



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه پیام نور

عنوان طرح پژوهشی

کاربرد روش PCA به منظور شناسایی منابع فلزات  
سنگین در خاک های اطراف معدن سرب- روی در  
استان اصفهان، ایران

مجری

دکتر رضا مهاجر

تاریخ

شهریور ۱۳۹۶

صلى الله عليه وسلم

عنوان طرح

کاربرد روش PCA به منظور شناسایی منابع فلزات  
سنگین در خاک های اطراف معدن سرب- روی در  
استان اصفهان، ایران

این طرح با حمایت مالی دانشگاه پیام نور انجام  
گرفته است که بدین وسیله تشکر و قدردانی به عمل  
می آید

## چکیده

در ایران نیز با توجه به غنای معدنی و توسعه معادن، بررسی مسائل زیست محیطی آن ها ضروری است. از این میان، معادن سولفیدی در مرحله استخراج به دلیل افزایش تمرکز عناصر سنگین مهم هستند. شناخت منشاء، مقدار و الگوی تغییرات مکانی و زمانی فلزات سنگین ضروری است. تحلیل‌های چند متغیره مانند تجزیه مولفه های اصلی (PCA) و تحلیل خوشه ای (CA) به تفسیر داده های زیست محیطی و جداسازی منابع ورود انسانی و طبیعی به طور گستردهای کمک می-کنند. هدف از اجرای این پژوهش استفاده از تحلیل خوشه ای و تجزیه به مولفه های اصلی به منظور بررسی منابع احتمالی کنترل کننده عناصر سنگین در خاکهای سطحی کشاورزی معدن مورد نظر است. به همین منظور ۳۲ نمونه خاک مرکب سطحی از منطقه مورد نظر جمع آوری و جهت اندازه گیری غلظت کل فلزات سنگین سرب، کادمیوم، روی، نیکل و مس به آزمایشگاه منتقل شدند. نتایج نشان داد که غلظت کادمیوم، سرب، روی و مس در نمونه های خاک به ترتیب ۱۰۰، ۶۸/۸، ۱۸/۸ و ۳/۱ درصد بیشتر از مقدار زمینه آن در منطقه است. همچنین نتایج تحلیل چند متغیره نشان داد که امکان بررسی منشاهای احتمالی و اصلی توزیع فلزات سنگین در خاکهای مورد مطالعه و به طور کلی محیط زیست وجود دارد. همچنین به طور کلی فلزات سنگین در خاک ها دارای سه حالت مختلف بودند. به نحوی که عناصر سرب، روی و مس دارای منشا انسانی و حاصل فعالیت معدن کاری در منطقه بودند. نیکل دارای منشا زمین شناختی و طبیعی بوده و کادمیوم به احتمال زیاد دارای منشا انسانی حاصل از فعالیتهای کشاورزی و کوددهی در اراضی مورد مطالعه می باشد. نتایج این تحقیق می تواند جهت برنامه ریزی کشت گیاهان دخیره کننده فلزات سنگین و گیاه پالایی در منطقه مورد نظر در آینده مفید واقع شود.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول.....
۱	کلیات پژوهش.....
۶	اهداف طرح.....
۷	فصل دوم.....
۷	پیشینه تحقیق.....
۱۰	فصل سوم.....
۱۰	روش پژوهش.....
۱۰	۱-۳- منطقه مورد مطالعه.....
۱۱	۲-۳- نمونه برداری خاک.....
۱۲	۳-۳- تجزیه‌های آزمایشگاهی خاک.....
۱۲	۴-۳- تجزیه و تحلیل‌های آماری.....
۱۳	۱-۴-۳- روشهای آماری تک متغیره.....
۱۴	۲-۴-۳- روشهای آماری چند متغیره.....
۱۵	۵-۳- روش تحلیل مؤلفه های اصلی.....
۱۷	۶-۳- روش آنالیز خوشه ای.....
۱۹	فصل چهارم.....
۱۹	نتایج.....
۱۹	۱-۴- توصیف آماری متغیرها.....
۲۰	۲-۴- همبستگی میان فلزات سنگین.....
۲۱	۳-۴- تجزیه مولفه های اصلی.....
۲۵	نتیجه گیری.....
۲۶	پیشنهادات.....
۲۷	منابع.....

## فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۵	جدول ۱: غلظت عناصر فلزی (میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک) در خاک‌های کشاورزی و محصولات غذایی
۱۹	جدول ۲: خصوصیات آماری فلزات سنگین در منطقه مطالعاتی (بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک خشک)
۲۱	جدول ۳: ضرایب همبستگی پیرسون بین فلزات سنگین

## فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۱۱	شکل ۱: موقعیت منطقه مورد مطالعه
۲۲	شکل ۲: نمودار سه بعدی بار چرخش یافته سه مولفه اصلی
۲۴	شکل ۳: دندوگرام حاصل از تحلیل خوشه ای فلزات سنگین در منطقه مورد مطالعه



## فصل اول

### کلیات پژوهش

گسترش روز افزون صنایع، توسعه شهرها، افزایش جمعیت و دخالت بی رویه بشر در طبیعت منجر به تخریب محیط زیست گردیده است (پوی، ۱۳۷۶). تخریب و آلودگی محیط زیست، ثمره ی جوامع صنعتی و یکی از ره آوردهای صنعتی شدن اجتماعات بشری است. به طور کلی هر نوع تغییر در ویژگی های اجزای تشکی دهنده محیط به طوری که عملکرد طبیعی و تعادل زیستی آنها مختل گردد و به طور مستقیم یا غیرمستقیم منافع و حیات موجودات زنده را به مخاطره اندازد، آلودگی محیط زیست گفته می شود (دبیری، ۱۳۷۵). تأمین امنیت غذایی جمعیت در حال رشد جهان با توجه به محدود بودن منابع زمین و به نحوی که کمترین تأثیر را بر محیط زیست آن بگذارد، یکی از مباحث بسیار مهم بشمار می رود

خاک به همراه آب و هوا اجزاء عمده محیط زیست تلقی می شوند. خاک علاوه بر اینکه پایگاه موجودات خشک زی به ویژه تجمع انسانی است، محیط منحصر بفردی برای زندگی انواع موجودات، مخصوصاً گیاهان به شمار می آید (راستین، ۱۳۷۹). فعالیت های روز افزون انسان بر روی کره زمین سبب شده است که کارکرد بخش خاک که خود جزئی از پوسته زمین است در مواردی دچار اختلال شود (بروگنورت، ۱۳۷۱). به طور کلی آلاینده های خاک را می توان به ۲ گروه تقسیم کرد. گروه اول شامل سموم متفاوت است که بیشتر جهت مصارف کشاورزی مورد استفاده قرار می گیرد. دومین و مهم ترین گروه آلاینده های صنعتی هستند که شامل فلزات سنگین نظیر سرب، کادمیوم، نیکل و روی می باشند. بعضاً وجود چند میلی گرم بر کیلوگرم از این عناصر، سلامت خاک و نهایتاً انسان و موجودات را به مخاطره می اندازد (بیگار و نیلسن، ۱۹۷۶). مهم ترین آلاینده های خاک شامل فلزات سنگین، بارش اسیدی و مواد آلی می باشند، از این بین، فلزات سنگین در سالیان اخیر به دلیل خصوصیات آلاینده گی شان در خاک شدیداً مورد توجه قرار گرفته اند. آلودگی خاک به عناصر سنگین به عنوان یکی از مشکلات زیست محیطی فراوری بشر، در چند دهه گذشته مورد توجه محققین زیادی قرار گرفته است. فرآیندهای هوازدگی مواد

مادری و خاکسازی و فعالیتهای انسان بر روی کره زمین، شامل کاربرد کودهای شیمیایی، لجن فاضلاب، سوخت های فسیلی و از طرفی فرو نشست های اتمسفری، باعث شده تا غلظت فلزات سنگین در خاک به طور روز افزون افزایش یابد و در نهایت کارکرد خاک در مواردی دچار اختلال شود (سبز قبایی، ۱۳۷۵).

علاوه بر فرآیندهای طبیعی، خاک ها می توانند به وسیله عناصری که از منابع انسانی در محیط زیست آزاد میشود، آلوده شوند. این عناصر میتوانند در گیاهان و حیوانات تجمع یابند و سرانجام از طریق زنجیره غذایی به انسان منتقل شوند. بلعیدن، تنفس و تماس پوستی از مهمترین مسیریهای است که انسان در معرض عناصر سنگین قرار میگیرد به طور کلی منشا فلزات سنگین خاک شامل منابع طبیعی (هوازگی مواد مادری) و ورودی های انسانی (صنایع فلزی و معدنی، آگروز وسایل نقلیه، عملیات کشاورزی و غیره) می باشد. بنابراین برای نیل به توسعه پایدار خصوصاً در بخش کشاورزی جمع آوری اطلاعات پایه زیست محیطی برای منابع حیاتی از جمله خاک ضروری است. افزایش فعالیت های صنعتی توأم با تولید آلاینده ها از جمله فلزات سنگین یکی از مشکلات جدی و در حال گسترش پیش روی جوامع امروزی است. ورود و تجمع فلزات سنگین در اراضی کشاورزی به طور عمده ناشی از نهشته های اتمسفری حاصل از فعالیت های صنعتی، کودهای شیمیایی، کودهای حیوانی، لجن فاضلاب، کمپوست و آفت کش هاست. در مقیاس جهانی نهشته های اتمسفری از اهمیت بیشتری برخوردارند در حالی که در مقیاس مزرعه، فعالیت های کشاورزی تأثیر بیشتری دارند. پروسه آلوده شدن خاک های کشاورزی یک امر تدریجی است که با سرعت کم ولی در مقیاس بزرگ اتفاق می افتد.

عناصری که از خاک وارد زنجیره غذایی (گیاهان و حیوانات) می شوند، حتی می توانند وارد چرخه غذایی محیط های آبی شده و منجر به آلوده شدن آن ها گردند. برخی از ترکیبات آلاینده پس از آنکه به آب های سطحی یا زیرزمینی راه یافتند در استفاده مجدد از آب، همراه آب یا آب شرب وارد بدن انسان یا دام می گردند. گرد و غبار حاصل از توفان ها نیز به هنگام تنفس مقادیر قابل توجهی از عناصر آلاینده را وارد دستگاه تنفسی انسان و دام می کند بر اساس توزیع مکانی، منابع آلاینده ها را می توان به دو دسته شامل آلودگی با منبع مشخص (نقطه ای) و آلودگی با منبع نامشخص (غیر نقطه ای) تقسیم بندی نمود. آلاینده های نقطه ای معمولاً در یک محل متمرکزند، مانند محل تخلیه فضولات صنعتی و یا دودکش یک کارخانه. منابع آلاینده غیر نقطه ای به آلاینده هایی اطلاق می شود که در سطح وسیعی گسترده شده اند. از جمله آلاینده های غیر نقطه ای می توان به کودهای شیمیایی، آفت کش ها، فلزات سنگین و شوری اشاره کرد. رواناب سطحی یک چمن زار که در آن از علف کش و یا هر آفت کش دیگری استفاده شده است، نیز از این دسته آلودگی ها محسوب می شود.

عناصر فلزی نسبتاً زیادی با غلظت‌های مختلف در خاک یافت می‌شوند. جدول ۲-۱ غلظت مجاز عناصر فلزی را در خاک‌های کشاورزی و محصولات غذایی نشان می‌دهد (آلووی، ۲۰۰۵). مناطقی که از نظر غلظت فلزات سنگین با توجه به استانداردهای موجود آلوده باشند، برای سلامتی انسان خطرآفرین محسوب می‌شوند. انسان، حیوانات و گیاهان ممکن است مستقیماً تحت تاثیر این آلودگی قرار بگیرند. به علاوه انسان ممکن است به طور غیر مستقیم از طریق حیوانات و گیاهانی که در ارتباط با محیط آلوده بوده‌اند، از این آلودگی متاثر گردد (کوت، ۱۹۹۶). این عناصر بر خلاف بیشتر آلاینده‌های آلی توسط موجودات زنده، تجزیه نشده و اکثراً ترکیبات پایداری را در طبیعت تشکیل می‌دهند (سبز قبایی، ۱۳۷۵) و به شدت جذب بافت‌های زنده می‌شوند و خروج آن‌ها از بافت به سختی صورت می‌گیرد (برملی و وایت، ۱۹۹۱). در بین عناصر و فلزات سنگین برخی از آن‌ها، همچون روی، مس، کبالت و سلنیوم در مقادیر مناسب برای بیشتر سیستم‌های بیولوژیکی از جمله انسان ضروری هستند در حالی که برخی دیگر از فلزات سنگین از جمله کادمیم، جیوه، سرب و آرسنیک برای گیاهان، حیوانات و انسان بسیار سمی می‌باشند (نیلسن، ۱۹۹۷). اختلالات تغذیه‌ای و بیماری سرطان در اندام‌های مختلف از جمله اثرات سوء فلزات سنگین بر انسان می‌باشند (آژانس ثبت مواد سمی و بیماری‌ها، ۱۹۹۹ و ۲۰۰۰). همچنین گزارش شده است که چنانچه مقادیر زیادی از فلزات سنگین وارد بدن مادران باردار شود، تولد نوزادان نارس و عقب ماندگی ذهنی شدید نوزادان افزایش چشمگیری خواهد داشت (ماهافی و همکاران، ۱۹۸۱ و زاگروودزکی و همکاران، ۲۰۰۳).

یکی از فلزات سنگین خطرناک برای انسانها و حیوانات سرب می‌باشد. توزیع سرب در خاک‌های معدنی یک همبستگی مثبت با اجزاء ریز خاک دارد به گونه‌ای که در مطالعه‌ای در لهستان مقدار سرب با افزایش اجزاء ریز خاک افزایش یافت (کاباتا پندیاس و پندیاس، ۱۹۹۹). سرب همچنین می‌تواند همراه ذرات آهک و فسفات‌ها در pH بزرگتر از ۶ تجمع یابد (چارادون و همکاران، ۲۰۰۸). به طور کلی سرب بدلیل جذب با مواد آلی در سطح خاک تجمع می‌یابد. مطالعه انجام گرفته توسط سیپوس و همکاران (۲۰۰۵) نشان داد که ماده آلی خاک نقش قاطعی در جذب سرب دارد اما تثبیت آن توسط ذرات رس بسیار قویتر می‌باشد. جابجایی سرب در خاک بسیار آهسته می‌باشد اما برخی ویژگی‌های خاک از جمله کاهش اسیدیته خاک و تشکیل کمپلکس سرب با ماده آلی می‌تواند حلالیت آنرا افزایش دهد.

زمینه وجود سرب در خاک بخاطر این عنصر در سنگ بستر و مواد مادری خاک‌ها می‌باشد. هر چند که این عنصر از منابع آلوده کننده مختلف هم می‌تواند در خاک به خصوص در افق‌های سطحی تجمع پیدا کند. برآورد مقدار سطح سرب خاک که خطرناک برای گیاهان باشد آسان نبوده چرا که برآورد آنکه چه مقدار سرب خاک قابل دسترس برای گیاه می‌باشد نیز آسان نمی‌باشد. دیویس (۲۰۰۸) حد بالایی سرب را برای خاک‌های غیرآلوده ۷۰

میلی گرم بر کیلوگرم تعیین کرد. شسبیه همین مقدار (۶۰ میلی گرم بر کیلوگرم) در چین برای خاک باغ های چای مشخص شد (جین و همکاران، ۲۰۰۵)

از نتایج گزارش شده توسط نوریش (۱۹۷۵) و ریفالدی و همکاران (۱۹۷۶) می توان به این نتیجه رسید که سرب همبستگی زیادی با ذرات رس خاک، اکسید منگنز، هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم و مواد آلی خاک دارد. بر اساس نتایج جین و همکاران (۲۰۰۵) ماده آلی خاک مهمترین عامل افزایش د ستر سی زیستی سرب در خاک می باشد.

یکی دیگر از فلزات خطرناک برای سلامت بشری کادمیوم می باشد. میانگین جهانی کادمیوم خاک در حدود ۰/۴۱ میلی گرم بر کیلوگرم می باشد. در خاک های غیر آلوده، مقدار کادمیوم بسیار زیاد به بافت خاک بستگی دارد و در خاک های شنی از ۰/۰۱ تا ۰/۳ و در خاک های لومی از ۰/۲ تا ۰/۸ میلی گرم بر کیلوگرم متغیر است. خاک های سطحی کشاورزی در آمریکا کمتر از ۰/۰۱ تا ۲ میلی گرم بر کیلوگرم کادمیوم داشتند و به طور میانگین دارای ۰/۱۷۵ کادمیوم بودند. به طور کلی اکثر خاک های غیر آلوده دارای مقدار کادمیوم کمتر از ۱ میلی گرم بر کیلوگرم خاک می باشند (آلوی، ۱۹۹۵).

بر اساس نتایج تیلور و پرسیوال (۲۰۰۱) ۵۵ تا ۹۰٪ کادمیوم در محلول خاک به صورت کاتیون دو ظرفیتی آزاد وجود دارد که می تواند به راحتی در دسترس گیاهان قرار گیرد. در pH بالای ۷/۵ کادمیوم خاک بر راحتی متحرک نبوده و در نتیجه در خاک های قلیایی ترکیب کربنات کادمیوم و دی فسفات تری کادمیوم تشکیل شده که منجر به کنترل کادمیوم می شوند (کورامی و همکاران، ۲۰۰۸). جذب کادمیوم، روی سطوح سیلیکات های لایه ای با افزایش pH افزایش می یابد. در خاک های اسیدی در دامنه pH ۵/۵ - ۴/۵ کادمیوم بیشترین تحرک را دارد در حالی که در خاک های قلیایی کادمیوم نسبتاً غیر متحرک است (کاباتا پندیاس، ۲۰۱۱).

جدول ۱: غلظت عناصر فلزی (میلی گرم بر کیلوگرم وزن خشک) در خاک‌های کشاورزی و محصولات غذایی (آلووی، ۲۰۰۵)

عناصر	مقدار متعارف در خاک‌های کشاورزی	مقدار میانگین منتخب در خاک‌ها	گستره عناصر در محصولات کشاورزی
آرسنیک	کمتر از ۱ تا ۹۵	۵/۸	۰/۰۰۹-۱/۵
باريوم	۱۹-۲۳۶۸	۵۰۰	۱-۱۹۸
کادمیوم	۰/۰۱-۲/۵	۰/۰۶-۱/۱	۰/۱۳-۰/۲۸
کبالت	۰/۱-۷۰	۷/۹	۸-۱۰۰
کروم	۱/۴-۱۳۰۰	۵۴	۰/۰۱۳-۴/۲
مس	۱-۲۰۵	۱۳-۲۴	۱-۱۰
فلور	۱۰-۱۳۶۰	۳۲۹	۰/۲-۲۸/۳
جیوه	۰/۰۵-۰/۳	۰/۰۳	۰/۰۰۲۶-۰/۰۸۶
مولیبدن	۰/۰۱۳-۱۷	۱/۸	۰/۰۷-۱/۷۵
نیکل	۰/۲-۴۵۰	۲۰	۰/۳-۳/۸
سرب	۳-۱۸۹	۳۲	۰/۰۵-۳/۰
سلنیوم	۰/۰۰۵-۳/۵	۰/۳۳	۰/۰۰۱-۱۸
نقره	۰/۰۳-۰/۹	۰/۰۵	۰/۰۳-۲/۹
وانادیوم	۱۸-۱۱۵	۵۸	۰/۵-۲۸۰
روی	۱۷-۱۲۵	۶۴	۱/۲-۷۳

بنابراین بر ای نیل به توسعه پایدار خصوصاً در بخش کشاورزی جمع آوری اطلاعات پا به زیست محیطی برای منابع حیاتی از جمله خاک ضروری است.

در ایران با توجه به غنای معدنی و توسعه معادن، بررسی مسائل زیست محیطی آن ها ضروری است. از این میان، معادن سولفیدی در مرحله استخراج به دلیل افزایش تمرکز عناصر سنگین مهم هستند. با توجه به اثرات مشترک منشا طبیعی و انسانی، منبع فلزات سنگین در خاک های کشاورزی پیچیده تر می شود. در عین حال، با توجه به ناهمگنی خود خاک، غلظت فلزات سنگین در محیط بطور قابل ملاحظه ای متفاوت می باشد. تحلیل چند متغیره، مانند تحلیل عاملی و تحلیل خوشه ای به طور گسترده ای برای کمک به تفسیر داده های زیست محیطی و تمایز بین منشا طبیعی و انسانی مورد استفاده قرار گرفته است.

شناخت منشاء، مقدار و الگوی تغییرات مکانی و زمانی فلزات سنگین ضروری است. تحلیل‌های چند متغیره مانند تجزیه مولفه‌های اصلی (PCA) و تحلیل خوشه‌ای (CA) به تفسیر داده‌های زیست محیطی و جداسازی منابع ورود انسانی و طبیعی به طور گسترده‌ای کمک می‌کنند. تجزیه‌های آماری چند متغیره می‌تواند برای فهم بهتر تغییرات شاخص‌های کیفیت خاک در نتیجه تغییر کاربری و بیان این که کدام شاخص‌ها حساسیت بیشتری را نشان می‌دهند، مفید بوده و استفاده گردد. یکی از تجزیه‌های مهم که در توصیف تغییرپذیری ویژگی‌های خاک به کار گرفته شده، تجزیه عامل‌های اصلی (PCA) است. تجزیه به عامل‌های اصلی یک روش آماری است که برای کاهش تعداد متغیرهای یک مجموعه داده از طریق پیدا کردن ترکیب خطی متغیرهایی که بیشترین تغییرات را دارند استفاده می‌شود. معدن ایرانکوه در شهرستان اصفهان واقع شده است که برای مدت ۶۰ سال است که فعالیت می‌کند و یکی از بزرگترین معادن سرب و روی در کشور محسوب می‌شود. با توجه به موقعیت خاص جغرافیایی این معدن و نزدیکی آن به شهرستان‌های دارای جمعیت و همچنین نزدیکی به زمین‌های کشاورزی، تعیین عوامل کنترل‌کننده غلظت فلزات سنگین و همچنین تعیین گسترش و شدت این عوامل برای شناسایی نواحی در معرض خطر آلودگی بسیار حائز اهمیت است. لذا در این پژوهش با استفاده از تحلیل خوشه‌ای و تجزیه به مولفه‌های اصلی به بررسی منابع احتمالی کنترل‌کننده عناصر سنگین در خاک‌های سطحی کشاورزی معدن مورد نظر پرداخته شده است.

## اهداف طرح

۲ هدف از انجام این پژوهش مورد نظر است:

- ۱- بررسی فلزات سنگین در اراضی کشاورزی اطراف معدن ایرانکوه
- ۲- شناسایی منابع احتمالی فلزات از طریق روش تجزیه مؤلفه‌های اصلی و تحلیل خوشه‌ای

## فصل دوم

### پیشینه تحقیق

تا کنون در مطالعات متعددی از آمار چند متغیره به منظور بررسی منابع ورود عناصر سنگین در رسوبات، خاکهای مناطق شهری، صنعتی و کشاورزی استفاده شده است. ماتتا و همکاران (۲۰۰۲) منبع ورود برخی از عناصر سنگین را در ایتالیا بررسی کردند. آنها به منظور کاهش تعداد متغیرهای مورد مطالعه از روش تجزیه مؤلفه‌های اصلی و تحلیل خوشه‌ای استفاده نمودند. نتایج نشان داد که سرب، روی، مس و جیوه دارای منشأ طبیعی بوده و در یک گروه قرار می‌گیرند؛ در حالیکه غلظت نیکل، منگنز، کروم، کبالت و کادمیوم در گروه دیگر بوده و به وسیله فعالیت‌های انسانی کنترل می‌شوند.

دانیل و همکاران (۲۰۰۲) طی مطالعه‌ای که در مورد عناصر سنگین در ایتالیا انجام دادند، دریافتند که آلودگی عناصر Zn, Cu, Hg و Pb ناشی از فعالیت‌های انسان می‌باشد ولی آلودگی Cd, Cr, Co, Ni, Mn و V ناشی از مواد مادری موجود در منطقه است و بعد از تهیه نقشه‌های آلودگی منطقه نشان دادند که در مناطق شهرنشین منبع اصلی پراکنش آلودگی، وسایل نقلیه و ترافیک مربوط به آن می‌باشد.

خداکرمی به بررسی غلظت ۱۴ فلز سنگین در کاربری‌های مختلف در بخشی از استان همدان پرداخت، نتایج مطالعه نشان داد که عامل اصلی موثر بر افزایش غلظت عناصر کروم، مس، نیکل و روی در منطقه مورد مطالعه، ساختار زمین شناسی می‌باشد، اما مصرف غیر اصولی کود در زمین‌های کشاورزی به دلیل وجود فلزات سنگین در ساختار شیمیایی کودهای اوره، فسفات و پتاس نیز می‌تواند باعث افزایش غلظت این فلزات در خاک شده باشد (خداکرمی، ۱۳۸۸).

تچکینو و زک (۲۰۰۴) ضمن استفاده از تجزیه‌های عامل‌های اصلی تغییرپذیری مکانی ۱۶ متغیر خاک را مورد بررسی و تحلیل قرار دادند. اواز و کو لین (۱۹۸۸) با استفاده از تجزیه عامل‌های

اصلی و تحلیل خوشه ای نشان دادند که شن کل، شن ریز، رس و کربن آلی به عنوان مهمترین ویژگیهای خاک، بخش اعظمی از تغییرات ویژگی های خاک را در سطح مزرعه توجیه کرده اند. شوکلا و همکاران (۲۰۰۴) جهت بررسی ویژگی های خاک مؤثر بر تولید محصول از روش تجزیه عامل های اصلی استفاده نمودند و مهم ترین عامل مؤثر بر تولید محصول را کربن آلی خاک معرفی کردند.

چائو یانگ و همکاران (۲۰۰۹) تغییرات مکانی فلزات سنگین ناشی از فعالیت های تصفیه معدن را در منطقه ای در چین بررسی کردند. نتایج زمین آماری آنها پس از تبدیل لگاریتمی داده ها نشان داد که منبع و فرآیندهای پخش دو عنصر سرب و آرسنیک مشابه و از آئروسول ها و مواد ذره ای انتقال یافته به وسیله ی هوا از دودکش های تصفیه خانه می باشد. در مطالعه ی آنها دودکش های تصفیه، منبع اصلی توزیع کادمیوم در منطقه بود و الگوی توزیع کادمیوم، سرب و آرسنیک مشابه هم بود.

لو و همکاران (۲۰۱۲) به بررسی توزیع مکانی و منابع احتمالی عناصر سنگین در خاک های کشاورزی حومه ی بیجینگ چین با استفاده از زمین آمار و آمار چند متغیره پرداختند. آنها ۴۱۲ نمونه سطحی را با فاصله ی یک کیلومتر مربع جمع آوری کردند و غلظت عناصری مانند آرسنیک، کادمیوم، مس، جیوه و سرب و روی را اندازه گیری کردند. غلظت این عناصر به ترتیب ۷/۸۵، ۰/۱۳۶، ۲۲/۴، ۰/۰۷۳، ۲۰/۴ و ۶۹/۸ میلی گرم بر کیلوگرم خاک به دست آمد. غلظت همه ی این عناصر به جز سرب بالاتر از حد زمینه در خاک این منطقه گزارش شدند. آنالیزهای چند متغیره و زمین آماری نشان دادند که آلودگی خاک حاصل از عناصر کادمیوم، مس و روی اغلب به خاطر فعالیت های کشاورزی است، در صورتی که دو عنصر آرسنیک و سرب از مواد مادری، و جیوه بدلیل فرونشست جوی در شهر موجب آلودگی خاک در این منطقه شده اند.

مانتا و همکاران (۲۰۰۲) منبع ورود برخی عناصر سنگین را در ایتالیا بررسی کردند. آنها به منظور کاهش تعداد متغیرهای مورد مطالعه از روش تحلیل مولفه های اصلی و تحلیل خوشه ای استفاده کردند. نتایج آنها نشان داد که سرب، روی، مس و جیوه دارای منشاء طبیعی بوده و در یک گروه قرار می گیرند در حالی که غلظت نیکل، منگنز، کروم، کبالت و کادمیم در گروه دیگر بوده و به وسیله فعالیت های انسانی کنترل می شوند. شای و همکاران (۲۰۰۸) توزیع مکانی برخی عناصر سنگین را در خاکهای سطحی شانگهای مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنها نشان



داد منبع اصلی نیکل عوامل طبیعی بوده و عوامل انسانی مهمترین منبع ورود روی، سرب و مس در این منطقه می باشد. در مطالعه ای دیگر تقی پور و همکاران (۲۰۱۱) با استفاده از تحلیل خوشه ای، تجزیه مولفه های اصلی و همچنین زمین آمار به بررسی منبع کنترل کننده عناصر سنگین در خاک سطحی بخشی از استان همدان پرداختند. آنها نشان دادند که غلظت کروم، کبالت و نیکل در ارتباط با مواد مادری بوده که شامل سنگهای شیل در منطقه مورد مطالعه است. غلظت مس بطور مشترک به وسیله فعالیتهای انسانی و مواد مادری کنترل می شود و غلظت سرب و روی به وسیله فعالیتهای انسانی تغییر می کند.

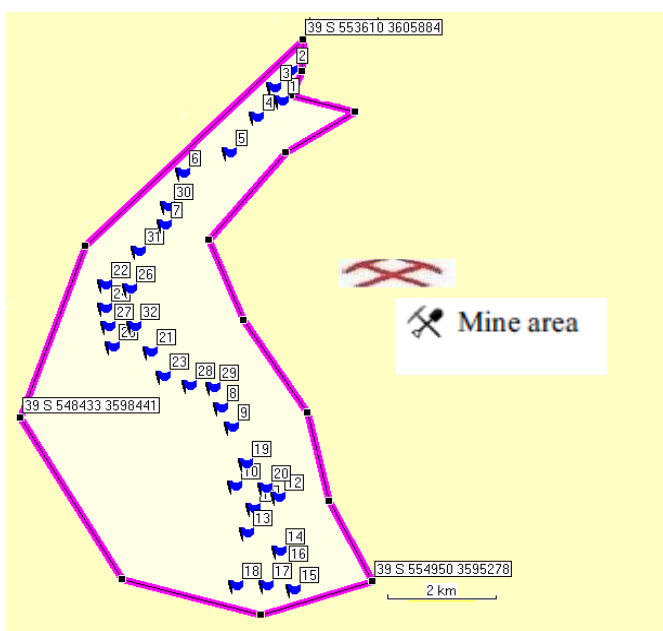
لی و همکاران (۲۰۰۹) با استفاده از آمار چند متغیره، منبع عناصر سنگین را در خاکهای ساحلی تشکیل شده بر روی رسوبات آبرفتی در چین با استفاده از تجزیه عاملها و آنالیز همبستگی بررسی نمودند و نشان دادند که عناصر مس، نیکل، سرب، کادمیوم در گروه فعالیتهای انسانی قرار دارند و از طریق استفاده کودهای شیمیایی، قارچکشاها، صنعت و لجن فاضلاب به خاک وارد می شوند.

روان خواه و همکاران (۱۳۹۴) به بررسی ارزیابی شاخص های زمین انباشتگی و و تحلیل داد ها با استفاده از مولفه های اصلیدر خاکهای سطحی شهرستان آران و بیدگل پرداختند. نتایج مطاعه آنها نشان داد که میانگین غلظت کل کادمیوم، سرب، نیکل، روی و مس در منطقه مورد مطالعه به ترتیب  $0/72$ ،  $11/41$ ،  $29/87$ ،  $48/59$ ، و  $14/82$  میلی گرم بر کیلوگرم است؛ که این غلظتها بالاتر از غلظتهای زمینه بود. میانگین شاخص زمین انباشتگی و فاکتور آلودگی در منطقه روند نزولی مس < کادمیوم < نیکل < روی < سرب را نشان داد. الگوی مکانی این شاخصها نشان داد که بیشترین انباشت فلزات کادمیوم، سرب و روی در محدوده شهر کهای صنعتی، کوره های آجرپزی و مناطق شهری اتفاق افتاده است و برای دو عنصر مس و نیکل انباشت بیشتر در مناطق شهری و زمینهای کشاورزی رخ داده است. طبق تحلیل مؤلفه های اصلی دو مؤلفه شناسایی شد که در مؤلفه نخست فلزات مس، نیکل و روی و در مؤلفه دوم کادمیوم و سرب قرار گرفتند.

## فصل سوم روش پژوهش

### ۳-۱- منطقه مورد مطالعه

معدن ایرانکوه در ۲۰ کیلومتری جنوب غربی شهر اصفهان واقع شده است. این منطقه بین طول جغرافیایی  $51^{\circ} 31'$  تا  $51^{\circ} 37'$  شرقی و عرض جغرافیایی  $32^{\circ} 28'$  تا  $32^{\circ} 37'$  شمالی واقع شده است (شکل شماره ۱). زمین شناسی منطقه شامل تراسهای جدید و رسوبات آبرفتی کواترنری می باشد. براساس تاکسونومی خاک خاکهای منطقه شامل دو رده آریدی سول و انتیسول می باشد. منطقه مورد نظر دارای اراضی کشاورزی شامل گندم، سیب زمینی، پیاز، جو، یونجه، شبدر و همچین گلخانه های غالباً سنتی می باشد.



شکل ۱: موقعیت منطقه مورد مطالعه

### ۳-۲- نمونه برداری خاک

نمونه برداری صحیح یکی از مراحل اولیه و در واقع مهم ترین گام در بسیاری از مطالعات زمین آماری و زیست محیطی است. هدف غایی از نمونه برداری، تعمیم مطمئن نتایج نمونه به جمعیت مورد مطالعه است (محمدی، ۱۳۸۵-الف). روش های نمونه برداری به دو گروه تصادفی و نظامدار طبقه بندی می شوند.

در این پژوهش ۳۲ نمونه خاک مرکب از عمق صفر تا ۲۰ سانتی متری از سطح زمین برداشته شد به این صورت که از هر نقطه مشخص شده به فاصله ۲۵ متری تعداد سه نمونه در قالب شکل رئوس یک مثلث برداشت شد و سپس ۴ نمونه‌ی خاک باهم مخلوط و در نهایت یک نمونه کلی از آن به دست آمد. لازم به ذکر است که موقعیت جغرافیایی نمونه‌ها با دستگاه سامانه موقعیت جغرافیایی (GPS) تعیین شدند. نمونه‌ها از اراضی کشاورزی اطراف معدن جمع آوری و سعی شد که فاصله نمونه‌ها از همدیگر کمتر از هزار متر باشد.

### ۳-۳- تجزیه‌های آزمایشگاهی خاک

نمونه‌ها بعد از هوا خشک شدن در محیط آزمایشگاه، کوبیده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. برای تعیین غلظت کل عناصر سرب، کادمیوم، روی، مس و نیکل در خاک از روش هضم اسیدی با اسید نیتریک ۴ مولار استفاده شد (اسپوزیتو و همکاران، ۱۹۸۲). غلظت کل عناصر پس از آماده‌سازی نمونه‌ها با دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی مدل پرکین المر (Atomic Absorption Spectrophotometer-Perkin Elmer) قرائت شد.

### ۳-۴- تجزیه و تحلیل‌های آماری

روشهای آماری همواره به طور گسترده برای تفسیر مجموعه داده‌های زمین‌شناختی و تعیین آنومالیها استفاده شده‌اند. در محیط‌هایی مانند خاک و رسوب به طور معمول فرایندهای متنوعی بر توزیع عناصر تأثیر می‌گذارند. عواملی مانند pH، انواع ترکیبات جاذب طبیعی مانند اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز، کلوئیدهای رسی و کلوئیدهای آلی، عوامل آلاینده انسانزاد و حتی غنی‌شدگی‌های طبیعی سبب ایجاد تغییرات اساسی در توزیع آماری عناصر می‌شود. بررسی‌های زیست محیطی نشان داده است که هیچ آزمون آماری به تنهایی نمی‌تواند برای تفسیر نتایج حاصل از آلودگی عناصر بالقوه مورد استفاده قرار گیرد؛ بلکه باید داده با استفاده از چند آزمون آماری ارزیابی شود.

بطور کلی روشهای آماری استفاده شده را می‌توان به دو گروه شامل روشهای آماری تک متغیره و روشهای آماری چند متغیره تقسیم کرد. در ادامه هر یک از این روشها شرح داده شده است.

### ۳-۴-۱- روشهای آماری تک متغیره

در این گروه از روشها، تحلیل های صورت گرفته بر روی هریک از متغیرها به طور جداگانه انجام می شود. توصیف آماری نتایج بدست آمده برای هریک از عناصر بر مبنای غلظت میانگین، میانه، مد، انحراف معیار، کمینه و بیشینه داده ها، اولین مرحله در توصیف داده های بدست آمده می باشد. ماهیت توزیع آماری هریک از متغیرها نیز از راه نمودارهای هیستوگرام، نمودار فراوانی تجمعی و یا نمودارهای جعبه ای (box plot) تعیین می شود. از راه این نمودارها ماهیت همگن و یا ناهمگن بودن جامعه های آماری برای هریک از متغیرها تعیین می شود. برخی از این نمودارها مانند نمودارهای جعبه ای علاوه بر توزیع آماری، داده های پرت را نیز مشخص می کنند. در پژوهشهای زمین شناختی از منحنی های هیستوگرام برای مشخص کردن نرمال و یا غیرنرمال بودن جامعه آماری هر یک از متغیرهای مورد نظر استفاده می شود؛ اما آنچه که مسلم است نوع توزیع آماری وابستگی شدیدی به شیوه نمونه برداری مانند شعاع نمونه برداری و تنوع در محیط زمین شناختی دارد. هرچه شعاع نمونه برداری کاهش یابد و یا تنوع در محیط زمین شناختی کمتر شود، توزیع آماری به توزیع نرمال نزدیکتر می شود. در مطالعات زیست محیطی چنین شرایطی برای عناصر آلوده به ندرت اتفاق می افتد؛ زیرا در برنامه نمونه برداری برای مشخص کردن شعاع گسترش آلودگی و یا نقش عوامل مختلف در کاهش و یا افزایش آلودگی، چهارچوب نمونه برداری معمولاً گسترده و با تنوع در ماهیت نمونه ها انتخاب می شود؛ بنابراین عملاً توزیع آماری هر یک از عناصر آلوده نیز در محیطی کاملاً ناهمگن رخ می دهد.

در گذشته با فرض نرمال بودن توزیع آماری متغیرهای زمین شیمیایی، مقادیر فراتر از ۲ برابر انحراف از معیار میانگین داده ها به عنوان غلظت بی هنجار در نظر گرفته می شدند؛ به عبارت دیگر محدوده و یا مرز تغییرات عادی در جامعه آماری را  $\pm 2$  برابر انحراف از معیار میانگین داده تعریف کرده اند (هاکس و وب، ۱۹۶۲). این روش تعیین بی هنجاری به نوعی فرضی بود؛ زیرا به ندرت توزیع آماری داده های زمین شناختی کاملاً منطبق با الگوی توزیع نرمال بوده و اغلب دارای چولگی مثبت با دنباله کشیده به سمت غلظتهای بالا می باشد. نکته دیگر اینکه نمونه های مرتبط به محیط زمین شناختی به دلیل تنوع در فرایندهای موجود غالباً دارای تفاوت هایی با یکدیگر هستند. توزیع آماری یکی از مبانی اساسی در بررسی روند تغییرات عناصر در نمونه های خاک و رسوب است.

لازم به ذکر است که برخی از محققین بر این باورند که توزیع آماری عناصر کمیاب در محیط های زمین شناختی نزدیک به توزیع آماری لوگ نرمال می باشد؛ بنابراین می توان با تبدیل داده ها به لگاریتم مبنای ۱۰ به نوعی جامعه آماری مورد نظر را نرمال و در محاسبات آماری استفاده کرد؛ اما امروزه مشخص شده است که بسیاری از مجموعه داده های زمین شناختی دارای توزیع آماری بین حالت نرمال و لوگ نرمال می باشند. از طرفی تبدیل داده های واقعی به مقادیر لگاریتم آنها سبب از بین رفتن تفاوت بین داده ها می شود. این موضوع، به ویژه در مواردی که آلودگی ناشی از منابع انسانزاد مدنظر است؛ سبب حذف تفاوت های میان مقادیر شده، و تفسیر نتایج را دشوار می کند (رید و اسپنسر، ۲۰۰۹).

### ۳-۴-۲- روشهای آماری چند متغیره

داده های زمین شیمیایی بطور طبیعی چند متغیره هستند و در بیشتر مواقع بیش از یک متغیر و یا عنصر در هر نمونه با یکدیگر ارتباط زمین شیمیایی دارند. در مناطق کانه زایی آنومالیهای زمین شیمیایی برای بیش از یک عنصر رخ داده است؛ زیرا منشأ و یا فرایندهایی که سبب ایجاد بی هنجاری می شوند، در بیشتر موارد بر روی بیش از یک عنصر عمل کرده اند. از این نظر انواع ذخایر دارای همبستگی و ارتباط زمین شیمیایی متفاوتی برای مجموعه عناصر بوده، و به همین دلیل ردیابهای اکتشافی آنها نیز متفاوت می باشند. شناسایی ارتباط بین عناصر ابزاری مناسب برای تعیین بی هنجاریهای زمین شیمیایی و یا آلودگیهای زیست محیطی است.

روشهای آماری متعددی برای بررسی ارتباط بین متغیرهای زمین- زیست محیطی استفاده شده اند که از بین آنها چهار روش زیر دارای بیشترین کاربرد بوده و طی این پژوهش نیز از آنها استفاده شده است:

- ۱- شبکه همبستگی (استفاده از رگرسیون خطی برای تحلیل همبستگی بین عناصر)
- ۲- نمودارهای پراکنش (مقایسه متغیرها به صورت دوتایی و یا بررسی رفتار جفت متغیرها در زیر جامعه های آماری مختلف)
- ۳- آزمون مؤلفه های اصلی (گروه بندی داده و مشخص کردن منشأ عناصر)
- ۴- آنالیز خوشه ای (گروه بندی عناصر و نمونه ها بر اساس شباهت هایی در منشأ آلودگی و یا رفتار زمین شیمیایی آنها)

عناصر بالقوه در نمونه های زیست محیطی مانند خاک و رسوب به صورت کاملاً مستقل عمل نکرده و رفتارهای زمین شیمیایی مشابه به نوعی مشخص کننده منشأ آلودگی یکسان و یاشیوه انتقال مشابه آنها در محیط مورد بررسی می باشند (بالاسورامانیان و کویین، ۲۰۰۴).

روش تحلیل مؤلفه های اصلی و آنالیز خوشه ای روشهایی آماری هستند که بطور گسترده برای تعیین منشأ آلودگی عناصر استفاده شده اند. همچنین از این روشها برای تعیین ارتباط بین نمونه ها و یا متغیرها نیز استفاده شده است. روشهای آماری چند متغیره می توانند به طور همزمان تعداد عوامل کنترل کننده تغییرات موجود در داده ها را شناسایی کنند. در روشهای آماری تک متغیره بدلیل تکرار آزمون های آماری مشابه احتمال ایجاد خطا در تحلیل نتایج وجود خواهد داشت؛ درحالیکه در روشهای چند متغیره این مشکل وجود ندارد (مانلی، ۱۹۹۷).

برای انجام آزمون های آماری در صورتیکه مقادیر گزارش شده با کمتر از حد آشکارسازی (detection limit)، برای هر عنصر کمتر از ۲۵ درصد کل داده ها باشند در این صورت این مقادیر با نصف مقدار حد تشخیص جایگزین می شود؛ اما در مواردی که بیشتر از ۲۵ درصد داده ها کمتر از حد تشخیص باشند، متغیر مربوطه از مجموع داده ها حذف می شود (کوپوسامی و گریدهار، ۲۰۰۶)

### ۳-۵- روش تحلیل مؤلفه های اصلی (principle component analysis, PCA)

روش تحلیل مؤلفه های اصلی یک روش آماری چند متغیره، برای تعیین تغییرات بین داده ها بوده و کاربرد گسترده ای در مطالعات زیست محیطی دارد. برای مثال این روش در تحلیل نتایج حاصل از آلودگی آبهای سطحی و زیرزمینی (چن وهمکاران، ۲۰۰۷)، خاک (ژانگ، ۲۰۰۶)، و رسوبات (اسپینسر، ۲۰۰۲) استفاده شده است. روش PCA همچنین برای تفکیک منابع آلودگی از یکدیگر (کیم وهمکاران، ۲۰۰۶) و شناسایی متغیرهای کلیدی برای اهداف پایش زیست محیطی کاربرد دارد (شین ولام، ۲۰۰۱). آزمون PCA روشی برای کاهش تعداد متغیرها و قراردادن آنها در یکسری مؤلفه و یا ضریب جدید می باشد. میزان ارزش هر یک از متغیرهای جدید براساس ویژه مقدار (Eingvalue) آن تعیین می شود. هر یک از متغیرهای جدید درصدی متفاوتی از واریانس داده ها را به خود اختصاص می دهد. بر این اساس مؤلفه ها و یا ضرایبی که دارای ویژه مقدار بزرگتر از یک باشند دارای اهمیت ویژه بوده، و بیشترین درصد واریانس داده ها را به خود اختصاص می دهند. در یک سری از داده ها تعداد مؤلفه ها یا ضرایبی وجود دارد که هرکدام درصد کمتری از واریانس داده ها را در مقایسه با مؤلفه قبلی به خود اختصاص

داده اند. مقدار ارزش عددی هریک از متغیرهای اولیه در مؤلفه ها یا ضرایب جدید در واقع ضرایب همبستگی بین متغیرهای اولیه با متغیرهای جدید می باشد. امتیازات موجود در هر مؤلفه نشان می دهد که متغیرهای اولیه با چه درجه اهمیتی با مؤلفه مذکور مرتبط می باشند. از طرفی نمونه های با ترکیب زمین شیمیایی نزدیک بهم امتیازات مشابهی خواهند داشت و می توانند دارای منابع آلودگی و یا رفتار زمین شیمیایی مشابهی برای عناصر بالقوه نیز باشند. اگر ارزش عددی هر یک از متغیرهای اولیه در هر ضریب یا مؤلفه جدید بزرگتر از  $0/6$  باشد با اهمیت در نظر گرفته می شود (دلوالس و همکاران، ۱۹۹۸).

از نظر آماری آزمون PCA براساس شبکه همبستگی و یا شبکه کئواریانس اجرا می شود. در بیشتر موارد داده های مربوط به عناصر بالقوه در مناطق آلوده دارای توزیع آماری با چولگی مثبت می باشند (تویاس و همکاران، ۱۹۹۷). بنابراین تفاوت زیادی در بزرگی داده ها وجود خواهد داشت. در چنین شرایطی بسته به اینکه شبکه همبستگی و یا شبکه کئواریانس برای آزمون PCA استفاده شود، نتایج دارای تفاوت های قابل ملاحظه ای خواهند بود (فرنهام و همکاران، ۲۰۰۳). با توجه به تفاوت غلظت عناصر در نمونه های بررسی شده، در این پژوهش آزمون PCA بر روی ماتریس همبستگی اجرا شد؛ زیرا در این حالت هر متغیر نسبت به واریانس واحدی بهنجار شده، و بطور یکسان در آزمون دخالت داده می شود.

بررسی موجود نشان می دهد که روش مناسبی برای آماده سازی داده ها قبل از آزمون PCA وجود ندارد (زیتکو، ۱۹۹۴). به رغم این موضوع برخی از محققین به بررسی تأثیر فرایند آماده سازی داده ها پرداخته اند. تبدیل داده های واقعی به لگاریتم آنها برای دستیابی به جامعه نرمال از جمله این موارد می باشد که برخی از محققین قبل از آزمون PCA انجام می دهند؛ اما ظاهراً این روش، بویژه برای داده های با چولگی منفی اشتباه است؛ زیرا نرمال کردن داده ها از راه لگاریتم مبنای ۱۰، سبب از بین رفتن فاکتورهای آلودگی موجود در داده ها شده و تفسیر نتایج را دشوار می سازد. با توجه به موارد ذکر شده، در این پژوهش نیز از داده های واقعی در تمام آزمون های آماری استفاده شد (رید و اسپنسر، ۲۰۰۹).

برای تفسیر بهتر نتایج و روند تغییرات زمین شیمیایی عناصر در محیط های زمین شناختی از آزمون PCA در دو حالت عادی و چرخش واریماکس استفاده شد. در هریک از این روشها در صورتیکه امتیاز هر متغیر در مؤلفه های جدید بزرگتر از  $0/71$  بود، میزان درجه ارتباط عالی و در صورتیکه کمتر از  $0/32$  بود درجه ارتباط بسیار ضعیف



در نظر گرفته می‌شود (نوواک، ۱۹۹۸ و گارسیا و همکاران، ۱۹۹۶). بر همین اساس متغیرهای دارای امتیاز کمتر از ۰/۵ در تحلیل نتایج در نظر گرفته نشدند.

برطبق نظر موريسون مؤلفه های اصلی باید تقریباً ۷۵ درصد واریانس کل داده ها را به خود اختصاص دهند. استفاده از آزمون PCA واریماکس به دلیل افزایش واریانس مؤلفه های با اهمیت و حذف مؤلفه های نامعتبر، روند واضح تری از تغییرات موجود در داده‌ها را نشان خواهد داد (چاکراپانی و سوبرامانیا، ۱۹۹۳).

### ۳-۶- روش آنالیز خوشه ای (Cluster Analysis, CA)

آنالیز خوشه ای روشی مبتنی بر گروه‌بندی نظارت نشده (unsupervised) و تعیین شباهت بین متغیرها به صورت خوشه‌هایی مرتبط با یکدیگر است که بیانگر شباهت در منشأ و یا رفتار زمین شیمیایی در محیط مورد نظر می‌باشد. انجام آنالیز خوشه ای بر روی داده‌های بدست آمده از راه آنالیز خوشه بندی مرتبه‌ای (hierarchical) صورت گرفت. مبنای این روش اجرای الگوریتمی خاص بر روی داده‌هاست که با یک متغیر در یک خوشه جدا شروع شده و با ترکیب خوشه ها با یکدیگر تا باقی ماندن تنها یک متغیر ادامه می‌یابد. همانطور که در بحث آزمون مؤلفه‌های اصلی نیز اشاره شد، در مناطق معدنی و یا مناطق آلوده توسط فرایندهای انسان‌زاد، توزیع آماری عناصر توزیع عادی نمی‌باشد؛ بلکه با توجه به ناهمگن بودن محیط، تفاوت های اساسی در مقیاس و بزرگی هر یک از متغیرها وجود دارد. در روش خوشه بندی مرتبه‌ای استاندارد سازی داده‌ها قبل از انجام محاسبه شباهت بین متغیرها (عناصر) به صورت خودکار انجام می‌شود. نمایش نتایج آزمون PCA بر روی هر سری از داده ها بصورت نمودارهای خوشه ای ارائه شده است.

برای توصیف آماری داده‌ها و بررسی چگونگی و توزیع آن‌ها از آمار کلاسیک استفاده می‌شود. برای محاسبه شاخص‌های آماری (میانگین، مد، میانه، انحراف معیار، چولگی و کشیدگی)، نمایش ترسیمی داده‌ها و ضرایب همبستگی از نرم‌افزار STATISTICA 6 (۲۰۰۱) استفاده شد.

پس از تعیین اطلاعات اولیه آماری، آزمون کولموگروف-اسمیرنوف به منظور بررسی نرمال بودن توزیع داده ها صورت گرفت. متغیرهایی که از توزیع نرمال پیروی نداشتند با استفاده از تبدیل لگاریتم طبیعی نرمال گشتند. به منظور تعیین منشاء عناصر مورد بررسی از تحلیلهای چند متغیره شامل تجزیه مولفه های اصلی و تحلیل خوشه ای استفاده

گردید. تمامی تحلیل های آماری ساده و تحلیل های چند متغیره با استفاده از نرم افزار Minitab 17 صورت گرفت.

## فصل چهارم

### نتایج

#### ۴-۱- توصیف آماری متغیرها

خصوصیات آماری غلظت کل فلزات مورد بررسی در خاک های منطقه مورد مطالعه در جدول ۲ نشان داده شده است. پس از تعیین اطلاعات اولیه آماری، آزمون کولموگروف-اسمیرنوف به منظور بررسی نرمال بودن توزیع داده ها صورت گرفت. متغیرهایی که از توزیع نرمال پیروی نداشتند با استفاده از تبدیل لگاریتم طبیعی و بوکس-کوکس (Box-Cox) نرمال گشتند. بر اساس نتایج جدول ۲ تنها دو عنصر سری و روی دارای توزیع نرمال بودند و سایر عناصر با استفاده از تبدیل لگاریتم طبیعی و بوکس-کوکس (Box-Cox) نرمال گشتند. براساس نتایج ارائه شده در جدول ۲ بیشترین دامنه تغییرات مربوط به عنصر روی و سرب می باشد و کمترین دامنه تغییرات مربوط به عنصر نیکل می باشد.

جدول ۲- خصوصیات آماری فلزات سنگین در منطقه مطالعاتی (بر حسب میلی گرم بر کیلوگرم خاک خشک)

	Cd	Pb	Zn	Ni	Cu
Minimum	0.57	8.40	27.5	17.95	6.70
Maximum	2.31	135.80	181.20	47.03	28.20
Mean	1.38	51.80	60.34	35.75	12.05
Median	1.38	44.75	44.03	35.17	11.47
Standard deviation	0.45	33.66	39.26	5.30	3.61
Coefficients of variation	32.61	64.98	65.07	14.83	29.96
Background value <sup>a</sup>	0.26	28.10	79.60	59.30	25.70
Percentage (%) <sup>b</sup>	100	68.80	18.80	0.00	3.10

a: مقدار زمینه فلزات سنگین در اصفهان (اسماعیلی و همکاران، ۲۰۱۴)

b: درصد فلزات سنگین بیش از مقدار زمینه در استان اصفهان

نتایج جدول ۲ نشان می دهد که غلظت کادمیوم ، سرب، روی و مس در نمونه های خاک به ترتیب ۱۰۰، ۶۸/۸، ۱۸/۸ و ۳/۱ درصد بیشتر از مقدار زمینه آن در منطقه است که توسط اسماعیلی و همکاران (۲۰۱۴) گزارش شده است. مقدار کادمیوم در همه نمونه های جمع آوری شده بیشتر از مقدار زمینه آن (۰/۲۶) بدست آمد که این نشان دهنده آلودگی خاک به این عنصر توسط منابع بشری و آنتروپوژنیک می باشد.

روگان و همکاران (۲۰۰۹) دریافتند که مقدار کادمیوم در خاکهای شالیزار اطراف معدن سرب و روی در ماکدونیا بین مقادیر ۰/۱ تا ۶/۴ میلی گرم بر کیلوگرم و میزان میانگین آن ۰/۹ میلی گرم بر کیلوگرم است. نتایج بدست آمده با نتایج هوانگ و همکاران (۲۰۱۳) نیز مطابقت دارد به گونه ای که آنها گزارش کردند که میزان کادمیوم در خاکهای کشاورزی اطراف یک معدن سرب و روی در چین بین مقادیر ۰/۲۸ تا ۹۳/۸۸ میلی گرم بر کیلوگرم می باشد.

میانگین سرب در خاکهای کشاورزی مورد نمونه گیری شده در منطقه برابر ۵۱/۸ میلی گرم بر کیلوگرم بدست آمد که ۶۸ درصد نمونه ها دارای مقادیر سرب بیشتری از میزان زمینه آن (۲۸/۱ میلی گرم بر کیلوگرم خاک) دارا بودند. این نشان دهنده این مطلب است که سرب در اغلب منطقه مورد مطالعه دارای میزان غنی می باشد.

غلظت بالای سرب و روی با یکدیگر با داشتن ضریب تغییرات بالا در منطقه احتمال آن را می دهد که این دو عنصر منبع آنتروپوژنیک دارند و این مسئله با یافته های دیگران مانند ماندا و همکاران (۲۰۰۲) نیز مطابقت دارد.

از آنجایی که میزان مس در منطقه در اغلب نمونه ها (۹۷ درصد) کمتر از میزان زمینه آن بود این مسئله نشان دهنده آن است که غلظت و آلودگی ناشی از فلز مس در منطقه کم است. بر اساس نتایج جدول ۱ از آنجایی که غلظت نیکل در همه نمونه ها کمتر از میزان زمینه آن در منطقه بدست آمد و همچنین ضریب تغییرات این عنصر کم می باشد (۱۴/۸۳ درصد) لذا این یافته نشان دهنده آن است که نیکل در منطقه دارای توزیع یکنواخت بوده و احتمال می رود میزان نیکل در منطقه توسط عوامل طبیعی و سنگ مادری کنترل شود.

#### ۲-۴- همبستگی میان فلزات سنگین

جدول ۳ نشان دهنده ضریب همبستگی پیرسون بین فلزات سنگین در منطقه مورد بررسی می باشد. مقادیر بالای ضریب همبستگی بین فلزات نشان دهنده یکسان بودن منبع انتشار این عناصر می باشد (ژی و همکاران، ۲۰۰۱).

جدول ۳: ضرایب همبستگی پیرسون بین فلزات سنگین

	Cd	Pb	Zn	Ni	Cu
Cd	1				
Pb	-0.131	1			
Zn	-0.132	0.642*	1		
Ni	-0.195	-0.125	-0.125	1	
Cu	-0.272	0.532*	0.382*	0.160	1

\* Levels of significance:  $P < 0.05$

ضریب همبستگی مثبت و معنی داری بین سرب و روی ( $r=0/64$ ) در سطح اطمینان ۵ درصد مشاهده شد که دلیل همبستگی مثبت و معنادار بین این دو عنصر در منطقه احتمالاً منشأ مشترک این دو عنصر است. همچنین ضریب همبستگی مثبت و معنی داری بین مس با روی ( $r=0/38$ ) و سرب ( $r=0/582$ ) در سطح اطمینان ۵ درصد مشاهده شد که این بدان معنا است که در برخی مناطق منشأ مس با منشأ دو عنصر سرب و روی مشترک است و این نتایج با نتایج ژانگ و همکاران (۲۰۰۹) مطابقت دارد. همچنین بین دو عنصر نیکل و کادمیوم با سایر عناصر همبستگی منفی بدست آمد که این نشان دهنده آن است که احتمالاً منشأ و منبع این دو عنصر کادمیوم و نیکل در منطقه مطالعاتی متفاوت از سایر عناصر است. فاکچینلی و همکاران همبستگی مثبت و معنی داری را بین غلظت کروم و نیکل ( $r=0/85$ ) در خاکهای سطحی ایتالیا گزارش و منشأ احتمالی آنها را در ارتباط با مواد مادری بیان کردند.

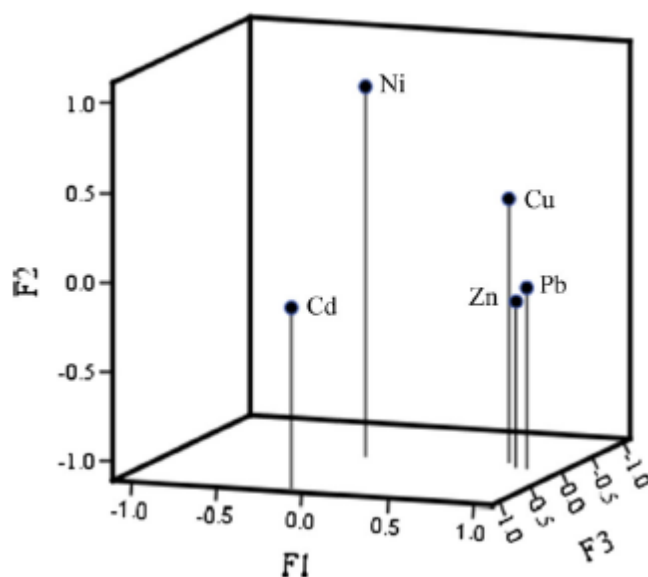
#### ۳-۴- تجزیه مولفه های اصلی

انجام تحلیل عاملی (Factor analysis) نیز نتایج مشابهی بدست داد. جدول ۴ نتایج انجام تحلیل عاملی بر روی داده های خاک سطحی را نشان می دهد. لازم به ذکر است که تحلیل عاملی با استفاده از روش چرخش واریانس و نرمال کردن تولید شدند. همانگونه که جدول ۴ نشان می دهد، با توجه به این جدول سه مولفه اول بعد از چرخش توانسته اند حدود ۸۳ درصد از کل واریانسها را توجیه کنند و مولفه اول با توجیه حدود ۴۱ درصد از کل واریانسها مهمترین مولفه مورد بررسی و تاثیرگذار بر تغییرات غلظت فلزات سنگین مورد بحث است. دو مولفه دیگر توانسته

اند به ترتیب ۲۱/۸ و ۲۰/۵ درصد کل واریانسها را توجیه کنند. اشتراک (communalities) نشان داده شده توسط متغیرها بالا بوده و بازگوکننده این مطلب است که تمام عناصر به خوبی توسط عاملها ارائه می‌شوند.

جدول ۴: بار عاملی چرخش یافته فلزات سنگین برای سه مولفه اول یا مقدار ویژه بیشتر از واحد

	F1	F2	F3	Communalities
Cd	-0.106	0.101	<b>-0.988</b>	0.997
Pb	<b>0.897</b>	0.097	0.031	0.814
Zn	<b>0.825</b>	0.182	0.054	0.717
Ni	-0.075	<b>-0.952</b>	0.094	0.920
Cu	<b>0.733</b>	-0.366	0.190	0.707
Eigenvalue	2.039	1.092	1.024	
Variance (%)	40.8	21.8	20.5	
Cumulative (%)	40.8	62.9	83.1	



شکل ۲: نمودار سه بعدی بار چرخش یافته سه مولفه اصلی

مقدار بار فلزات سنگین ارتباط میان آنها و مولفه‌ها را نشان می‌دهد که به ترتیب در مولفه اول بار سرب، روی و مس به ترتیب بیشترین و در مولفه دوم بار نیکل و در مولفه سوم بار کادمیوم بیشترین است که این

ترتیب قرار گیری از اهمیت خاصی برخوردار بوده و نشان دهنده میزان تاثیر گذاری و کنترل کنندگی هر مولفه در هر عنصر است. با توجه به میزان بار عاملی چرخش یافته فلزات سنگین به ترتیب عناصر سرب، روی و مس به تنهایی بیشترین بار مولفه اول را تشکیل داده اند. شکل ۲ نشان دهنده نمودار سه بعدی بار عاملی چرخش یافته مولفه های حاصل از تجزیه عاملها است. عناصری که بیشترین بار هر یک از مولفه ها را تشکیل داده اند، از نظر فضایی در کنار یکدیگر قرار گرفته اند و به این طریق این فلزات به احتمال زیادی از لحاظ منابع کنترل کننده یکسان هستند.

کرایبک و همکاران (۲۰۱۰) با استفاده از تحلیل عامل ها و نقشه مولفه ها به منظور جداسازی منابع انسانی و طبیعی تأثیرگذار بر غلظت فلزات سنگین و گوگرد در خاکهای یک منطقه معدنکاوای در زامبیا نشان دادند که فلزات کروم، روی، سرب و آرسنیک با قرار گرفتن در یک گروه به سرباره حاصل از واحدهای ذوب و عناصر گوگرد، کبالت، مس و جیوه به گروه گازهای متصاعدشده از ذوب کننده ها نسبت داده شدند.

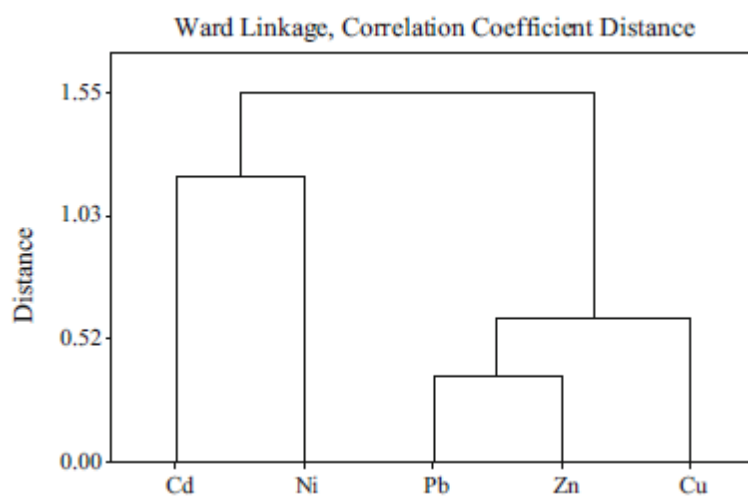
لی و همکاران (۲۰۰۹) با استفاده از آمار چندمتغیره منبع عناصر سنگین را در خاکهای ساحلی تشکیل شده بر روی رسوبات آبرفتی در چین با استفاده از نتایج تحلیلی عامل ها و آنالیز همبستگی نشان داد که عناصر مس، نیکل، سرب و کادمیم در گروه فعالیت های انسانی قرار داشته و از طریق استفاده از کودهای شیمیایی، قارچکشها، صنعت، و لجن فاضلاب به خاک وارد می شوند.

بر اساس شکل ۳ فلز سنگین به سه خوشه تقسیم میشوند. خوشه اول شامل روی، سرب و مس است که دلالت بر فعالیتهای آنتروپوژنیک دارد. خوشه دوم و سوم به ترتیب شامل نیکل و کادمیوم می شوند و این نتایج با ضرایب همبستگی کم بین نیکل و کادمیوم با سایر ۳ فلز دیگر در منطقه هم خوانی دارد.

نتایج گویای این مطلب می باشد که منشا سه عنصر سرب، روی و مس در منطقه فعالیتهای معدنکاری و استفاده از مواد شیمیایی کشاورزی نظیر حشره کش ها و آفت کشها در منطقه می باشد. کی و همکاران (۲۰۱۲) با استفاده از روشهای آماری چندمتغیره در خاکهای کشاورزی استان گانگدانگ چین نشان دادند که عنصر سرب در منطقه هم دارای منشاء طبیعی و هم تحت تأثیر فعالیتهای صنعتی و منابع ترافیکی قرار دارد.

منشا نیکل با توجه به نتایج احتمالاً از مواد مادری است و به منشا طبیعی و زمین شناختی نسبت داده می شود. در مطالعه ای که تقی پور و همکاران (۲۰۱۱) با استفاده از تجزیه مولفه های اصلی به بررسی منبع کنترل کننده

عناصر سنگین در خاک سطحی بخشی از استان همدان پرداختند نشان دادند که غلظت کروم، کبالت و نیکل در ارتباط با مواد مادری بوده که شامل سنگهای شیل در منطقه مورد مطالعه است. در نهایت منشا کادمیوم در منطقه احتمال می رود منشا غیر طبیعی بوده که می تواند حاصل از کود دهی زیاد (به خصوص کودهای فسفاته) و حشره کش ها در منطقه مطالعاتی باشد.



شکل ۳: دندوگرام حاصل از تحلیل خوشه ای فلزات سنگین در منطقه مورد مطالعه



## نتیجه گیری:

نتایج تحلیل چند متغیره نشان داد که امکان بررسی منشاهای احتمالی و اصلی توزیع فلزات سنگین در خاکهای مورد مطالعه و به طور کلی محیط زیست را دارا می باشند. همچنین به طور کلی فلزات سنگین مورد بررسی در ارتباط با منشا طبیعی و انسانی توزیع فلزات سنگین در خاک ها دارای سه حالت مختلف بودند. به نحوی که عناصر سرب، روی و مس دارای منشا انسانی و حاصل فعالیت معدن کاری در منطقه بودند. نیکل دارای منشا زمین شناختی و طبیعی بوده و کادمیوم به احتمال زیاد دارای منشا انسانی حاصل از فعالیتهای کشاورزی و کوددهی در اراضی مورد مطالعه می باشد.

با توجه به نتایج بدست آمده ارائه هرگونه راهکاری برای مدیریت منابع آلودگی عناصر در محیطهای زمین شناختی مجاور مناطق ذوب، باید با در نظر گرفتن ماهیت منابع آلودگی، نوع و شدت عناصر آلاینده، شکل حضور عناصر، شعاع گسترش آلودگی، ویژگیهای خاص منطقه و امکان اجرایی کردن آن صورت گیرد.

## پیشنهادات:

- ✓ با توجه به غلظت بالای ذرات غبار آلاینده در ذرات حاصل از فعالیت های معدن حاضر پیشنهاد می شود که اندازه ریز ذرات متشکل از فلزات بالقوه سمی و نقش آنها پس از ورود به دستگاه تنفسی انسان در مطالعه ای زمین پزشکی بررسی شود.
- ✓ با توجه به انباشتن مواد معدنی در اطراف معدن، پیشنهاد می شود با نمونه برداری از آب منطقه و آبهای زیر زمینی، نقش احتمالی معدن در آلوده ساختن منابع آب و خاک بررسی شود.
- ✓ نمونه برداری از محصولات کشاورزی به ویژه در مزارع و باغات نزدیک به معادن و یا واقع در جهت وزش باد غالب، و تعیین غلظت فلزهای بالقوه سمی در محصولات کشاورزی می تواند به عنوان یک پژوهش مدنظر قرار گیرد.
- ✓ جلوگیری از چرای دام در منطقه بویژه در نزدیکی معدن مورد مطالعه به منظور کاهش ورود فلزات بالقوه سمی به زنجیره غذایی
- ✓ انجام مطالعه زمین پزشکی بر روی ساکنان روستاهای اطراف و کارکنان معدن به منظور بررسی اثرات نامطلوب گازهای سمی و گردو غبار خروجی از معدن بر رده های مختلف سنی و جنسیتی.
- ✓ تعیین گیاهان انباشتگر و تعیین سازوکار انباشتگری در آنها

## منابع

- ۱- بروگنورت، ج. ۱۳۷۱ شیمی خاک . مرکز نشر دانشگاهی، تهران.
- ۲- پوی، ه ۱۳۷۶ . مهندسی محیط زیست . انتشارات دانشگاه صنعتی سهند.
- ۳- خداکرمی، ل.، ع. ر. سفیانیان، ا. محمدی توفیق، و ن. میرغفاری. ۱۳۹۰ بررسی غلظت عناصر سنگین مس، روی و آرسنیک خاک با استفاده از GIS و RS، مطالعه موردی: حوزه آبخیز کبودآهنگ، رزن و خونجین - تلخاب در استان همدان. مجله کاربرد سنجش از دور و GIS در علوم منابع طبیعی. ۱: ۹۱-۷۹.
- ۴- دبیری، م. ۱۳۷۵. آلودگی محیط زیست، چاپ اول، نشر اتحاد، ۳۹۹ صفحه
- ۵- راستین، ب ۱۳۷۹ . مفاهیم و روش ها در آمارهای محیط زیست آمار محیط زیست طبیعی . اداره امور اقتصادی و اجتماعی بین المللی - اداره آمار سازمان ملل متحد، مرکز آمار ایران.
- ۶- روان خواه، ن.، ر. میرزایی و س. معصوم. ۱۳۹۴. ارزیابی شاخص های زمین انباشتگی و فاکتور آلودگی و تحلیل مولفه های اصلی در برآورد آلودگی خاک. مجله سلامت و محیط زیست. شماره ۳: ۳۴۵-۳۵۶.
- ۷- سبزی قبایی ن. ۱۳۷۵. آلودگی رسوبات زاینده رود توسط فلزات سنگین و شناسایی منابع آلاینده. پایان نامه کارشناسی ارشد. دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- ۸- محمدی ج. ۱۳۸۵- الف. پدومتری: آمار کلاسیک، انتشارات پلک، ۵۳۱ ص.
- 9- Alloway B.J. 2005. Bioavailability of Elements in Soil. pp. 347-372, In: O. Selinus, et al. (Eds.). Essentials of Medical Geology. London, Elsevier Academic Press.
- 10- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1999. Toxicological profile for cadmium and lead. 205-93-0606. US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Washington, DC, USA.
- 11- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2000. Toxicological profile for arsenic. 205-00024. US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Washington, DC, USA.
- 12- Balasubramanian, R., Qian, W. b.(2004). "Characterization and source identification of airborne trace metals in Singapore". J. Environ. Monitor. Vol6. Pp. 813-818.
- 13- Beramely R.G.V. and White R.E. 1991. An analysis of variability in the activity of nitrifier in a soil under pasture, spatial dependence variability and optimum sampling strategy. *Australian Journal of Soil Research* 29:95-108.
- 14- Biggar, J. W. and D. R. Nielsen. 1976. Spatial variability of the leaching characteristic of a field soil. *Water Res.* 12 (1):78-84.
- 15- Cai L., Xu Z., Ren M., Guo Q., Hu X., Hu G., Wan H. and Peng P. 2012. Source identification of eight hazardous heavy metals in agricultural soils of

- Huizhou, Guangdong Province, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 78:2-8.
- 16- Chakrapani, G.J., Subramanian, V. (1993). "Heavy metal distribution and fractionation in sediments of the Mahanadi River Basin, India". *Environ, Geol.* Vol. 22, pp. 80-87.
- 17- Chardon E.S Bosbach D. Bryan N.D. Lyon I.C. Marquardt C. Romer J. Schild D. Vaughan D.J. Wincott P.L. Wogelius R.A. and Livens F.R. 2008. Reactions of the feldspar surface with metal ions: Sorption of Pb (II), U(VI) and Np (V), and surface analytical studies of reaction with Pb (II) and U(VI). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72:288-297.
- 18- Chen, K. Jiao, J.J., Huang, J., Huiang, R. (2007). "Multivariate of heavy metal remediation using mineral apatite". *Water Air Soil Pollute.* Vol. 98, pp. 57-78.
- 19- Corami A. Mignardi S. and Ferrini V. 2008. Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd plus Pb plus Zn) solution by sorption on hydroapatite. *Journal Colloid Interface Science* 317:402-408.
- 20- Cote K. 1996. Risk assessment of contaminated sites, A fuzzy set approach. MSc. Thesis. Department of civil and engineering and applied mechanics. McGill University. Montreal. Canada.
- 21- Daniel S.M. Massimo A. Adriana B. Radolfo N. and Maro S. 2002. Heavy metal in urban soil: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Science Environment* 300:229-243.
- 22- Davies B.E. 2008. Protective values for soil lead with respect to child health: A critique of UK guidelines. *Environmental Geochemistry and Health* 30:639-646.
- 23-
- 24- Delvalls, T.A, Forja, J.M., Gonzalez-Mazo, E., Gomez-Parra, A (1998). "Determining contaminations sources in marine sediments using multivariate analysis". *Trends in Analytical chemistry* Vol. 17, pp. 181-192.
- 25- Esmaili A, Moore F, Keshavarzi B, Jaafarzadeh N, Kermani M (2014) A geochemical survey of heavy metals in agricultural and background soils of the Isfahan industrial zone, Iran. *Catena* 121:88–98.
- 26- Farnham, I. M., Johannesson, K. H., Singh, A. K., Hodge, V. F., Stetzenbach, K. J. (2003). "Factor analytical approaches for evaluation groundwater trace element chemistry data". *Anal Chim Acta*, Vol. 490, pp.123-138.
- 27- Hawkes, H.E. and Webb, J.S. (1962). *Geochemistry in Mineral Exploration*. Harper and Row, New York.

- 28- Huang LM, Deng CB, Huang N, Huang XJ (2013) Multivariate statistical approach to identify heavy metal sources in agricultural soil around an abandoned Pb–Zn mine in Guangxi Zhuang Autonomous Region, China. *Environ Earth Sci* 68:1331–1348.
- 29- Jin C.W. Zheng S.J. He Y.F. Zhou G.D. and Zhou Z.X. 2005. Lead contamination in the garden soils and factors affecting its bioavailability. *Chemosphere* 59:1151-1159.
- 30-
- 31- Kabata-Pendias A. and Mukherjee A. B. 2007. Trace elements from soil to human. Publisher Springer, 519 p.
- 32- Kim, M., Kennicutt, M.C. Qian, Y. (2006). "Molecular and stable carbon isotopic characterization of PAH contaminations at McMurdo station Antarctica". *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 52, pp. 1585-1590.
- 33- Kříbek B., Majer V., Veselovský F. and Nyambe I. 2010. Discrimination of lithogenic and anthropogenic sources of metals and sulphur in soils of the central-northern part of the Zambian Copperbelt mining district: a topsoil vs. subsurface soil concept. *Journal of Geochemical Exploration*, 104:69-86.
- 34- Kuppusamy, M.R., Grirdhar, V.V. (2006). "Factor analysis of water quality characteristics including trace metal speciation in the coastal environmental system of Chennai Ennore". *Environmental International*, Vol. 32, pp. 174-179.
- 35- Li J., He M., Han W. and Gu Y. 2009. Analysis and assessment on heavy metal source in the coastal soils developed from alluvial deposits using multivariate statistical methods. *Journal of Hazardous Materials*, 164:976-981.
- 36- Lu A. Wang J. Qin X. Wang K. Han P. and Zhang S. 2012. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China. *Science of the Total Environment* 425: 66-74.
- 37- Mahaffey K.R. Capar S.G. Gladen B.C. and Fowler B.A. 1981. Concurrent exposure to lead, cadmium, and arsenic. Effects on toxicity and tissue metal concentrations in the rat. *Journal of Laboratory and Clinical Medicine* 98:463-481.
- 38- Manly, B.F.J., (1997). *Multivariate Statistical Method, a Primer*, Second edit, Chapman and Hall, London.
- 39- Manta DS, Angelone M, Bellanca A, Neri R, Sprovieri M (2002) Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Sci Total Environ* 300:229–243

- 40- Nielsen F.H. 1997. Nutrition, trace elements. In: R. Dulbecco (Ed.). Encyclopedia of Human Biology. Academic Press, San Diego, CA, USA. pp. 373-383.
- 41- Norrish K. 1975. The geochemistry and mineralogy of trace elements. In: D.J.D. Nicholas and A.R. Egan, (Eds.). Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems, Academic Press, New York, 55.
- 42-
- 43- Nowak, B.(1998). "Contents and relationship of elements in human hair for a non-industrialized population in Poland". *Sci Total Environ*, Vol. 209, pp. 59-68.
- 44- Ovalles, F.A., and Collins, M.E. 1988. Variability of northern Florida soils by principal component analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 1430–1435.
- 45- Reid, M. K., Spencer, K.L. (2009). "Use of principle Components analysis (PCA) on estuarine sediment datasets: The effect of data pre-treatment". *Environmental Pollution*, Vol. 157, pp. 2275-2281.
- 46- Riffaldi R. Levi-Minzi R. and Soldatini G.E. 1976. Pb absorption by soils. *Water Air Soil Pollution* 6:119-128.
- 47- Rogan N, Serafimovski T, Doleneč M, Tasev G, Doleneč T (2009) Heavy metal contamination of paddy soils and rice (*Oryza sativa* L.) from Kocani Field (Macedonia). *Environ Geochem Health* 31:439–451
- 48- Shi G., Chen Z., Xu S., Zhang J., Wang L., Bi C. and Teng J. 2008. Potentially toxic metal contamination of urban soils and roadside dust in Shanghai, China *Environmental Pollution*, 156:251-260.
- 49- Shin, P.K.S., Lam, W.K.C. (2001). "Development of a marine sediment pollution index". *Environmental pollution*, Vol. 113, pp. 281-291.
- 50- Shukla, M.K., Lal, R. and Ebinger, M. 2004. Principal component analysis for predicting corn biomass and grain yield. *Soil Sci.* 169: 215–224.
- 51- Sipos P. Nemeth T. and Mohai I. 2005. Distribution and possible immobilization of lead in a forest soil (Luvisol) profile. *Environmental Geochemistry and Health.* 27:1-10.
- 52- Spencer, K.L. (2002). "Spatial variability of metals in the inter tidal sediments of the Medway Estuary, Kent, UK". *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 44, pp. 933-944.
- 53- Sposito G. Lund L.J. and Chang A.C. 1982. Trace metal chemistry in air-zone field soils amended sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, Pb in solid phases. *Soil Science Society of America journal* 46:260-264.
- 54- StatSoft, Inc. 2001. STATISTICA, (data analysis software system). Version 6.0

- 55- Taghipour M., Ayoubi S. and Khademi H. 2011. Contribution of lithologic and anthropogenic factors to surface soils heavy metals in western Iran using of multivariate geostatistical analysis. *Soil and Sediment Contamination*, 20:921-937.
- 56- Taylor M.D. and Percival H.J. 2001. Cadmium in soil solutions from a transect of soils away from a fertilizer bin. *Environmental Pollution* 113:35-40.
- 57-
- 58- Tchienkoua, M., and Zeck, W. 2004. Statistical analysis of soil variability in humid forest landscape of central Cameroon. *Intern. J. Appl. Earth Observ. Geoinform.* 5: 69–79.
- 59- Tobias, F.J., Bech, J., Sanchez, P.(1997). "statistical approach to discriminated background and anthropogenic input of trace elements in soils of Catalonia, Spain. "Water, Air and Soil Pollution, Vol. 100, pp. 63-78.
- 60- Xie S., Dearing J.A., Boyle J.F., Bloemendal J. and Morse A.P. 2001. Association between magnetic properties and element concentrations of Liverpool street dust and its implications. *Journal of Applied Geophysics*, 48:83-92.
- 61- Zagrodzki P. Zamorska L. and Borowski P. 2003. Metal (Cu, Zn, Fe, Pb) concentrations in human placentas. *Central European J Public Health* 4:11-18.
- 62- Zhang, C. (2006). "Using multivariate analysis and GIS to identify pollutants and their spatial patterns in Urban Soils in Galway, Ireland". *Environmental pollution*, Vol. 142, pp. 501-511.
- 63- Zhang XY, Lin FF, Wong MF, Feng XL, Wang K (2009) Identification of soil heavy metal sources from anthropogenic activities and pollution assessment of Fuyang County, China. *Environ Monit Assess* 154:439–449.
- 64- Zhuang P. McBride M.B. Xia H. Li N. and Li Z. 2009. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China. *Science of the Total Environment* 407(5):1551–1561.
- 65- Zitko, V.(1994). "Principal Components analysis in the evaluation of environmental data". *Marine Pollution Bulletin*, Vol.28, pp.718-722.