

## توزیع مکانی کروم، کبالت و نیکل در خاک‌های سطحی استان همدان

سهیلا براتی<sup>۱\*</sup>، نوراله میرغفاری<sup>۱</sup>، علیرضا سفیانیان<sup>۱</sup> و لقمان خداکرمی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی اصفهان

(تاریخ دریافت: ۹۰/۴/۵ - تاریخ تصویب: ۹۱/۴/۲۰)

### چکیده

عناصر سنگین به دلیل خواص سمی و تجمع‌پذیری از اهمیت زیست‌محیطی بالایی برخوردار هستند. هدف از این مطالعه، ارزیابی توزیع مکانی کروم، کبالت و نیکل در خاک سطحی استان همدان می‌باشد. بدین منظور با استفاده از روش نمونه‌برداری سیستماتیک تصادفی، نمونه‌های خاک سطحی (۰-۲۰ cm) برداشت گردید و غلظت فلزات سنگین و برخی پارامترهای خاک از جمله pH، EC، درصد ماده آلی و درصد شن، سیلت و رس در نمونه‌های خاک آنالیز شد. برای درونیابی و تهیه نقشه توزیع مکانی فلزات، دقت روش‌های مختلف کریجینگ و مدل‌های آنها با استفاده از میانگین مطلق خطا و خطای مجذور میانگین مقایسه و روشی که دارای کمترین میزان خطا بود، انتخاب گردید. نقشه‌های توزیع کروم و نیکل با استفاده از کریجینگ معمولی با مدل کروی و با روش کریجینگ گسسته با مدل نمایی برای کبالت تهیه شدند. مناطق غربی استان همدان دارای بیشترین غلظت عناصر کروم، کبالت و نیکل بودند. مطابقت نقشه‌های بدست آمده در مناطقی با بیشترین غلظت عناصر با سنگ بستر آذرین و دگرگونی نشان داد زمین‌شناسی مهمترین فاکتور مؤثر بر غلظت این عناصر می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** فلزات سنگین، زمین آمار، توزیع مکانی، آلودگی خاک، استان همدان

## مقدمه

آلودگی خاک به عنوان یکی از مهمترین پیامدهای زیست‌محیطی فعالیت‌های انسان، از دیر باز مورد توجه بسیاری از محققین علوم طبیعی قرار داشته است. از بین آلاینده‌های متعدد خاک، فلزات سنگین به دلیل سمیت و پایداری آنها در محیط زیست و نگرانی از نظر سلامت عمومی حائز اهمیت می‌باشند (Gallego et al., 2002; Mico et al., 2006) در دهه‌های اخیر، فلزات سنگین به دلایل خصوصیت آلایندگی ویژه آنها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. برخی از این ویژگی‌ها عبارتند از (Facchinelli et al., 2001):

۱. آنها مانند بسیاری از رادیو نوکلئیدها و مواد آلی در طول زمان تجزیه نمی‌شوند.
۲. ورود آنها در خاک می‌تواند با هوازدگی سنگ‌های مادری و پدوژنزی ارتباط داشته باشد.
۳. اغلب به صورت کاتیون‌ها هستند. در نتیجه تغییر شرایط زیست‌محیطی در اثر فعالیت‌های انسان (تغییر کاربری زمین، کشاورزی و تغییرات اقلیمی) یا از طریق اشباع شدن بیش از ظرفیت بافوری خاک می‌توانند تحرک پیدا کرده که در چنین وضعیتی بسیار خطرناک خواهند بود.

فلزات سنگین کروم، کبالت و نیکل به عنوان عناصری بالقوه سمی می‌باشند که از منابع طبیعی آن می‌توان به سنگ‌های مادری از نوع بازالت اشاره کرد که نسبت به گرانیات از لحاظ این سه عنصر غنی می‌باشد، بنابراین می‌توان انتظار داشت خاک تشکیل شده از بازالت نسبت به خاک تشکیل شده از گرانیات غلظت بالاتری از نیکل، کروم و کبالت داشته باشد. از منابع انسانی این سه عنصر، کروم در تولید آلیاژهای آهنی، آبکاری، رنگدانه‌ها، نساجی و دباغی چرم، کبالت در متالورژی (ابر آلیاژها)، سرامیک، شیشه، رنگ و نیکل به عنوان آلیاژ در صنعت فولاد، آب فلزکاری، میله‌های جوشکاری برقی، رنگدانه رنگها و سرامیکها و سایر مصارف کاربرد دارند (Mor & Rastmanesh, 2008).

اغلب مطالعات در مورد آلودگی فلزات سنگین مانند

ارزیابی اثرات زیست‌محیطی فلزات سنگین با تعیین توزیع مکانی آنها آغاز می‌شود (Cattle & Minasny, 2002). به دلیل واریانس بالای داده‌های زیست‌محیطی بسیاری از محققان با مسائل مربوط به ارزیابی و تفسیر بهتر این داده‌ها مواجه‌اند. در این زمینه لزوم بکارگیری روش‌های پیشرفته آماری ضرورت پیدا می‌کند. علم زمین آمار از دقیق‌ترین روش‌هایی است که علاوه بر توصیف تغییرات مکانی و زمانی داده‌ها قادر به تهیه نقشه‌های کمی توزیع آلودگی با حداقل واریانس ممکن می‌باشد (Wrick et al., 1989). نقشه‌های مشخص‌کننده مناطق آلوده به فلزات سنگین و یا در معرض خطر آلودگی می‌تواند اطلاعات مهمی را در زمینه انتخاب و یافتن مناطق مناسب جهت کاربری‌های استفاده از سرزمین یا پاکسازی خاک در اختیار تصمیم‌گیران قرار دهد (Romic et al., 2007).

در بسیاری از مطالعات جهت ارزیابی میزان فلزات سنگین در خاک‌ها به بررسی توزیع مکانی با استفاده از روش زمین آمار پرداخته شده است. Facchinelli et al. (2001)، Krishna and Koutev and Julien (2001) و Goil (2005) و Martin et al. (2006) مطالعات گسترده‌ای را در زمینه کاربرد زمین آمار در بررسی تغییرات مکانی فلزات سنگین انجام داده‌اند. در ایران علی‌رغم مطالعات متعددی که در زمینه توزیع مکانی فلزات سنگین در مقیاس محلی صورت گرفته اما به بررسی تغییرات مکانی فلزات سنگین در مقیاس منطقه‌ای پرداخته نشده است. هدف اصلی این مطالعه تعیین توزیع مکانی فلزات کروم، کبالت و نیکل در خاک سطحی استان همدان با استفاده از روش زمین آماری کریجینگ می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

### منطقه مورد مطالعه

استان همدان به وسعت ۱۹۴۹۳ کیلومترمربع از شمال به استان زنجان و استان قزوین، از جنوب به استان لرستان، از مشرق به استان مرکزی و از مغرب به استان‌های

در کار میدانی نیز از نقاط واقع بر روی مناطق نظامی، قلعه‌ها و مکان‌های غیرقابل دسترس صرف‌نظر شد. در نهایت ۲۸۶ نمونه خاک از عمق ۰-۲۰ cm در کل استان برداشت گردید. در شکل ۱ موقعیت نقاط نمونه برداری نشان داده شده است. شکل ۲ نقشه‌های زمین‌شناسی و کاربری اراضی را نشان می‌دهد.

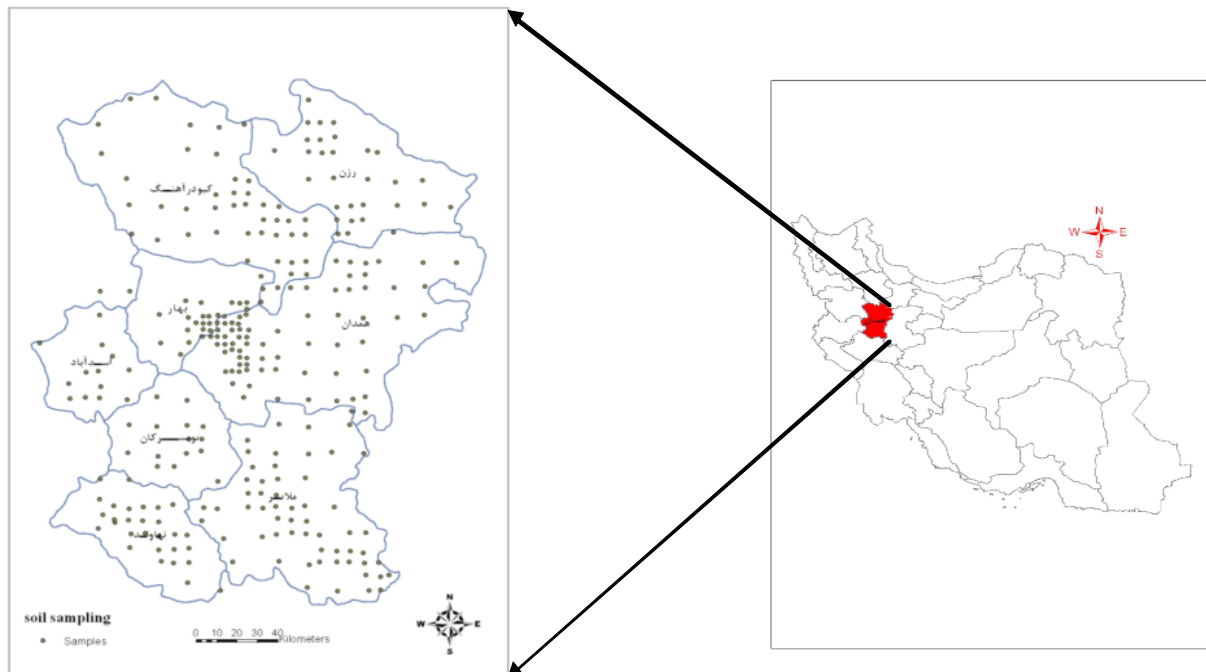
### آنالیز شیمیایی

نمونه‌های خاک، هواخشک شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. غلظت کل عناصر سنگین کروم، کبالت و نیکل پس از هضم آنها در اسید نیتریک غلیظ با استفاده از دستگاه ICP-MS در آزمایشگاه شیمی مؤسسه تحقیقات پیشرفته فرآوری مواد معدنی ایران، اندازه‌گیری شد (Cao *et al.*, 1984). pH نمونه‌ها در گل اشباع خاک با استفاده از pH متر مدل ۷۷۴، EC با EC متر مدل ۴۳۱۰ JENWAY (ساخت انگلستان)، درصد ماده آلی به روش تیتراسیون با استفاده از فروسولفات آمونیوم، دی کرومات پتاسیم و اسیدسولفوریک غلیظ و درصد شن، سیلت و رس نیز برای تمامی نمونه‌ها به روش هیدرومتری اندازه‌گیری گردید (Weaver *et al.*, 1994; Klute, 1986).

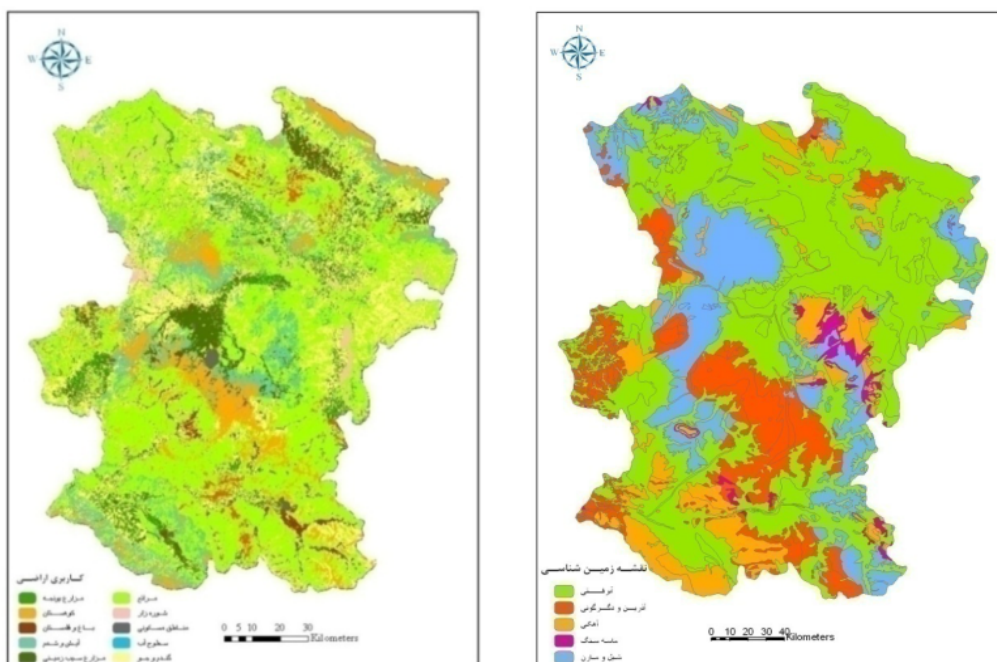
کرمانشاه و کردستان محدود می‌شود. تشکیلات زمین‌شناسی غالب در منطقه شامل تراس‌های آبرفتی مربوط به دوره زمین‌شناسی کواترنری می‌باشد. بافت خاک منطقه مورد مطالعه به طور عمده لومی رسی و لومی است (Anonymous, 2007). استان همدان به عنوان یکی از قطب‌های مهم کشاورزی در کشور به شمار می‌رود و لزوم ارزیابی غلظت فلزات سنگین در این استان حائز اهمیت می‌باشد.

### نمونه برداری

در مطالعه حاضر به دلیل وسعت منطقه و وجود موانع زیاد جغرافیایی از روش سیستماتیک تصادفی استفاده شد. به این ترتیب که ابتدا منطقه مورد مطالعه با استفاده از نرم‌افزار GIS و تصویر ماهواره‌ای، به شبکه‌های ۵×۵ کیلومتر تقسیم‌بندی شد و بر اساس شناخت از منطقه، در مناطقی که شدت استفاده از زمین زیاد بود، فاصله شبکه‌ها ۲/۵×۲/۵ کیلومتر و در مناطقی که شدت استفاده از زمین کمتر بوده و بر اساس تصاویر ماهواره‌ای و نقشه‌های توپوگرافی، صعب‌العبور تشخیص داده شدند، فاصله شبکه‌ها ۱۰×۱۰ کیلومتر انتخاب شد. سپس محل تلاقی شبکه‌ها به عنوان محل نمونه‌برداری انتخاب شد.



شکل ۱- موقعیت منطقه مورد مطالعه و نمونه برداری از خاک سطحی استان همدان



شکل ۲- نقشه زمین‌شناسی و کاربری اراضی استان همدان

### توصیف آماری

مناسب زمانی و مکانی جهت توصیف متغیر ناحیه‌ای، با در نظر گرفتن مؤلفه‌های تغییرپذیری ساختاری و تصادفی هستند. اساس این روش‌ها تخمین مقدار نامعلوم متغیر مکانی  $Z$  به عنوان یک عدد تصادفی با یک توزیع احتمالاتی مشخص در نقطه‌ای دلخواه از منطقه مورد مطالعه است. در زمین آمار، تجزیه و تحلیل ساختار تغییرات مکانی متغیرها با استفاده از تغییرنا صورت می‌گیرد. تغییرنا، تغییرات فاصله‌ای یا ساختار تغییرپذیری یک متغیر خاص را نشان داده و از ابزارهای اساسی زمین آمار جهت بررسی تغییرات مکانی خصوصیات خاک می‌باشد. محاسبه تغییرنا به صورت معادله ۱ خواهد بود (Madani, 1994).

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

که در آن:

$\gamma_i(h)$ : سمی واریوگرام

$N(h)$ : تعداد زوج نمونه‌هایی که به فاصله  $h$  از هم جدا

می‌شوند.

$z(x_i)$ : نقطه  $Z$  در موقعیت  $x$

$z(x_i + h)$ : موقعیت نقطه  $Z$  در فاصله  $h$

برای توصیف نتایج آنالیز نمونه‌ها و تهیه خلاصه‌ای از اطلاعات آماری از نرم‌افزار SPSS15 استفاده شد. به منظور انجام تحلیل‌های زمین آماری بایستی نمونه‌ها از توزیع نرمال تبعیت کنند. به این ترتیب آزمون کولموگروف-اسمیرنوف برای بررسی نرمال بودن توزیع داده‌ها انجام شد. برای پارامترهایی که با این آزمون از توزیع نرمال تبعیت نکردند، تبدیل لگاریتمی و همچنین تبدیل قوی تر Box-Cox با استفاده از نرم‌افزار Minitab15 برای داده‌هایی که با تبدیل لگاریتمی نرمال نشدند نیز صورت گرفت و نرمال بودن آنها مجدداً مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز همبستگی بین فلزات سنگین و پارامترهای فیزیکی و شیمیایی در خاک سطحی از ضریب همبستگی پیرسون (برای داده‌های نرمال) و ضریب همبستگی اسپیرمن (برای داده‌های غیرنرمال) استفاده شد.

### آنالیز زمین آماری

برخلاف روش‌های آمار کلاسیک، روش‌های زمین آماری ضمن در نظر گرفتن موقعیت مکانی نقاط و ارتباط بین آنها از کارایی بیشتری برای تجزیه تحلیل توزیع فلزات سنگین برخوردار می‌باشند. این روش‌ها قادر به مدل‌سازی

آمدند.

## نتایج و بحث

### آمار توصیفی

خلاصه آمار توصیفی فلزات سنگین و پارامترهای مورد مطالعه در جدول ۱ آورده شده است. میانگین غلظت کروم، کبالت و نیکل در خاک استان همدان ۹۶/۸، ۱۸/۹ و ۶۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم بدست آمد. با توجه به اینکه مقدار جهانی این فلزات در خاک‌ها به ترتیب ۵۴، ۷/۹ و ۲۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم برآورده شده است (Kabata & Pendias, 2001). میانگین غلظت عناصر مورد مطالعه در استان همدان اختلاف معنی‌داری در سطح خطای ۵٪ با غلظت این عناصر در خاک‌های جهان دارد. همچنین میانگین غلظت نیکل در استان همدان تفاوت معنی‌داری (p < ۰/۰۵) با غلظت نیکل در استان اصفهان (۵۵/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم) (Khosravi, 2008)، مشهد (۵۴/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم) (Shirani, 2007) و استان قم با میانگین ۹/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم (Movahedirad, 2007) داشته و میانگین غلظت نیکل در استان همدان نسبت به قم و مشهد بالاتر بوده و همچنین میانگین این عنصر در استان همدان بیشتر از میانگین غلظت آن در خاک‌های جهان (۲۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) می‌باشد (Kabata and Pendias, 2001).

آنالیز همبستگی مکانی بر اساس ساختار تغییرنماها که وجود وابستگی مکانی را در بین متغیرهای خاک تعیین می‌کند، صورت می‌گیرد. تغییرنماها برای تعیین درجه همبستگی و دامنه وابستگی مکانی مورد استفاده قرار می‌گیرند (Yang et al., 2009). کریجینگ، تکنیک درون یابی خطی است که بهترین برآورد خطی ناریب را برای متغیرهای مکانی فراهم می‌کند، که معادله آن در زیر آمده است (Goovaerts, 1997).

$$Z^*(x_0) = \sum \lambda_i Z(x_i) \quad (2)$$

دقت روش‌های کریجینگ با استفاده از میانگین مطلق خطا (MAE):

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \{|z^*(X_i) - Z(X_i)|\}$$

و خطای مجذور میانگین (RMSE):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \{z^*(X_i) - Z(X_i)\}^2}$$

محاسبه شد.

در معادلات فوق:

$Z^*(x_0)$ : مقدار تخمین کمیت در نقطه مجهول  $x_0$

$\lambda_i$ : وزن یا اهمیت نمونه  $i$  ام

$Z(x_i)$ : مقدار کمیت در نمونه  $i$  ام

آنالیز زمین آماری، ساختار مکانی و نقشه‌های توزیع مکانی فلزات سنگین با استفاده از نرم‌افزار ArcGIS 9.2 و واریوگرام‌ها با استفاده از نرم‌افزار Variowin 2.2 بدست

جدول ۱- آمار توصیفی فلزات سنگین و پارامترهای خاک

فاکتور خاک	حداکثر	حداقل	میانگین	میانه	انحراف معیار	ضریب تغییرات	دامنه	چولگی	کشیدگی
(mg/kg) Co	۳۴	۸/۱	۱۸/۹	۱۹	۳/۹	۲۰/۵	۲۵/۹	۰/۳۴	۰/۸
(mg/kg) Cr	۱۸۰	۳۰	۹۶/۸	۹۴	۲۶/۴	۲۷/۲	۱۵۰	۰/۳۵	۰/۳۲
(mg/kg) Ni	۱۴۰	۲۶	۶۹	۶۸	۲۰/۴	۲۹/۶	۱۱۴	۰/۵۲	۰/۱۵
pH	۸/۴	۶/۷	۷/۷	۷/۸	۰/۲۵	۳/۲	۱/۷	-۰/۳۴	۰/۵۶
(dsm <sup>-1</sup> ) EC	۳۸/۸	۰/۳۱	۱/۷	۱/۲	۲/۵	۱۴۷/۳	۳۸/۵	۱۱/۸	۱۷۰/۴
(%)OM	۴/۳	۰/۰۳	۰/۷۷	۰/۶	۰/۶۱	۶۹	۴/۳	۱/۷	۴/۹
(%)Sand	۷۷/۴	۰/۲۷	۲۹/۵	۲۹/۹	۱۶/۱	۵۴/۶	۷۷/۱	۰/۲۹	-۰/۵
(%)Silt	۷۴/۱	۲/۹	۴۳/۷	۴۴/۱	۱۱/۲	۲۵/۶	۷۱/۱	-۰/۳۴	۰/۳
(%)Clay	۵۴/۱	۷/۷	۲۶/۷	۲۶/۵	۹/۱	۳۴/۳	۴۶/۵	۰/۳۶	-۰/۲

کولموگرووف- اسمیرنوف نشان داد که کروم با تبدیل لگاریتمی نرمال می‌شود. تبدیل باکس-کاکس ( $\lambda=0/52$ )، چولگی و کشیدگی داده‌ها را کاهش داده اما در مورد فلز کبالت تبدیل لگاریتمی و باکس-کاکس نتوانست توزیع کاملاً نرمال را ایجاد کند (جدول ۲).

pH خاک با میانگین  $7/7$  و دامنه تغییرات آن از  $6/7$  تا  $8/4$  بوده و کمترین ضریب تغییرات را در بین پارامترهای دیگر داشته که بیانگر وضعیت pH خنثی تا کمی قلیایی خاک منطقه می‌باشد. متغیرهای EC، ماده آلی و غلظت کروم و کبالت نرمال نبودند. سطح معنی‌داری آزمون

جدول ۲- نتایج آزمون معنی‌داری کولموگرووف- اسمیرنوف برای فلزات سنگین

داده‌ها	پارامتر	کبالت	کروم
داده‌های خام	چولگی	۰/۳۴۳	۰/۳۵۲
	کشیدگی	۰/۸۰۸	۰/۳۱۷
	K-Sp	۰/۰۰۶	۰/۰۰۷
تبدیل لگاریتمی	چولگی	-۰/۵۳۱	-۰/۶۲۶
	کشیدگی	۱/۳۳۱	۰/۹۹
	K-Sp	۰/۰۱۹	۰/۰۷
تبدیل باکس-کاکس	چولگی	۰/۰۴۸	-
	کشیدگی	۰/۷۲۶	-
	K-Sp	۰/۰۳۶	-

همچنین همبستگی مثبت معنی‌داری بین فلزات سنگین کروم ( $r=0/27$  و  $p<0/01$ )، کبالت ( $r=0/14$  و  $p<0/05$ ) و نیکل ( $r=0/41$  و  $p<0/01$ ) با درصد سیلت خاک وجود داشت. خواص جذب سطحی در کانی‌های مختلف خاک اصولاً در ارتباط با ذرات رس و سیلت خاک می‌باشد (Kabata & Pendias, 2001). همبستگی منفی و معنی‌دار بین فلزات کروم ( $r=-0/31$  و  $p<0/01$ )، کبالت ( $r=-0/19$  و  $p<0/01$ ) و نیکل ( $r=0/48$  و  $p<0/01$ ) و درصد شن خاک سطحی را می‌توان به نداشتن بار سطحی و سطوح تبادل و عدم توانایی ذرات شن برای جذب و نگهداری عناصر خاک نسبت داد (Alloway et al., 1990). در مطالعه Acosta et al. (2010) نیکل و کروم همبستگی منفی معنی‌داری با درصد شن و همبستگی مثبت با درصد سیلت داشتند.

#### آنالیز زمین آماری

نوع مدل‌های برازش داده شده به همراه پارامترهای آنها در جدول ۴ آورده شده است و بر اساس مدل‌های مذکور تغییر نماها ترسیم گردید. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود برای کروم و نیکل مدل کروی و کبالت

نتایج آنالیز همبستگی نشان می‌دهد (جدول ۳) عناصر کروم، کبالت و نیکل در سطح معنی‌دار ۹۹٪ با هم همبستگی دارند که نشان‌دهنده منبع مشترک این عناصر می‌باشد. در بسیاری از مطالعات نیز همبستگی معنی‌دار بین این سه فلز حاکی از منشأ مشترک آنها می‌باشد (Facchinelli et al., 2001; De Temmerman et al., 1999; Chen et al., 2003). همچنین همبستگی بالای بین نیکل و کروم به شباهت آنها در انتقال و تجمع این فلزات نیز اشاره دارد (Acosta et al., 2010). ذرات خاک سطحی با توجه به دانه‌بندی آنها، کنترل‌کننده فرایند جذب فلزات سنگین هستند و همبستگی بین این فلزات و کوچک‌ترین اجزاء خاک (سیلت و رس) را توصیف می‌کنند (Chen et al., 1999). درصد رس خاک ارتباط مثبت و معنی‌داری با کبالت ( $r=0/15$  و  $p<0/05$ )، کروم ( $r=0/19$  و  $p<0/01$ ) و نیکل ( $r=0/36$  و  $p<0/01$ ) دارد و نشان‌دهنده تأثیر ذرات رس خاک بر جذب فلزات سنگین می‌باشد. مقدار رس در خاک از عوامل مهم کنترل‌کننده توزیع و غلظت عناصر سنگین می‌باشد (Chen et al., 1999).

استفاده شد و پارامترهای میانگین مطلق خطا (MAE) و خطای مجذور میانگین (RMSE) محاسبه شدند (جدول ۵).

با مدل نمایی برازش داده شده است. جهت کنترل اعتبار تغییرنماهای ترسیم شده و تهیه نقشه‌های توزیع با استفاده از روش کریجینگ، از کنترل اعتبار متقاطع

جدول ۳- ضرائب همبستگی پیرسون بین فلزات سنگین و پارامترهای فیزیکی و شیمیایی خاک

	Co	Cr	Ni	EC	OM	pH	Clay	Sand	Silt
Co	۱								
Cr	۰/۸۴ <sup>P**</sup>	۱							
Ni	۰/۷۵ <sup>S***</sup>	۰/۸۸ <sup>S***</sup>	۱						
EC	-۰/۰۷ <sup>P</sup>	۰/۰۶ <sup>P</sup>	-۰/۱۹ <sup>S**</sup>	۱					
OM	-۰/۰۱ <sup>P</sup>	۰/۰۱۹ <sup>P</sup>	۰/۰۳ <sup>S</sup>	۰/۰۸ <sup>P</sup>	۱				
pH	-۰/۰۷ <sup>S</sup>	-۰/۰۴ <sup>S</sup>	-۰/۰۳ <sup>P</sup>	-۰/۰۸ <sup>S</sup>	-۰/۰۹ <sup>S</sup>	۱			
clay	۰/۱۵ <sup>S*</sup>	۰/۱۹ <sup>P**</sup>	۰/۳۶ <sup>P**</sup>	-۰/۰۶ <sup>S</sup>	۰/۱۶ <sup>S**</sup>	۰/۱۱ <sup>P</sup>	۱		
Sand	-۰/۱۹ <sup>S**</sup>	-۰/۳۱ <sup>S**</sup>	-۰/۴۸ <sup>P**</sup>	-۰/۰۸ <sup>S</sup>	-۰/۲۵ <sup>S**</sup>	-۰/۰۲ <sup>P</sup>	-۰/۷۴ <sup>P**</sup>	۱	
Silt	۰/۱۴ <sup>S*</sup>	۰/۲۷ <sup>S**</sup>	۰/۴۱ <sup>P**</sup>	۰/۰۳ <sup>S</sup>	۰/۲۴ <sup>S**</sup>	-۰/۰۷ <sup>P</sup>	۰/۲۵ <sup>P**</sup>	-۰/۸۳ <sup>P**</sup>	۱

p ضریب همبستگی پیرسون  
s ضریب همبستگی اسپیرمن

\*\* در سطح ۱٪ معنی دار است.  
\* در سطح ۵٪ معنی دار است.

عوامل خارجی (عملیات مدیریت خاک) نسبت داده می‌شود (Yang et al., 2009). نتایج جدول ۴ نشان می‌دهد با توجه به نسبت  $(C_0/C+C_0)$  برای فلزات سنگین، همبستگی مکانی متوسط می‌باشد.

لازم به ذکر است شرط استفاده از روش‌های کریجینگ خطی (معمولی و ساده) نرمال بودن توزیع داده‌هاست و در شرایطی که توزیع داده‌ها پیچیده باشد و برازش آنها توسط توزیع‌های معمول آماری دشوار باشد، کریجینگ گسسته مورد استفاده قرار می‌گیرد (Mohamadi, 2006). در این مطالعه جهت بررسی آنالیز همبستگی مکانی کبالت از کریجینگ گسسته استفاده شد. با توجه به نتایج جدول ۴ و با در نظر گرفتن حداقل مقادیر بدست آمده در پارامترهای خطا، مدل نمایی برای کبالت انتخاب گردید. (Movahedirad 2007) در مطالعاتی که بر روی فلزات سنگین استان قم انجام داد، مدل کروی را برای نیکل انتخاب کرد.

جدول ۴- تغییرنماها به همراه پارامترهای آن برای

متغیرهای مورد مطالعه

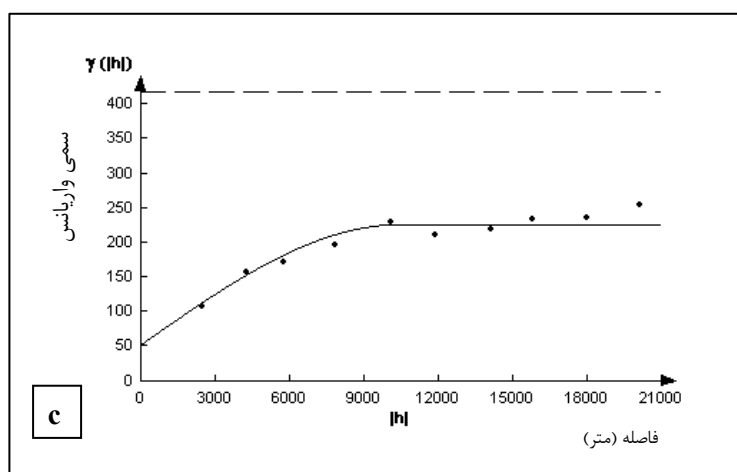
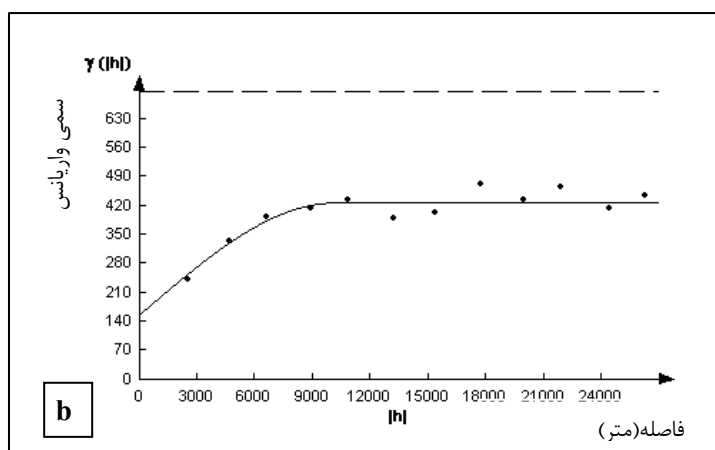
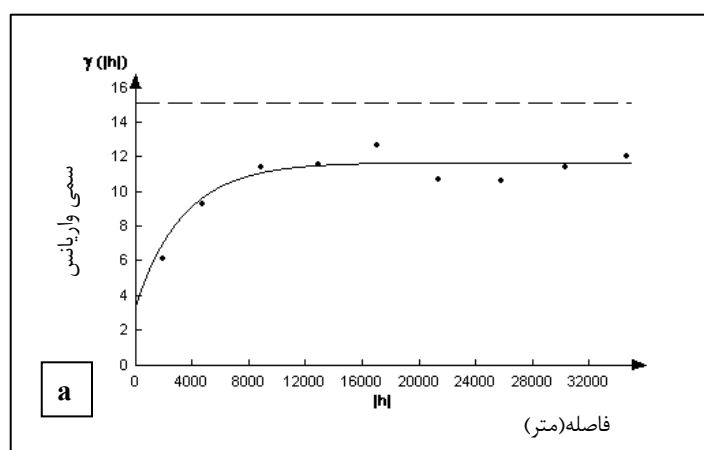
پارامتر	مدل	اثر قطعه‌ای $(C_0)$	حد آستانه $(C+C_0)$	$C_0/C+C_0$
کروم	کروی	۱۵۷	۲۷۱	۰/۵۷
نیکل	کروی	۵۲/۸	۱۷۴	۰/۳۰
کبالت	نمایی	۳/۴	۸/۳	۰/۴۰

جدول ۵- آنالیز همبستگی مکانی روش‌های مختلف کریجینگ

برای تهیه نقشه‌های توزیع فلزات سنگین خاک

فلزات سنگین	کریجینگ	میانگین مطلق خطا	خطای مجذور میانگین
کروم	معمولی	۱۶/۴	۲۱/۰۶
نیکل	معمولی	۱۲/۵	۱۶/۰۲
کبالت	گسسته	۲/۶	۳/۲۶

نسبت همبستگی  $(C_0/C+C_0)$  می‌تواند به عنوان معیاری برای طبقه‌بندی وابستگی مکانی خصوصیات خاک باشد. در صورتیکه این نسبت کمتر از ۰/۲۵ باشد متغیر وابستگی مکانی قوی و بین ۰/۲۵ تا ۰/۷۵ وابستگی متوسط و بیشتر از ۰/۷۵ باشد، همبستگی ضعیف را نشان می‌دهد. معمولاً همبستگی مکانی قوی خصوصیات خاک به عوامل درونی (عوامل تشکیل خاک) و همبستگی ضعیف به

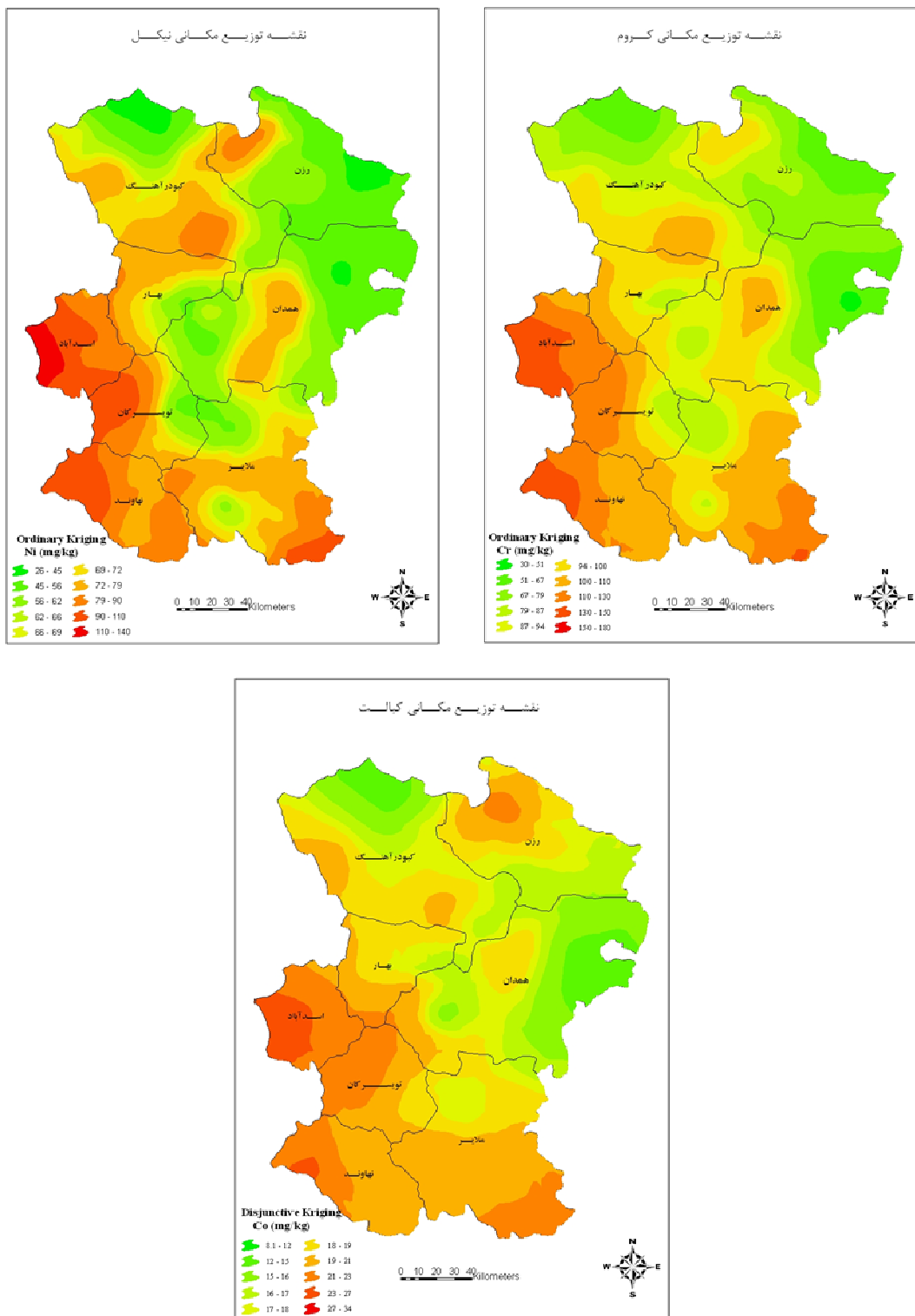


شکل ۳- نیم تغییرنماهای تجربی و مدل‌های برازش شده به آنها (a کروم، b کبالت و c نیکل)

استان همدان می‌باشد. بیشترین غلظت کروم خاک سطحی با ۱۸۰-۱۳۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم به صورت دو لکه در محدوده شهرستان‌های اسدآباد و نهاوند مشاهده می‌شود. بالاترین غلظت کبالت در محدوده شهرستان اسدآباد با دامنه غلظت ۲۳-۳۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم

توزیع مکانی غلظت فلزات سنگین در خاک الگوی توزیع مکانی کروم، کبالت و نیکل در خاک سطحی با روش کریجینگ درونیابی شدند. نقشه‌های توزیع غلظت کروم، کبالت و نیکل در شکل ۴ آورده شده است. حداکثر غلظت عناصر به صورت لکه‌هایی در غرب و جنوب غرب





شکل ۴- نقشه توزیع غلظت کروم، کبالت و نیکل در استان همدان

سه فلز کمترین غلظت را در بخش‌های شمال و شمال غرب منطقه مورد مطالعه دادند. Lado *et al.* (2008) فاکتورهای زمین‌شناسی و کاربری

به دست آمده و بیشترین غلظت نیکل خاک سطحی در دامنه ۱۴۰-۱۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم به صورت لکه‌هایی در بخش غربی شهرستان اسدآباد مشاهده می‌شود. هر

(2001) *al.* و همچنین (2006) *Mico et al.* به این نتیجه رسیدند که غلظت عنصر کبالت در خاک توسط سنگ بستر کنترل می‌شود.

محتوای فلزات سنگین در خاک‌ها علاوه بر عوامل طبیعی و مواد مادری تحت تأثیر عوامل انسانی مانند کاربری اراضی و استفاده از کودها و آفت کش‌ها نیز قرار می‌گیرند (Yang *et al.*, 2009). بنابراین در این مطالعه با روی هم‌گذاری نقشه کاربری اراضی (شکل ۲) با نقشه توزیع غلظت عناصر (شکل ۴)، اراضی دارای غلظت‌های بالای این عناصر اغلب با کاربری کشاورزی و مرتع مطابقت داشتند. مطالعات انجام شده برای تعیین دامنه غلظت عناصر سنگین در کودهای پرمصرف نشان می‌دهد عناصر کروم، کبالت و نیکل در کودهای فسفاته غلظت بیشتری نسبت به دیگر کودها دارند (Kabata and Pendias, 2001).

اراضی را از عوامل مهم و تأثیرگذار بر غلظت فلزات سنگین در خاک مطرح کردند. با توجه به جدول ۶ عناصر کروم، کبالت و نیکل به طور طبیعی بیشترین غلظت را در سنگ‌های آذرین بازی دارند. به این ترتیب با روی هم‌گذاری نقشه زمین‌شناسی (شکل ۲) با نقشه‌های توزیع مکانی غلظت عناصر مورد مطالعه (شکل ۴) مشخص شد که بیشترین توزیع غلظت این عناصر در استان همدان با سنگ بستر آذرین و دگرگونی، در قسمت‌هایی از شهرستانهای اسدآباد و نهاوند مطابقت دارد. (2006) *Martin et al.* در بررسی غلظت فلزات سنگین در خاک سطحی منطقه Ebro اسپانیا، واحدهای مختلف زمین‌شناسی را به عنوان عامل مهمی در تعیین غلظت کروم و نیکل در خاک سطحی منطقه مطرح کردند. در مطالعات صورت گرفته توسط *Facchinelli et*

جدول ۶- میانگین غلظت عناصر کروم، کبالت و نیکل (mg/kg) در سنگ بسترهای مختلف (De vos *et al.*, 2005)

فلز	اولترامافیک	بازالت	گرانیت	ماسه سنگ	سنگ آهک	شیل
کروم	۱۶۰۰	۱۷۰	۴-۲۲	۳۵	۱۱	۹۰
کبالت	۱۵۰	۴۸	۱-۷	۰/۳	۰/۱	۱۹
نیکل	-	۱۳۰	۴/۵-۱۵	۲۰	<۵	۹۰

بدست آوردند. بعد از فلز روی، بیشترین غلظت در کودهای فسفاته را عناصر کروم و نیکل داشتند.

#### نتیجه‌گیری

باتوجه به نقشه‌های توزیع غلظت عناصر در خاک سطحی و انجام این تحقیق در مقیاس مورد مطالعه استان همدان، عامل زمین‌شناسی و کاربری اراضی را می‌توان به عنوان دو فاکتور اصلی در تعیین غلظت عناصر کروم، کبالت و نیکل دانست. بررسی غلظت کل عناصر کروم، کبالت و نیکل در خاک سطحی استان همدان نشان داد که غلظت این سه عنصر در خاک سطحی بالاتر از مقادیر جهانی آن قرار دارد. با روی هم‌گذاری نقشه زمین‌شناسی با نقشه‌های توزیع مکانی غلظت عناصر مورد مطالعه، مشخص شد که بیشترین توزیع غلظت این عناصر در استان همدان با سنگ بستر آذرین و دگرگونی در قسمت‌هایی از شهرستان‌های اسدآباد و نهاوند مطابقت دارد.

فعالیت‌های انسانی از جمله عملیات کشاورزی می‌تواند به شدت غلظت عناصر در خاک‌ها را تحت تأثیر قرار دهد. احتمالاً استفاده از کودها و مواد شیمیایی غلظت این عناصر را در مقیاس محلی و به ویژه در شهرستان اسدآباد افزایش داده است. نتایج بررسی‌های صورت گرفته بر روی میزان مصرف سالیانه انواع کودها در خاک‌های کشاورزی شهرستان‌های استان همدان نشان می‌دهد شهرستان اسدآباد بیشترین میزان مصرف کودهای شیمیایی (بر حسب کیلوگرم در هکتار در سال) را در بین شهرستان‌های دیگر داشته است (Anonymous, 2009). بنابراین به نظر می‌رسد فعالیت‌های کشاورزی از دیگر عوامل افزایش غلظت این عناصر در بخش غربی منطقه مورد مطالعه باشد. (2008) *Nziguheba and Smolders* در مطالعه‌ای با بررسی ۱۹۶ نمونه کود فسفاته در ۱۲ کشور اروپایی میزان فلزات سنگین در کودهای فسفاته را

## سپاسگزاری

برای مساعدت و همکاری در انجام این پروژه تشکر و  
قدردانی می‌شود.

از دفتر آلودگی آب و خاک سازمان حفاظت محیط زیست

## References

- Acosta, J., Faz, A., Martinez-Martinez, S., 2010. Identification of heavy metal sources by multivariable analysis in a typical mediterranean city (SE Spain). *Environmental Monitoring Assessment*, 169(1), 519-530.
- Alloway, B.J., 1990. Heavy Metal in Soils, Blackie and Son, Ltd. Glasgow and London. 339 Pages
- Anonymous, 2007. The study of landfill site selection for special waste in Hamedan Province, *the Reports of Climatology, Hydrology, Geology, Pedology, Geology, Tectonic- Seismicity combined with GIS*, Research Department, Shahid Beheshti University. (In Persian)
- Anonymous, 2009. Project Atlas of soil contaminants in Hamadan Province, Faculty of Natural Resources, Isfahan University of Technology. (In Persian)
- Cao, H.F., Change, A.C., Page, A.L., 1984. "Heavy Metal Contents of Sludge-Treated Soils as Determined by Three Extraction Procedures". *Environmental Quality*, 13(4), 632-634.
- Cattle, J.A., McBratney, A., Minasny, B., 2002. Kriging method evaluation for assessing the spatial distribution of urban soil lead contamination. *Environmental Quality*, 31, 1576-1588.
- Chen, M., Ma, L.Q., Harris, W.G., 1999. Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. *Environmental Quality*, 28(4), 1173-1181.
- De Temmerman, L., Vanongeval, L., Boon, W., Hoenig, M., Geypens, M., 2003. Heavy Metal Content of Arable Soils in Northern Belgium. *Water, Air, & Soil Pollution*, 148(1), 61-76.
- De vos, W., Batista, M.J., Demetriades, A., Duris, M.J., Lexa, J., Lis, J., Sina, K.O., Connor, P.J., Metallogenic Mineral Provinces and World Class Ore Deposits in Europe, In: *Geochemical Atlas of Europe*. Part 1 Background Information, Methodology and Maps, by Salminen, R., 2005. Geological Survey of Finland. [Online] Availability.
- Facchinelli, A., Sacchi, E., Mallen, L., 2001. Multivariate statistical and GIS –based approach to identify heavy metal sources in soils, *Journal of Environmental Pollution*, 114, 313-324.
- Gallego, J.L.R., Ordóñez, A., Loredó, J., 2002. Investigation of trace element sources from an industrialized area (Aviles, northern Spain) using multivariate statistical methods, *Journal of Environment International*, 27, 589–596.
- Goovaerts, P., 1997. Geostatistics for Natural Resources Evaluation. Oxford Univ. Press, New York, 512 pp.
- Journel, A.G., 1986. Geostatistics: models and tools for the earth sciences, *Journal of Mathematical Geology*, 18, 119–140.
- Kabata Pendias, A., Pendias, H., 2001. Trace Elements in Soil and Plants, 3rd Ed. Boca Raton London, New York Washington, D. C, 400pp
- Khosravi, D.A., 2008. Spatial distribution of heavy metals in agriculture, urban and industrial soils in Isfahan Province. M.Sc. thesis Natural Resources, Faculty of Natural Resources, Isfahan University of Technology, 89 pp.
- Klute, A., 1986. Methods of soil analysis, part I, physical and mineralogical methods, 2nd Ed, Soil Science Society of America INC., Wisconsin, USA, 1170 pp.
- Koutev, V., Julien, P., 2001. Spatial variability of total and bioavailable Zn in the Canton of Fribourg Switzerland. Swiss Federal Institute of Technology, PP: 189-190.
- Krishna, A.K., Goil, P.K., 2005. Heavy metal distribution and contamination in soils of Thane-Belapur industrial development area, Mumbai, Western India, *Journal of Environmental Geology*, 47, 1054-1061
- Lado, L. R., Hengl, T., Reuter, H. I., 2008. Heavy metals in European soils: A geostatistical analysis of the FOREGS Geochemical database. *Geoderma*, 148(2), 189-199.
- Madani, H., 1994. Basic of Geostatistic, University of Amirkabir, Tehran (In Persian), 659 pp.
- Martin, J.A., Arias, M.L., Grau, C.J.M., 2006. Heavy metals contents in agricultural top soils in the Ebro basin (Spain). Application of the multivariate geostatistical methods to study spatial variations.

- Environmental Pollution*, 144(3), 1001-1012.
- Mico, C., Recatala, L., Peris, M., Sanchez, J., 2006. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of European Mediterranean area by multivariate analysis, *Journal of Chemosphere*, 65, 863-872.
  - Mor, F., Rastmanesh, F., 2008. Environmental geochemistry of potentially toxic metals, Publication of environmental protection department, 244 pp.
  - Mohamadi, G., 2006. Spatial statistic (Geostatistic), Pelk publication, 240 pp.
  - Movahedirad, Z., 2007. Spatial variation Lead, Nickel and Cadmium in some of soils, Qom Province. M.Sc. thesis Soil Science, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, 173 pp.
  - Nziguheba, G., Smolders, E., 2008. Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries. *Science of the Total Environment*, 390(1), 53-57.
  - Romic, M., Hengl, T., Romic, D., Husnjak, S., 2007. Representing soil pollution by heavy metals using continuous limitation scores, *Computation Geoscience*, 33(10), 1316-1326.
  - Shirani, M., 2007. Spatial variability of Lead, Cadmium and Nickel in some of agriculture, urban and industrial soils around roadway Mashhad-Chenaran, M.Sc. thesis Soil Science, Faculty of Agriculture, Ferdosi University of Mashhad, 92 pp.
  - Weaver, R.W., Angle J.S., Bottomley, P.S., 1994. Methods of soil analysis, microbiological and biochemical properties, part II, Soil Science of America INC, Wisconsin, USA, 1097 pp
  - Werrick, W., Myers, D.E., Neilson, D.R., 1989. Geostatistical methods applied to soil science, Method of soil analysis, part 1, physical and mineralogical methods, *Journal of Argonomy Monograph*, 9(2), 53-81.
  - Yang, P., Mao, R., Shaom, H., Gao, Y., 2009. An investigation on the distribution of eight hazardous heavy metals in the suburban farmland of china, *Journal of Hazardous Material*, 167, 1246-1251.

## Spatial Distribution of Chromium, Cobalt and Nickel in the Surface Soils of Hamadan Province

S. Barati<sup>1\*</sup>, N. Mirghaffari<sup>1</sup>, A. Soffianian<sup>1</sup> and L. Khodakarami<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Natural Resources, Isfahan University of Technology, Iran

(Received: 25-06-2011 – Accepted: 10-07-2012)

### Abstract

Heavy metals are very important from environmental consideration due to their toxicity and accumulative properties. The aim of this study is the evaluation of spatial distribution of Cr, Co and Ni in the surface soils of Hamadan province. For this purpose, the surface soil samples (0-20 cm) were collected using systematic random sampling method and the concentration of heavy metals and some of the soil parameters such as pH, EC, the percentage of organic matter, sand, clay and silt were analyzed. For interpolation and mapping the spatial distribution of heavy metals, the accuracy of Kriging methods and their models were compared by the Mean Absolute Error (MAE) values and Mean Bias Error (MBE), and the method with the lowest error was selected. Maps of chromium and nickel distribution were prepared by ordinary Kriging with a spherical model, and that of cobalt by disjunctive Kriging with exponential model. The western regions of Hamadan province had the highest concentration of chromium, cobalt and nickel. According to obtained maps, the regions with the highest concentrations of heavy metals corresponded to the igneous and metamorphic bedrocks. It seems that the geology is the main factor influencing the concentration of heavy metals in the soil.

**Keywords:** Heavy metals, Geostatistic, Spatial distribution, Soil pollution, Hamadan province