدمه

دارد. این عنصر سمی از لحاظ فراوانی رتبه بیستم را در بین عناصر پوسته زمین دارد (Tamaki & Frankenberger, 1992). آژانس بین‌المللی تحقیق روی سرطان^۱ و آژانس حمایت از محیط زیست^۲، آرسنیک معدنی را به‌عنوان یک عامل سرطان‌زای انسانی معرفی کرده‌اند. این عنصر در واکنش‌های زیستی می‌تواند جایگزین فسفر شود که نشان‌دهنده نقش بسیار مخرب این عنصر در تقسیم DNA و فعالیت‌های متابولیکی است. خاک‌ها از طریق آبیویی به‌وسیله آب‌های آلوده و هم‌چنین فعالیت‌های صنعتی و معدن‌کاری می‌تواند به آرسنیک آلوده شود (World Health Organization, 2003). ضعف عمومی در عضلات، آرسنوکوزیس، کاهش اشتها، تهوع، التهاب غشاهای مخاطی چشم، بینی و حنجره و هم‌چنین ضایعات پوستی، مشکلات باروری، اختلالات روانی و عصبی و بیماری‌های قلبی از عوارض آرسنیک است (Rosado et al., 2007, Babai et al., 2007). مغز مهم‌ترین عضو مورد هدف آرسنیک است. سرطان پوست نیز در مواجهه با آرسنیک تأیید شده است (Smith, 2009). عنصر روی با عدد اتمی سه، جرم اتمی ۶۵/۴ و دانسیته ۱۴/۷ گرم بر سانتی‌متر مکعب به‌طور طبیعی به میزان ۷۰ میلی‌گرم بسیار کم در خاک پوسته زمین وجود دارد، اما آلودگی روی عمدتاً از طریق فعالیت‌های انسانی به‌ویژه فعالیت‌های صنعتی از قبیل معادن و زباله‌های صنعتی رخ می‌دهد (Ling Shi et al., 2013). افزایش روی در خاک باعث قطع شدن فعالیت‌های ریزموجودات خاک‌زی شده که نتیجه آن عدم تجزیه مواد آلی به مواد معدنی در خاک می‌شود. عنصر مس، دارای عدد اتمی ۲۹، جرم اتمی ۶۳/۵ و دانسیته ۸/۹۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب می‌باشد. تنفس هوای آلوده به مس باعث ایجاد مشکلات ریوی و ابتلا به آسم می‌شود. بالا بودن این عنصر از حد مجاز در انسان باعث بیماری‌های عصبی از جمله آلزایمر و پارکینسون می‌شود (Kimball, 2004; Poon Butterfield & Boyd, 2004). وجود مس به مقدار بالا باعث ایجاد بیماری‌هایی از قبیل کم‌خونی، تغییرات در استخوان‌ها، افزایش کلسترول، سبز شدن رنگ موها در بدن و نیز گاهی منجر به مرگ می‌شود (Farias et al., 2003,)

اکتشاف معدنی، انتقال کانسنگ، ذوب و تغلیظ، دورریزی باطله‌ها و پساب تولیدشده در فعالیت‌های معدنی، معدن‌کاری را به یکی از منابع مهم آلودگی فلزی در محیط زیست تبدیل کرده است (Chen et al., 2007, Moor et al., 2015). به‌غیر از روش‌های طبیعی ورود فلزات سنگین به خاک، منبع عمده آلاینده خاک شامل فعالیت‌های معدنی استخراج و ذوب فلزات، فعالیت‌های صنعتی، کشاورزی، رسوبات اتمسفری و ضایعات تولیدی می‌باشند (Nikifornova & Smirnova, 1975). فلزات سنگین و عناصر کمیاب از جمله آلاینده‌هایی بوده که در صورت تجمع در خاک و جذب توسط گیاه به زنجیره غذایی وارد شده و مسمومیت‌هایی را در گیاه، حیوان و انسان ایجاد می‌کنند. خاک به‌عنوان نشست نهایی فلزات سنگین ره‌اشده به محیط زیست در نظر گرفته شده و این فلزات پیوندهایی را با خاک به وجود می‌آورند که جداکردن و پاک‌سازی آن‌ها هزینه‌های بسیار زیادی را تحمیل می‌نماید (Duzgoren, 1980, Hakanson, 2006, et al.). آلودگی خاک به فلزات سنگین یکی از نگرانی‌های زیست‌محیطی عصر حاضر به‌شمار می‌رود (Zhao et al., 2014, Solgi et al., 2012). فلزات سنگین دارای قابلیت تجمع زیستی و مقاوم به تخریب بیوشیمیایی بوده که به‌عنوان خطر جدی برای سلامتی انسان مطرح می‌باشند (Wei & Yang, 2010). دود متراکمی که از دودکش‌های کارخانجات ذوب منتشر می‌شود، حاوی عناصری مانند مس، سرب، روی، کادمیوم، آرسنیک و گوگرد و سایر عناصر بوده که این ذرات از هوا بسته به عواملی مانند الگوی جریان باد، توپوگرافی و ارتفاع دودکش‌ها پس از طی مسافتی در سطح خاک رسوب می‌نمایند. بنابراین این تأسیسات سهم مهمی در آلودگی منابع خاک و آب و اکوسیستم دارا می‌باشند (Amini et al., 2011, Erfanmanesh & Afyuni, 2000). فلزات سنگین به عناصری اطلاق می‌شوند که دارای جرم ویژه بیش‌تر از چهار، دانسیته بیش‌تر از پنج گرم بر سانتی‌متر مکعب و جرم اتمی ۶۳/۵۴ تا ۲۰۰/۵۹ می‌باشند (Nyarko et al., 2008). در این راستا، آرسنیک یک عنصر شبه‌فلزی بوده که در گروه پنجم جدول تناوبی با عدد اتمی ۳۳ و جرم اتمی ۷۴/۹ قرار

1- International Agency Research of Cancer
2- Environmental Protection Agency

بر توزیع مکانی سه عنصر آرسنیک، مس و روی در خاک‌های بستر رودخانه فصلی و نیز خاک سطحی محدوده معدنی کارخانه‌های ذوب در حوزه آبخیز کوچک Guadalix در مادرید اسپانیا پرداختند. نتایج ایشان حاکی از بالا بودن غلظت این سه عنصر در خاک بستر رودخانه نسبت به خاک سطحی محدوده بود. طباطبائی و محمدی (2013, Mohammadi & Tabatabaei) به بررسی اثرات زیست‌محیطی فعالیت‌های معدنی عمدتاً به صورت برداشت سنگ تراورتن در ناحیه میمه (واقع در شمال غرب اصفهان) پرداختند. مهم‌ترین این اثرات شامل: تخریب چشم‌انداز منطقه، آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی و تولید گرد و غبار می‌باشد. لینگ شی و همکاران (2013, Ling Shi *et al.*) به بررسی آلودگی آرسنیک، مس و روی در خاک و گندم کشاورزی محدوده معدن ذغال سنگ در منطقه Huaibei و ارزیابی خطرات آن‌ها برای سلامتی انسان پرداختند. نتایج تحقیقات ایشان حاکی از بالا بودن معنی‌دار غلظت این سه عنصر در خاک بود. ژاو و همکاران (2015, Zhao *et al.*) به بررسی و ارزیابی توزیع مکانی آلودگی به فلزات سنگین سرب، مس، روی و کادمیم در خاک‌های زراعی در استان نانکسون در جنوب شرقی چین پرداختند. نتایج تحقیقات ایشان حاکی از آن بود که استفاده طولانی مدت از کودها، آفت‌کش‌ها و فعالیت‌های صنعتی در منطقه، منابع اصلی آلودگی بودند. قشلاقی و همکاران (2012, Gheshlaghi *et al.*) در بررسی آلودگی فلزی خاک‌های اطراف کوره ذوب روی زنجان با بررسی تعداد ۳۴ نمونه خاک اطراف کوره به این نتیجه دست یافتند که خاک‌های اطراف کوره نسبت به بیش‌تر فلزات آلودگی شدید تا خیلی شدید نشان می‌دهند. خدا کرمی و همکاران (2014, Khodakarami *et al.*) به بررسی غلظت عناصر سنگین مس، روی و آرسنیک خاک با استفاده از GIS و RS ناشی از آلودگی غیر نقطه‌ای کشاورزی در حوزه آبخیز کبودرآهنگ، رزن و خونجین در استان همدان پرداختند. نتایج تحقیقات ایشان نشان داد که فعالیت‌های کشاورزی ناشی از مصرف بی‌رویه کودهای شیمیایی، باعث افزایش غلظت این عناصر در خاک شده است. مور و همکاران (2015, Moor *et al.*) به بررسی غلظت عناصر کمیاب در خاک و گیاهان اطراف معدن

(Mukherjee *et al.*, 2006). مس و روی دو ماده اصلی خطرناک بوده که توسط کمیته مواد سمی و ثبت بیماری‌ها (ATSDR¹) شمرده شده‌اند (ATSDR, 2011). اگرچه این دو عنصر از عناصر کمیاب و ضروری برای گیاهان و انسان هستند، اما غلظت بالای مس و روی برای اکوسیستم و نیز سلامتی انسان بسیار خطرناک است (Michaud *et al.*, 2008, Wu *et al.*, 2011). قرار گرفتن مداوم در معرض سطوح بالایی از مس و روی بیش از حد مجاز باعث ایجاد مشکلاتی از قبیل آنمی، تخریب پانکراس، کبد، کلیه و التهاب معده و روده می‌شود (ATSDR, 2004, 2005).

استان کرمان سهم قابل توجهی از ذخایر شناخته شده معادن فلزی و غیرفلزی را به خود اختصاص داده است (Tahmuresi *et al.*, 2010). کارخانه ذوب مس خاتون‌آباد که در تاریخ ۱۳۷۸/۱/۳۰ در شهرستان شهر بابک این استان افتتاح شد، چالش‌های زیستی‌محیطی متعددی را در پی داشته است (Keshavarzi *et al.*, 2015). مرگ و میر احشام و گوسفندان (Mozaffari *et al.*, 2009)، ایجاد بیماری‌های مختلف تنفسی، کلیوی و پوستی در مردم منطقه (Sakhaee *et al.*, 2009) و تهدید بوم‌سازگان منطقه (Einollahi & Pakzad, 2012, Keshavarzi *et al.*, 2015) از چالش‌های مهم گزارش شده برای این کارخانه می‌باشد. آلودگی محیط زیست با فلزات سنگین، به دلیل پایداری آن‌ها و قابل‌دسترس بودن آن برای موجودات زنده بسیار خطرناک هستند (Takace *et al.*, 2009). برای حفظ محیط زیست و سلامتی اجزای زنده آن (گیاه، دام و انسان)، داشتن درکی کامل از ماهیت و میزان آلودگی فلزهای سنگین بسیار مهم است (Feiz *et al.*, 2009). رفیعی و همکاران (2010, Rafiei *et al.*) به ارزیابی آلودگی و تهیه نقشه توزیع مکانی سرب، روی، مس، کادمیوم، آرسنیک و آنتیموان در خاک‌های سطحی معدن آهنگران در غرب ایران واقع در شهرستان ملایر پرداختند. نتایج تحقیق ایشان حاکی از غلظت بالای این عناصر در خاک به‌ویژه در مورد میزان عنصر سرب و شاخص آلودگی بالای آن‌ها در منطقه می‌باشد. هلمرت و همکاران (Helmert *et al.*, 2012) به بررسی اثر رژیم جریان‌های رودخانه‌ای

۱۳۹۳-۱۳۶۶، میانگین دمای سالانه ۱۵/۱ درجه سلسیوس و میانگین بارش سالانه ۱۶۰ میلی متر است. رژیم حرارتی خاک، ترمیک^۱ و رژیم رطوبتی آن، زریک^۲ می باشد.

روش تحقیق

برای انجام این تحقیق، نمونه برداری از خاک سطحی عمق صفر تا پنج سانتی متری (Moor et al., 2015) (Damanghir et al., 2015) (Keshavarzi et al., 2015) به صورت شبکه بندی منظم (با ابعاد ۱۰۰۰ متر در ۱۰۰۰ متر) از ۳۳ نقطه در سطح ۳۶۰۰ هکتار از محدوده کوره ذوب مس خاتون آباد (شکل ۱) در بهار ۱۳۹۴ انجام شد. پس از تعیین موقعیت دقیق محل نمونه برداری با استفاده از دستگاه GPS، تمام نمونه ها به وسیله بیلچه فولادی برداشت و به کیسه های پلی اتیلنی منتقل شدند. نمونه های برداشت شده پس از انتقال به آزمایشگاه در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد در آون خشک و از الک دو میلی متری (Carter, 1993) عبور داده شد.

پس از آماده سازی اولیه نمونه ها، انحلال آن ها به روش آنالیز چهار اسیدی صورت گرفته و سپس غلظت عناصر توسط دستگاه ICP-OES-735 مدل Varian در آزمایشگاه اندازه گیری و میزان غلظت عناصر سنگین مس، روی و آرسنیک (As, Zn, Cu) در نمونه ها تعیین شد. پس از انجام عملیات آزمایشگاهی و تجزیه نمونه های خاک از نظر میزان غلظت فلزات سنگین، آنالیز زمین آماری داده ها با استفاده از نرم افزار GS⁺ انجام شد. در این راستا، تعیین پارامترهای واریوگرام و سپس تهیه نقشه پهنه بندی مکانی غلظت فلزات سنگین، به کمک تکنیک ژئواستاتستیک با روش کریجینگ انجام شد. این روش زمین آماری قابلیت و اعتماد پذیری بالایی در پهنه بندی و تحلیل داده های دارای وابستگی مکانی دارد (Hassanipak, 1998). از طرفی نیم تغییر نما از مهم ترین مفاهیم زمین آمار بوده که با فرض تعداد n(h) زوج نمونه که به فاصله افقی h از یک دیگر واقع اند، به شرح زیر محاسبه شد:

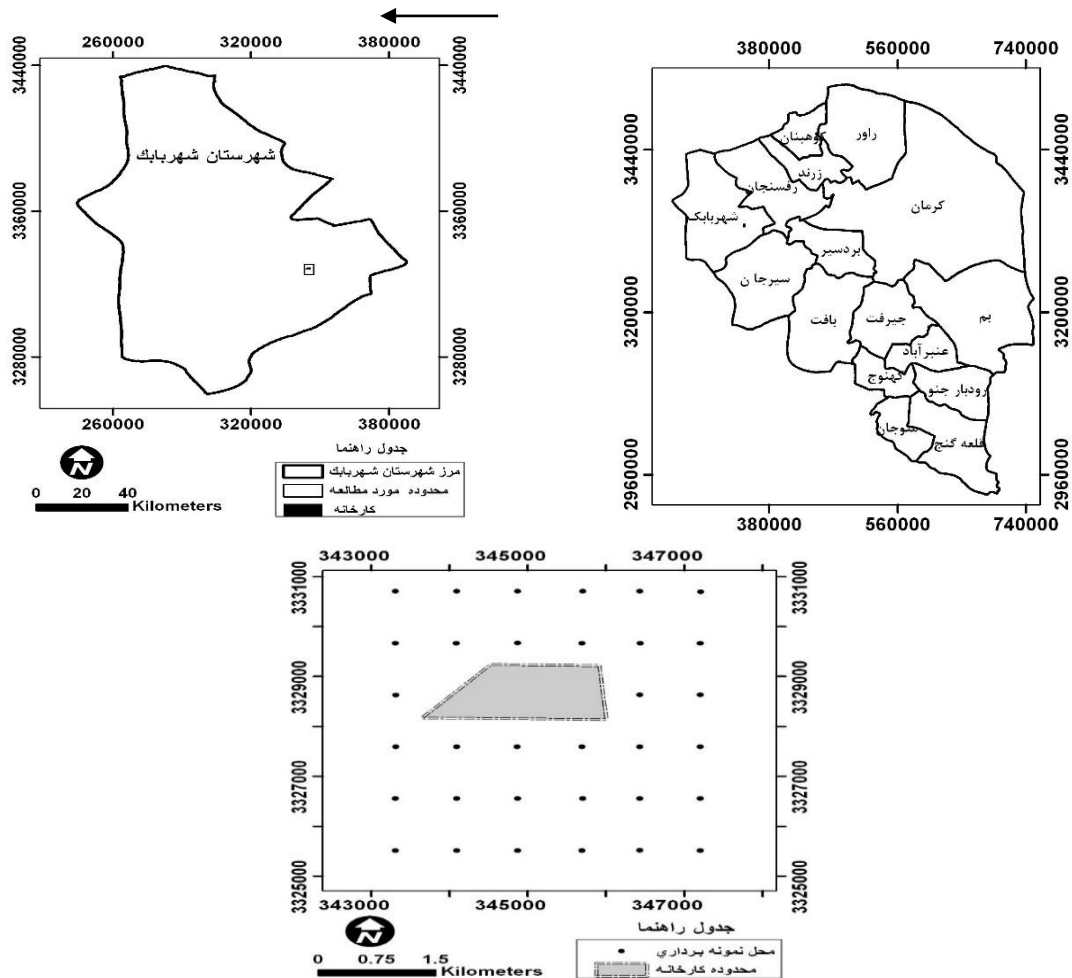
$$\gamma(h) = \frac{1}{2n(h)} \sum_{i=1}^n [z(x+h) - z(x)]^2 \quad (1)$$

مس میدوک در استان کرمان پرداختند. نتایج تحقیقات ایشان بالا بودن عناصر مس، آرسنیک، روی، سرب، نقره کادمیم و سلنیم را در خاک منطقه معدن کاری قدیمی لاطله و چاه مسی نشان داد که ناشی از تأثیر عوامل انسان زاد معدن کاوی و نیز وجود سد رسوب گیر در منطقه می باشد. با توجه به نگرانی های زیست محیطی و سلامت انسان در ارتباط با فلزات سنگین، هم چنین نقش اساسی خاک و کیفیت آن در سلامت بوم سازگان، آگاهی از غلظت این عناصر به عنوان شاخصی مهم در پیش بینی خطرات و بیماری های منتج شده از این فلزات و تعیین استانداردهای کیفیت ضروری به نظر می رسد (Ravankhah et al., 2016). نخستین گام در راستای چاره اندیشی و نیز پیش گیری از گسترش مشکل، آگاهی از میزان و چگونگی پراکنش آلودگی شامل شناخت کانون ها و شدت گسترش آلودگی بوده که در طراحی برنامه ریزی های منطقه ای نقش اساسی دارد. بدیهی است که پراکنش آلودگی در خاک حالتی کاملاً پیوسته داشته و تغییرات آن تدریجی است (Hendricks et al., 1997). بنابراین استفاده از روشی که بتواند ماهیت پیوسته تغییرات عوامل آلاینده را در خاک نشان دهد، قادر به ارائه تصویر واقعی تری از گسترش و شدت آلودگی خواهد بود (Abdollahi et al., 2012). از آن جا که شناسایی پهنه های با شدت آلودگی متفاوت در خاک، می تواند در بحث آمایش سرزمین، ارائه راه کارهای مدیریتی و احیای مناطق آلوده کار ساز باشد. لذا با توجه به مسائل و مشکلات زیست محیطی به وجود آمده از فعالیت ۱۷ ساله کارخانه ذوب مس خاتون آباد و اثرات سوء این کارخانه بر خاک منطقه، بررسی نحوه توزیع و الگوی مکانی پراکنش عناصر و فلزات سنگین مس، روی و آرسنیک در خاک محدوده این کارخانه از اهمیت به سزایی برخوردار است. چرا که معدن کاوی و ذوب کانسنگ، منابع اصلی آلودگی روی، مس و آرسنیک در محیط زیست به شمار می روند.

مواد و روش ها

موقعیت منطقه: کارخانه ذوب مس خاتون آباد در استان کرمان (شهرستان شهر بابک) واقع شده و ۲۰۰ کیلومتر با مرکز استان فاصله دارد (شکل ۱). بر اساس آمار ۲۷ ساله ایستگاه سینوپتیک شهر بابک طی سال های

1- Thermic
2- Xeric



شکل ۱- موقعیت نقاط نمونه برداری و کارخانه ذوب مس خاتون آباد در محدوده مطالعاتی

Figure 1. The position of sampling sites and Khatoon Abad copper smelter in the study area

انحراف یا خطا^۲ (MBE) و دقت^۳ (MAE) را محاسبه کرد.

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Z^*(x_i) - Z(x_i)| \quad (2)$$

$$MBE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z^*(x_i) - Z(x_i)) \quad (3)$$

$Z^*(x_i)$ مقدار برآورد شده متغیر مورد نظر، $Z(x_i)$ مقدار اندازه گیری شده متغیر، n تعداد داده ها، MAE میانگین مطلق خطا (دقت) و MBE میانگین خطای انحراف می باشد. هرچه مقدار این دو پارامتر به صفر نزدیک تر باشد نشان دهنده بالا بودن دقت مدل است.

در نهایت با استفاده از روش طبقه بندی (Kelly, 1951) مطابق جدول ۱، به کمک سیستم اطلاعات جغرافیایی در محیط نرم افزاری ArcGIS 10 نقشه پهنه بندی خطر میزان عناصر سمی مس، روی و آرسنیک تهیه شد.

در این رابطه، $n(h)$ تعداد جفت نمونه های به کار رفته به ازای یک فاصله مشخص مانند h ، $Z(x)$ متغیر مشاهده شده در نقطه x ، $Z(x+h)$ مقدار متغیر در نقطه به مختصات $(x+h)$ است که به فاصله h از نقطه x قرار دارد. برای ارزیابی مدل زمین آماری از تکنیک اعتبارسنجی حذفی^۱ استفاده شد. این تکنیک بر این اساس بوده که هر بار یک نقطه مشاهده ای به طور موقت حذف شده و برای آن از روی نقاط مجاور، مقداری برآورد می شود. سپس مقدار حذف شده به جای خود برگردانده شده و برای بقیه نقاط شبکه به صورت مجزا این برآورد صورت می گیرد. به طوری که در پایان یک جدول با دو ستون که نشان دهنده مقادیر واقعی و برآورد شده است، حاصل می شود. با داشتن این دو مقدار می توان در نهایت با توجه به مقادیر مشاهده شده و برآورد شده، مقدار

1- Cross Validation
2- Mean Bias Error
3- Mean Absolute Error

جدول ۱- طبقه‌بندی میزان فلزات سنگین از نظر شدت آلودگی

Table 1. The classification of the severity of heavy metal contamination

(Element) (mg kg ⁻¹)	Kelly Indices				
	(Uncontaminated)	(Slightly contaminated)	(Contaminated)	(Very contaminated)	(Very dangerous)
(Cu)	0-100	100-200	200-500	500-2500	>2500
(Zn)	0-250	250-500	500-2000	2000-10000	>10000
(As)	0-30	30-50	50-100	100-500	>500

نتایج و بحث

مورد بررسی مس، روی و آرسنیک زیاد است. همچنین شاخص‌های دوری از مرکز داده‌ها از جمله واریانس و ضریب تغییرات در هر سه متغیر بالا می‌باشد.

نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل آماری داده‌های فلزات سنگین نمونه‌های خاک مورد مطالعه در جدول ۲ ارائه شده است. طبق این نتایج دامنه تغییرات متغیرهای

جدول ۲- خلاصه نتایج آنالیز آماری فلزات سنگین نمونه‌های خاک (میلی گرم بر کیلوگرم) مورد مطالعه

Table 2. Summarizes in results of statistical analyzes of heavy metals in the soil samples (mg kg⁻¹)

(Element)	(Mean)	(Standard deviation)	(Range)	(Minimum)	(Maximum)
			(mg kg ⁻¹)		
(Cu)	731.13	723.86	3188	130	3318
(Zn)	72.06	70.92	300	3	303
(As)	40.13	37.07	151.6	7.2	158.8

تحلیل داده‌های مکانی است. نتایج حاصل از آنالیز واریوگرافی در جدول ۳ ارائه شده است. طبق این یافته‌ها، بهترین مدل واریوگرام برازش داده شده به هر سه متغیر مورد بررسی مس، روی و آرسنیک، از نوع مدل کروی بوده و ضریب تبیین هر سه مدل نیم تغییرنما بالای ۰/۷ است.

نتایج بررسی‌های آماری عناصر سنگین مس، روی، آرسنیک نشان داد که دامنه تغییرات این عناصر به ترتیب ۳۱۸۸، ۳۰۰ و ۱۵۱/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. این تغییرات وسیع سه فلز سنگین مورد مطالعه توأم با زیاد بودن شاخص‌های دوری از مرکز داده‌ها از جمله واریانس و ضریب تغییرات، حاکی از ضرورت بهره‌گیری از قابلیت زمین آمار در تجزیه و

جدول ۳- مشخصات واریوگرامی هر یک از فلزات سنگین مورد بررسی

Table 3. Specifications of variogram model for investigated heavy metals

Element	Model	C0 (Nugget)	C ₀ +C (Sill)	A ₀	Effective Range	C/C ₀ +C	R ²	RSS
(Cu)	(spherical)	0.001	0.94	2480	2480	0.99	0.72	0.27
(Zn)	(spherical)	0.77	4.55	10830	10830	0.83	0.78	1.2
(As)	(spherical)	0.001	0.87	2380	2380	0.99	0.74	0.21

بالای مدل از سوی دیگر، همبستگی مکانی قوی برای همه عناصر وجود دارد. لازم به ذکر است که نسبت C/C₀+C نشان‌دهنده استحکام ساختار فضایی متغیرها می‌باشد. نتایج آنالیز زمین‌آماري حاکی از شعاع تأثیر ۲۴۸۰، ۱۰۸۳۰ و ۲۳۸۰ متر به ترتیب برای عناصر سنگین مورد مطالعه مس، روی و آرسنیک می‌باشد. رعایت این فواصل برای عناصر مورد مطالعه برای نمونه‌برداری خاک در خصوص اندازه‌گیری این عناصر از سوی محققان و کارشناسان اجرایی از افق‌های آتی این

طبق نتایج حاصل از بررسی‌های زمین‌آماري، مناسب‌ترین مدل واریوگرام برازش شده به ساختار فضایی عناصر سنگین مورد مطالعه از نوع واریوگرام مدل کروی می‌باشد. این نتیجه با یافته‌های تحقیقات موسوی و همکاران (Mosavi et al., 2011) در خصوص فلز سنگین آرسنیک هم‌سویی داشت. یافته‌ها در همه عناصر سنگین مورد بررسی نشان داد که به دلیل بالا بودن نسبت C/C₀+C و نزدیک بودن مقادیر این نسبت به عدد یک از یک سو و داشتن ضریب تبیین

از ارزیابی مدل کریجینگ با تکنیک اعتبارسنجی حذفی برای هر سه پارامتر مورد بررسی مس، روی و آرسنیک در جدول ۴ ارائه شده است.

تحقیق به‌شمار می‌آید. بدیهی است که دامنه تأثیر بزرگتر دلالت بر ساختار مکانی گسترده‌تر دارد. همچنین مقدار آستانه نیز به‌ترتیب برای عناصر مس، روی، آرسنیک ۰/۹۴، ۴/۵۵ و ۰/۸۷ متر می‌باشد. نتایج حاصل

جدول ۴- نتایج ارزیابی روش زمین‌آماری کریجینگ

Table 4. Results of cross validation analysis for Kriging method

(Element)	Validation Criteria		
	R ²	MBE (mg kg ⁻¹)	MAE (mg kg ⁻¹)
Cu	0.81	-24.01	188.47
Zn	0.67	-15.4565	31.11
As	0.79	-0.11	9.83

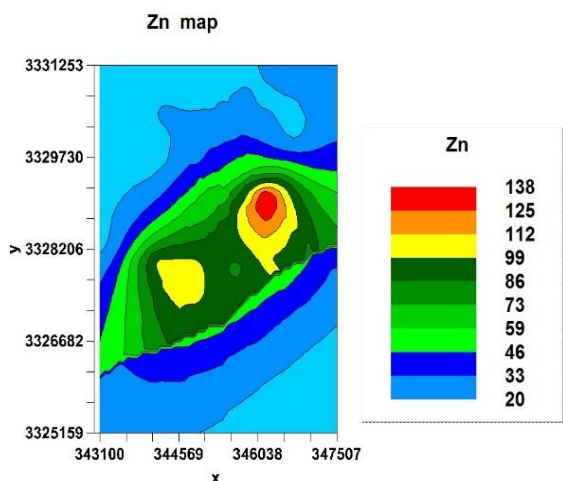
گیاهی مس‌دوست از جمله ریواس (*Rheum persicum*) و گونه‌های گیاهی بومی مرتعی از قبیل کاهو وحشی (*Artemisia*) و درمنه دشتی (*Lactuca serriola*) به‌علت وجود این گونه‌ها در منطقه، وجود رویشگاه‌های طبیعی خالص آن‌ها در مناطق اطراف و نیز قدرت جذب بالای مس آنها از خاک (Einollahi Peer & Pakzad, 2012)، پیشنهاد می‌شود. در این رابطه ایجاد کمربند سبز از انواع گونه‌های گیاهی پیرامون کارخانه می‌تواند از جنبه‌های کاربردی و افق‌های تحقیقاتی آتی پژوهش حاضر برای دستگاه‌های اجرایی با هدف کاهش آلودگی باشد. همچنین انتخاب گونه‌های گیاهی برخوردار از فاکتور انتقال بیش‌تر فلزات سنگین (از پیکره زیرزمینی به پیکره هوایی)، در اولویت هستند (Rahimi & Charkhabi, 2014).

نتایج حاصل از نقشه طبقه‌بندی آلودگی نشان داد که غلظت بالای فلز آرسنیک در سطح محدودی از مناطق اطراف کارخانه بوده و گسترش مکانی مناطق آلوده به این عنصر در جهت جنوب غربی کارخانه امتداد دارد. این جهت، جهت باد غالب در منطقه است. یافته‌های شی و همکاران (Shi et al., 2007) نیز به وابستگی غلظت فلز سنگین آرسنیک با عوامل انسانی در کشور چین اشاره دارد که با نتایج تحقیق حاضر هم‌خوانی دارد. شایان ذکر است که به‌جز بخش‌هایی از مناطق شمالی (که فاقد بحران از نظر عنصر سنگین آرسنیک هستند)، بخش اعظم منطقه مطالعاتی از نظر شدت آلودگی به آرسنیک در دسته اندکی آلوده قرار دارد.

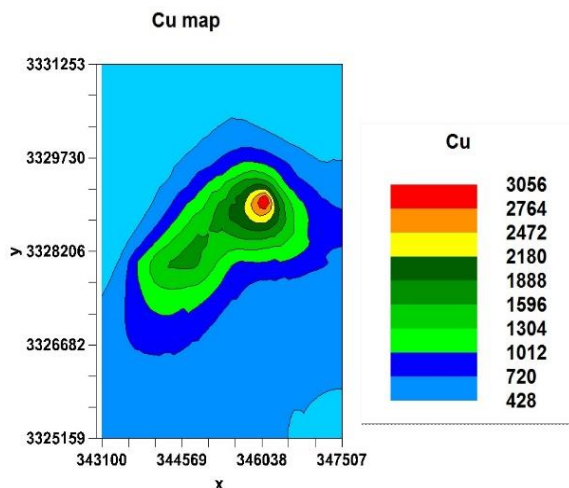
نتایج حاصل از تهیه نقشه‌های توزیع مکانی عناصر سنگین در شکل‌های ۲ تا ۴ و نقشه توزیع خطای تخمین این پارامترها در شکل‌های ۵ تا ۷ ارائه شده است.

در نهایت نقشه خطر آلودگی فلزات سنگین با استفاده از روش Kelly در محیط نرم‌افزاری ArcGIS 10 تهیه شد که در شکل‌های ۸ تا ۱۰ ارائه شده است.

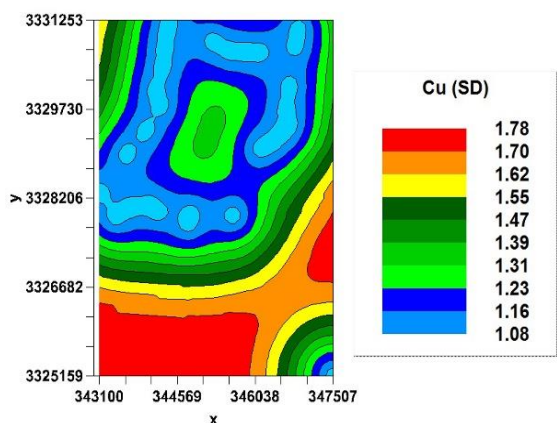
یافته‌های حاصل از تهیه نقشه توزیع مکانی مس نشان داد که مرکز آلودگی در محدوده خود کارخانه متمرکز شده است و با فاصله از کارخانه در جهت‌های مختلف جغرافیایی شدت آلودگی به‌صورت متفاوت کاهش می‌یابد. به این صورت که گسترش آلودگی بیش‌تر در جهت جنوب غرب کارخانه امتداد پیدا کرده که علت گسترش در این جهت به‌علت جهت باد غالب جنوبی و جنوب غربی می‌باشد. لازم به ذکر است که در این نقشه بیش‌ترین خطای پهنه‌بندی معادل ۰/۷ تا ۰/۷۸ میلی‌گرم در هر کیلوگرم خاک بوده که به جنوبی‌ترین بخش نقشه پهنه‌بندی شده اختصاص دارد. طبق نقشه طبقه‌بندی آلودگی به روش Kelly در جدول ۱، کل محدوده مورد مطالعه دارای میزان مس بالا و آلوده محسوب می‌شود. در این راستا، بخش اعظم محدوده مورد مطالعه از نظر آلودگی به مس در محدوده بسیار آلوده و سطح کوچکی در اطراف خود کارخانه از نظر شدت آلودگی در محدوده خیلی خطرناک قرار گرفته است. با توجه به وجود پهنه‌های مکانی آلوده به فلز سنگین مس در اطراف کارخانه، استفاده از گونه‌های



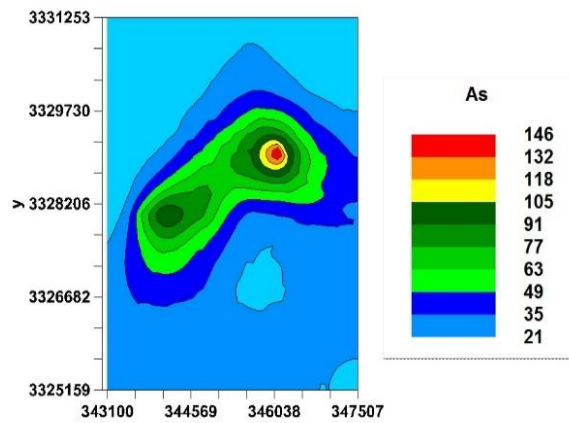
شکل ۳- نقشه توزیع مکانی پارامتر روی
Figure 3. Spatial distribution map of zinc
Cu (SD) map



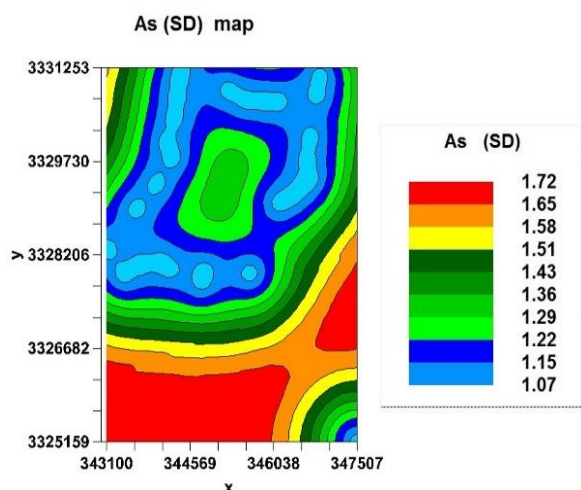
شکل ۲- نقشه توزیع مکانی پارامتر مس
Figure 2. Spatial distribution map of copper
As map



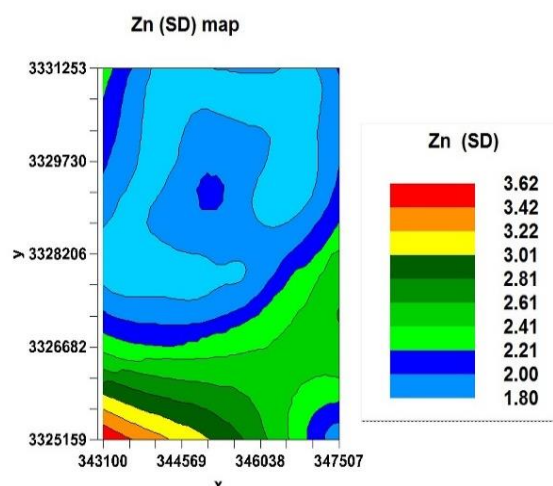
شکل ۵- نقشه توزیع خطای درون یابی مس
Figure 5. Error distribution map of copper



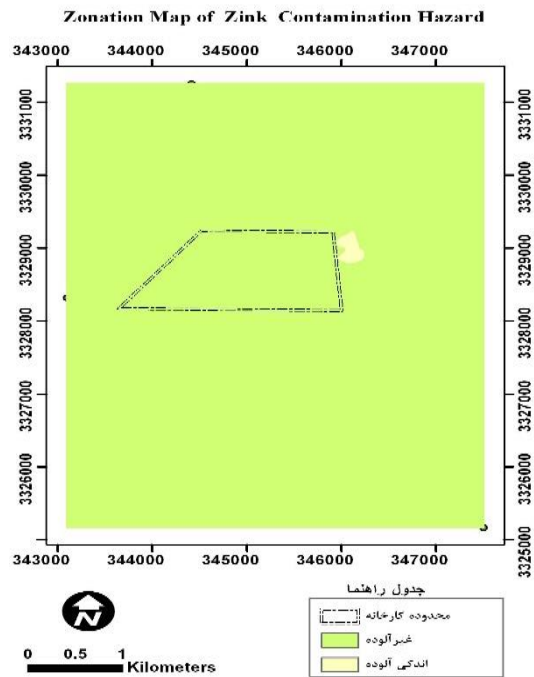
شکل ۴- نقشه توزیع مکانی پارامتر آرسنیک
Figure 4. Spatial distribution map of arsenic



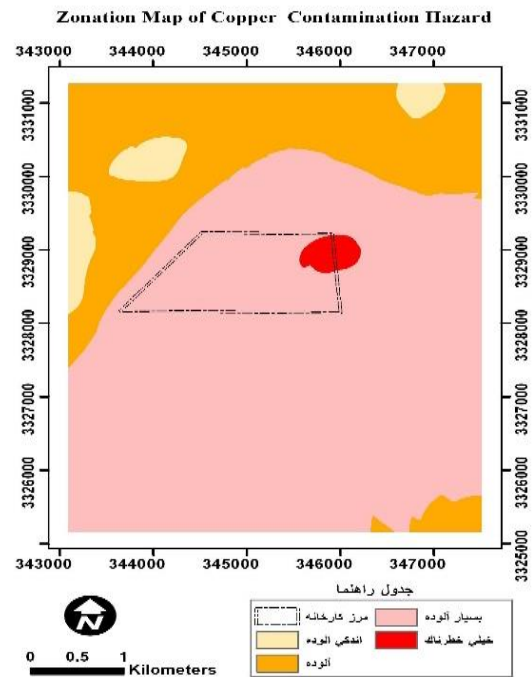
شکل ۷- نقشه توزیع خطای درون یابی آرسنیک
Figure 7. Error distribution map of arsenic



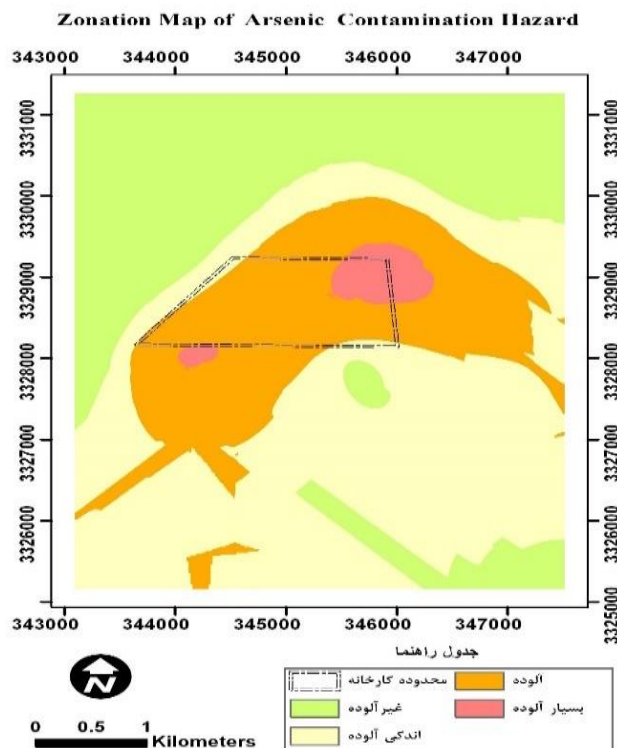
شکل ۶- نقشه توزیع خطای درون یابی روی
Figure 6. Error distribution map of zinc



شکل ۹- نقشه توزیع مکانی خطر آلودگی به روی
Figure 9. The spatial distribution map of the risk of zinc contamination



شکل ۸- نقشه توزیع مکانی خطر آلودگی به مس
Figure 8. The spatial distribution map of the risk of copper contamination



شکل ۱۰- نقشه توزیع مکانی خطر آلودگی به آرسنیک
Figure 10. The spatial distribution map of the risk of arsenic contamination

دارد. استفاده از راهکارهای شیمیایی از جمله استفاده از ذرات رس در محدوده مناطق بسیار آلوده از جمله راهکارهای پیشنهادی تحقیق حاضر به دستگاه‌های

به دلیل مجاورت این دو محدوده با محدوده آلوده (مناطق مرکزی منطقه مورد مطالعه)، خطر پیشروی مناطق آلوده به عنصر سنگین آرسنیک در آن‌ها وجود

مکانی عنصر سنگین روی نیز در جهت جنوب غرب است.

نتیجه گیری کلی

نقشه توزیع مکانی عناصر مورد مطالعه حاکی از عدم آلودگی خاک اطراف کارخانه به عنصر روی و آلودگی شدید آن به عناصر مس و آرسنیک بود. به طوری که گستردگی مکانی آن‌ها در جهت جنوب غربی کارخانه بوده که هم راستا با جهت باد غالب منطقه می باشد. قرار گرفتن بخش اعظم منطقه مطالعاتی در بالاتر از حد استاندارد مجاز مس و آرسنیک باعث ایجاد مسائل و مشکلات زیست‌محیطی و به خطر افتادن سلامتی عمومی ساکنان این منطقه شده است.

سپاسگزاری

بدینوسیله از حمایت مالی دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان در انجام طرح پژوهشی به شماره قرارداد ۷/۳۱۷۱ تقدیر و تشکر می‌شود.

اجرائی برای کاهش معضل آرسنیک محسوب می‌شود. با تثبیت شیمیایی در محل بر مبنای کاهش فراهمی و حرکت‌پذیری آلاینده با افزایش جذب آلاینده در محل استوار است که ماده آلاینده به تیمار مورد استفاده از جمله خاکدانه‌های رسی چسبیده و با آن پیوند برقرار می‌کند و به این طریق فراهمی و حرکت‌پذیری آن کاهش می‌یابد (Bagherifam et al., 2014). از سوی دیگر به دلیل اهمیت بسیار بالای پوشش گیاهی گونه‌های مرتعی موجود در منطقه از جمله کاهو وحشی بخاطر ضریب انتقال بالای آرسنیک از خاک به گیاه (Lee et al., 2011)، پیشنهاد می‌شود با مدیریت صحیح در راستای حفظ گونه‌های گیاهی بومی در مراتع از طریق جلوگیری از چرای دائم و بی‌رویه، حداقل از تداخل هسته آلوده در محدوده مجاور یعنی محدوده اندکی آلوده و غیر آلوده به آرسنیک جلوگیری شود. بررسی‌های نقشه پهنه‌بندی روی نیز حاکی از عدم وجود آلودگی روی در خاک منطقه بوده و فقط محدوده بسیار کوچکی در اطراف کارخانه در طبقه اندکی آلوده قرار گرفته است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که جهت گسترش

References

- Abdollahi S., Delavar M.A. and Shekari P. 2013. Spatial distribution mapping of Pb, Zn and Cd and soil pollution assessment in Anguran area of Zanjan province. *Journal of Water and Soil*, 26 (6): 1410-1420. (In Persian)
- Amini F.L., Mirghaffari N. and Eshghi Malayeri B. 2011. Nickel concentration in soil and some natural plant species around Ahangaran lead and Zinc mine in Hamedan. *Journal of Environmental Science and Technology*, 13 (1): 11-20. (In Persian)
- ATSDR. 2004. Toxicological Profile for Copper. US Department of Health and Human Services. *Federal register Press*. Atlanta, Georgia, 314 p.
- ATSDR. 2005. Toxicological Profile for Zinc. US Department of Health and Human Services. *Federal register Press*. Atlanta, Georgia, 352 p.
- ATSDR. 2011. Priority List of Hazardous Substances. US Department of Health and Human Services. *Federal register Press*. Atlanta, Georgia, 220 p.
- Babai Y., Alavi Moghaddam M., Qasemzadeh F. and Arbabzvar M.H. 2008. Arsenic contamination of groundwater in the Kashmar Koohsorkh. *Journal of Environmental Science and Technology*, 10(3): 29-36. (In Persian)
- Bagherifam S., Lagzian A., Fotovat A. and Khorasani R. 2014. Immobile making of a calcareous soil by modified Zeolite with Fe, Al and Mn. *Journal of Environmental Science and Technology*, 16 (2): 39-54. (In Persian)
- Butterfield D.A. and Boyd-Kimball D. 2004. Amyloid β -peptide (1-42) contributes to the oxidative stress and neurodegeneration found in Alzheimer disease brain. *Brain Pathology*, 14(4): 426-432.
- Carter M. R. 1993. *Soil Sampling and Methods of Analysis*. Lewis Press. Boca Raton, Florida, 823p.
- Chen S., Zhou Q.X., Sun L.N., Sun T.H. and Chao L. 2007. Speciation of Cadmium and Lead in soils as affected by metal loading quantity and aging time. *Environmental Contamination and Toxicology*, 79(2): 184-187.

- Damangir A.A., Baghvand A., Monavari S.M. and Moattar F. 2015. Metal pollution assessment in soil samples of mining area, Shahr-E-Babak, Iran. *International Journal of Advanced Biological and Biomedical Research*, 3(1): 24-34.
- Duzgoren A.N.S., Wong A., Aydin Z., Song M. and Li X.D. 2006. Heavy metal contamination and distribution in the urban environment of Guangzhou, SE China. *Environmental Geochemistry and Health*, 28(2): 375-391.
- Einollahi Peer F. and Pakzad S. 2012. Survey of Cu concentration in some grassland plants (*Lactuca serriola*, *Artemisia sieberi* and *Astragalus bisulcatus*) around the Khatoon Abad melting Copper mine in Shahr Babak. *Journal of Human and Environment*, 10 (21): 55-63. (In Persian)
- Erfan manesh M. and Afyuni M. 2000. Environmental Pollution (Water, Soil, Air), Arkan Press, Tehran, 330 p.
- Farias S.S., Casa V.A., Vázquez C., Ferpozzi L., Pucci G.N. and Cohen I.M. 2003. Natural contamination with arsenic and other trace elements in ground waters of Argentine Pampean Plain. *Science of the Total Environment*, 309 (1): 99-187.
- Faiz F., Tufail M., Tayyeb Javed M., Chaudhry M.M. and Siddique N. 2009. Road dust pollution of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn along Islamabad Expressway. *Pakistan Microchemical Journal*, 92 (2): 186-192.
- Gheshlaghi A., Ghayuraneh M. and Sayareh A.R. 2012. Metal contamination in soils range from the melting zinc. Proceedings of 6th Conference and Exhibition on Environmental Engineering, Tehran, Iran.
- Hakanson L. 1980. Ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach. *Water Research*, 14(1): 975-1001.
- Hasani pak A.A. 1998. Geostatistics. Academic Press, Tehran, pp. 314.
- Helmhart M., O'Day P.A., Garcia-Guinea J., Serrano S. and Garrido F. 2012. Arsenic, Copper, and Zinc leaching through preferential flow in mining-impacted soils. *Soil Chemistry*, 76 (2): 449-462.
- Hendricks Franssen H.J.W.M., Van Eijnsbergen A.C., and Stien A. 1997. Use of spatial prediction techniques and fuzzy classification for mapping soil pollutants. *Geoderma*, 77: 243-262.
- Kelly W.P. 1951. Alkali Soils-Their Formation, Properties and Reclamation. (3rd Ed.), Reinhold Press. New York, 92 p.
- Keshavarzi B., Moore F. and Ahsani Estahbanati N. 2015. Soil trace elements contamination in the vicinity of Khatoon Abad copper smelter, Kerman Province, Iran. *Toxicology and Environmental Health Sciences*, 7(3):194-204.
- Khodakarami L., Soffianian A.R., Mohamadi Towfigh E. and Mirghafari N.A. 2014. Study of heavy metals concentration Copper, Zinc and Arsenic soil using RS and GIS techniques (Case study: Kaboudarahang, Razan and Khonjin- Talkhab catchment in Hamedan province). *RS and GIS for Natural Resources Journal*, 5 (3): 45-55. (In Persian)
- Lee S.H., Kim E.Y., Park H.J., Yun J. and Kim G. 2011. In situ stabilization of arsenic and metal contaminated agricultural soil using Industrial by-products. *Geoderma*, 161: 1-7.
- Ling Shi G., Qing Lou L., Zhang Sh., Wei Xia X. and Sheng Cai Q. 2013. Arsenic, copper, and zinc contamination in soil and wheat during coal mining, with assessment of health risks for the inhabitants of Huaibei, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(12): 8435-8445.
- Michaud AM., Chappellaz C. and Hinsinger P. 2008. Copper phyto toxicity affects root elongation and iron nutrition in durum wheat (*Triticum turgidum L.*). *Plant and Soil*, 310: 151-165.
- Moor F., Dehghani S. and Keshavarzi B. 2015. Trace element concentration in soils and plants in the vicinity of Miduk copper mine. *Journal of Economic Geology*, 6(2): 305-314. (In Persian)
- Mosavi E., Safyanian A.R., Mirghafari N. and Khodakarami L. 2011. Investigation of spatial distribution of heavy metals in surface soil of Hamadan province. *Iranian Journal of Soil Research*, 25 (4): 323- 336. (In Persian)
- Mozaffari A.A., Derakhshanfar A. and Salar Amoli J. 2009. Industrial copper intoxication of Iranian fat- tailed sheep in Kerman province, Iran. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 33(2): 113-119.
- Mukherjee A., Sengupta M.K., Hossain M.A., Ahamed S., Das B. and Nayak B. 2006. Arsenic contamination in groundwater: a global perspective with emphasis on the Asian scenario. *Journal of Health, Population and Nutrition*, 24(2): 142-63.

- Nyarko B., Dampare S., Serfor-Armah Y., Osae S., Adotey D. and Adomako D. 2008. Biomonitoring in the forest zone of Ghana: the primary results obtained using neutron activation analysis and lichens. *International Journal of Environmental Pollution*, 32(4): 467-476.
- Nikiforova, E.M. and Smirnova, R.S., 1975. Metal technophilia and lead technogenic anomalies. In *Proceedings of the International Conference Heavy Metals in the Environment*, Toronto, C94-96.
- Poon H.F., Calabrese V., Scapagnini G. and Butterfield D.A. 2004. Free radicals and brain aging. *Clinics in Geriatric Medicine*, 20: 329-359.
- Rafiei B., Khodaei A.S., Khodabakhsh S., Hashemi M. and Bakhtiari Nejad M. 2010. Contamination assessment of Lead, Zinc, Copper, Cadmium, Arsenic and Antimony in Ahangaran mine soils, Malayer, west of Iran. *Soil and Sediment Contamination*, 19: 573-586.
- Rahimi G. and Charkhabi A. 2014. Assessment of some heavy metals in paddy soils and their accumulation in the organs of rice in the Lenjan area of Isfahan province. *Water and Soil Science*, 24 (2): 107-120. (In Persian)
- Ravankhah N., Mirzaei R. and Masoum S. 2016. Human health risk assessment of heavy metals in surface soil. *Journal of Mazandaran University Medicinal Science*, 26(136): 109-120. (In Persian)
- Rosado J.L., Ronquillo D., Kordas K., Rojas O., Alatorre J. and Lopez P. 2007. Arsenic exposure and cognitive performance in Mexican schoolchildren. *Environmental Health Perspectives*, 115(9): 1371.
- Sakhaee E. A., Behzadi M.J. and Shahradi E. 2012. Subclinical copper poisoning in asymptomatic people in residential area near copper smelting complex. *Asian Pacific Journal of Tropical Disease*, 2 (6): 475-477.
- Shi J., Wang H., Xu J., Wu J., Liu X., Zhu H. and Yu C. 2007. Spatial distribution of heavy metals in soils: a case study of Changxing, China. *Environmental Geology*, 52(1): 1-10.
- Smith A.H. and Steinmaus C.M. 2009. Health effects of Arsenic and Chromium in drinking water: recent human findings. *Annual Review of Public Health*, 30: 107-22.
- Solgi E., Esmaili-Sari A., Riyahi-Bakhtiari A and Hadipour M. 2012. Soil contamination of metals in the three industrial estates, Arak, Iran. *Environmental Contamination and Toxicology*, 88(4): 634-638.
- Tabatabaei J. and Mohammadi F. 2013. Environmental effects of mining industries in Meymeh region North West of Isfahan. *APCBEE Procedia*, 5: 388-393.
- Tahmuresi M., Sarafi A., Hosseini S.M., Mansouri A. and Mirzayi M. 2010. Evaluation of Bentonite samples in Kerman province. *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering*, 2 (29): 91-98.
- Takac P., Szabová T., Kozáková E. and Benková M. 2009. Heavy metals and their bioavailability from soils in the long-term polluted Central Spiš region of SR. *Plant, Soil and Environment*, 55(4): 167-172.
- Tamaki S. and Frankenberger W.T. 1992. Environmental Biochemistry of Arsenic. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 124: 79-110.
- Wei B. and Yang L. 2010. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal*, 94(2): 99-107.
- World Health Organization (WHO). 2003. Arsenic in drinking water. Chemical Fact Sheets, part,8-12.
- Wu F., Liu Y.L., Xia Y., Shen Z.G. and Chen Y.H. 2011. Copper contamination of soils and vegetables in the vicinity of Jiuhuashan copper mine, China. *Environmental Earth Sciences*, 64: 761-769.
- Zhao K., Fu W., Ye Z., and Zhang C. 2015. Contamination and spatial variation of heavy metals in the soil-rice system in Nanxun County, Southeastern China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12(2): 1577-1594.
- Zhao Q., Wang Y., Cao Y., Chen A., Ren M. and Ge Y. 2014. Potential health risks of heavy metals in cultivated topsoil and grain, including correlations with human primary liver, lung and gastric cancer, in Anhui province, eastern China. *Science of the Total Environment*, 10: 470-471.

Spatial Distribution Analysis of Copper, Zinc and Arsenic Heavy Metals in the Soil of Surrounding Areas of Khatoon-abad Copper Smelter Industry

Sedigheh Mohamadi^{1*}

(Received: November 2016

Accepted: October 2017)

Abstract

According to harmful environmental effects of Khatoon-abad copper smelter industry activities on soil quality; this research was conducted to determine the spatial distribution pattern of Zn, Cu and as heavy metals of soil in the surrounding areas of this industry company. Soil sampling was designed in a systematic network plan from 0-5 cm horizon, and laboratory analysis was carried out by ICP. Mean of Zn, Cu and as metals concentrations was obtained 731.13, 72.06, and 40.13 (mg kg^{-1}), respectively. Statistical and geostatistical analysis was conducted by Gs+ and GIS softwares. The results showed that there exist strong spatial correlations with spherical variography model for all of heavy metals due to high amount of (C/C_0+C) ratio that equal 0.99, 0.83, and 0.99, respectively for Cu, Zn, and As heavy metals. Regarding to mobility of studied heavy metals in soil, the effective ranges equal to 2480, 2380 and 1083 (meter) and the Sill content equal 0.94, 4.55 and 0.87 (%) were obtained for Cu, Zn, and As respectively. Furthermore, the zonation map of contaminants illustrated that the amount of Zn pollution problem is not remarkable and there is a sever contamination of Cu and as with the spatial extending direction of the southwest of Khatoon-abad industry.

Keywords: Effective range, Geographic Information System, Geostatistics, Spherical variogram.

Mohamadi S. 2019. Spatial distribution analysis of copper, zinc and arsenic heavy metals in the soil of surrounding areas of Khatoon-abad copper smelter industry. *Applied Soil Research*, 6(4): 84-96.

1- Department of Ecology, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

* Corresponding Author Email: mohamadisedigeh@gmail.com