

ارزیابی تأثیر آلودگی نفتی بر شدت آب‌گریزی خاک در بختیاردشت اصفهان

نسرین سعادت¹، ناصر دواتگر، محسن رودپیما، محمدرضا مصدقی و عبدالامیر بستانی

دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه شاهد تهران؛ saadatinasrin@yahoo.com

استادیار موسسه تحقیقات خاک و آب کشور؛ n_davatgar@yahoo.com

استادیار دانشگاه شاهد تهران؛ roodpeyma@yahoo.co.uk

دانشیار دانشگاه صنعتی اصفهان؛ mosaddeghi@cc.iut.ac.ir

استادیار دانشگاه شاهد تهران؛ Bostani@shahed.ac.ir

دریافت: 94/1/19 و پذیرش: 94/7/11

چکیده

حضور ترکیبات نفتی در خاک می‌تواند سبب بروز سمیت برای انسان و سایر موجودات زنده و نیز آلودگی آب‌های زیر زمینی شود. هیدروکربن‌های نفتی به دلیل قابلیت زیست تخریبی‌شان یکی از شایع‌ترین گروه‌های آلوده‌کننده آلی در محیط زیست می‌باشند. بنابراین پالایش مکان‌های آلوده به ترکیبات نفتی امری ضروری و مهم می‌باشد. این مطالعه با هدف تعیین پراکنش و شدت آلودگی نفتی ناشی از پسماندهای نفتی پالایشگاه اصفهان و تأثیر آن بر اندازه آب‌گریزی خاک با استفاده از روش زمین آماری در منطقه بختیاردشت اصفهان انجام شد. نمونه‌برداری از خاک در 100 مکان با الگوی شبکه‌ای به فاصله 100 متر انجام شد. متغیرهای هیدروکربن‌های نفتی کل، آب‌گریزی خاک و برخی خصوصیات خاک اندازه‌گیری شدند. بر اساس نتایج، متغیرها از مدل نیم‌تغییرنمای کروی پیروی کرده و دارای ساختار مکانی متوسط بودند. خاک منطقه در اغلب مکان‌ها دارای غلظت هیدروکربن‌های نفتی کل بیش از حد مجاز جهانی در خاک (0/1 درصد) بودند. تغییر پذیری و توزیع مکانی آب‌گریزی خاک عمدتاً به وجود ترکیبات هیدروکربن‌های نفتی کل در منطقه وابسته شد. ترکیبات نفتی به علت قرار گرفتن به صورت پوشش‌های آب‌گریز در سطوح خاکدانه باعث افزایش آب‌گریزی شدند. بیش‌تر خاک‌های منطقه به علت غلظت متفاوت آلاینده‌های نفتی در خاک در گروه‌های نسبتاً آب-گریز (5 تا 60 ثانیه) تا بی‌نهایت آب‌گریز (بیش از 3600 ثانیه) قرار گرفتند و به نظر می‌رسد با کاهش نفوذ آب به خاک، کاهش رطوبت خاک و تشدید روان‌آب، سبب محدودیت در فراهمی آب در خاک برای رشد گیاه شود.

واژه‌های کلیدی: ترکیبات نفتی، زمین‌آمار، هیدروکربن‌های نفتی کل

¹ نویسنده مسئول، آدرس: تهران، دانشگاه شاهد تهران، دانشکده کشاورزی، گروه مهندسی علوم خاک

مقدمه

ایران یکی از کشورهای نفت خیز جهان است که هر سال مقدار زیادی نفت از نقاط جنوبی آن استخراج و در مناطق دیگر پالایش می‌شود. رها شدن نفت در خاک به هنگام استخراج، حمل و پالایش سبب آلودگی خاک و در نتیجه تخریب محیط زیست می‌شود (شهریاری و همکاران، 1385). در اواسط سال 1980 میلادی از حضور آلاینده‌های نفتی در خاک به عنوان یک مسئله بحرانی زیست محیطی در دنیا یاد شد (لیانگ و همکاران، 2012). آلودگی نفتی در خاک باعث کاهش رشد گیاهان و تغییر هدایت الکتریکی، pH، کربن‌آلی، چگالی ظاهری و تخلخل می‌شود (تاکاویرا و همکاران، 2014). یکی از مهم‌ترین نگرانی‌های حامیان محیط زیست رها شدن پسماندها و ضایعات نفتی پالایشگاه‌های نفت به محیط زیست به ویژه خاک است. مدت‌هاست که مواد نفتی و مشتقات آن در اثر حمل و نقل یا ذخیره سازی موجب آلودگی خاک می‌شود. حذف آلودگی‌های نفتی از خاک همواره از مهم‌ترین مسائل سازمان محیط زیست کشور است (بسالت‌پور و همکاران، 1389).

ترکیبات نفتی از جمله مهم‌ترین آلاینده‌های آلی محیط زیست به ویژه خاک هستند که به سبب سمی بودن، ورود این ترکیبات به زنجیره غذایی موجودات زنده و خصوصیات سرطان‌زایی برای موجودات زنده به ویژه انسان و آلودگی منابع آب زیر زمینی و سطحی، به یکی از مهم‌ترین نگرانی‌های حامیان محیط زیست تبدیل شده است (گارسیا و همکاران، 2011). از سویی این دسته از آلاینده‌های آلی پایداری زیادی در خاک دارند و انباشته شدن تدریجی آن‌ها در خاک در طول زمان، موجب اختلال در کارکرد طبیعی خاک، مانند کاهش عملکرد محصولات کشاورزی و تغییر در ویژگی خاک‌های آلوده می‌شود (لیانگ و همکاران، 2012).

بخش عمده‌ای از ترکیبات نفتی را هیدروکربن‌های نفتی کل¹ (TPHs) شامل می‌شود که یک اصطلاح مورد استفاده برای توصیف یک خانواده بزرگ شامل چند صد ترکیبات شیمیایی با منشأ نفت خام است. هیدروکربن-نفتی کل مخلوطی از مواد شیمیایی است، اما همه آن‌ها به طور عمده از هیدروژن و کربن، به نام هیدروکربن ساخته شده‌اند (سوجا و همکاران، 2014). حضور آلاینده‌های نفتی در خاک می‌تواند بر ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی و بیولوژیکی خاک تأثیر مهمی داشته باشد، از جمله این آثار می‌توان به آب‌گریزی، کاهش نفوذ پذیری و تغییر در

ویژگی‌های ساختمانی خاک اشاره کرد (هالت و همکاران، 1999). آب‌گریزی به کاهش آب‌پذیری و نگهداشت آب در خاک، ناشی از پوشش‌های آب‌گریز روی ذرات خاک گفته می‌شود (دکر و ریتسما، 1994). آلودگی هیدروکربنی باعث افزایش آب‌گریزی خاک و کاهش حفظ رطوبت در خاک شنی می‌شود (تاکاویرا و همکاران، 2014). حتی وجود یک لایه از ترکیبات آلی روی سطح خاک می‌تواند ویژگی آب‌پذیری خاک را به طور چشم‌گیر کاهش دهد (باچمن و همکاران، 2002). نوع پوشش گیاهی، کاربری خاک، رطوبت، خواص و نوع خاک بر وقوع و شدت آب‌گریزی مؤثر است (زاوالا و همکاران 2009 و بادیا و همکاران، 2013).

درک جامع از توزیع ترکیبات آلاینده‌های نفتی در مکان‌های آلوده و رابطه بین آلودگی نفتی خاک و ویژگی‌های فیزیکی، ژئوشیمیایی و بیولوژیکی خاک کمک بسیاری به احیای و بازسازی مکان‌های آلوده می‌کند (لیانگ و همکاران، 2012). در مدیریت بحران آلودگی، شناخت وسعت و شدت منطقه آلوده خیلی مؤثر است، برای تعیین وسعت و شدت آلودگی می‌توان از تلفیق روش زمین‌آماری و پهنه‌بندی استفاده شود. کارلون و همکاران (2008) بیان کردند، یکی از حیاتی‌ترین اقدامات و ارزیابی قبل از هر گونه تصمیم‌گیری برای بازسازی محل، ارزیابی کامل خصوصیات مکان آلوده است. زمین-آمار شاخه‌ای از علم کاربردی است که با استفاده از اطلاعات حاصل از نقاط نمونه‌برداری شده، قادر به ارائه مجموعه وسیعی از تخمین‌گرهای آماری به منظور برآورد ویژگی مورد نظر در نقاط نمونه‌برداری نشده می‌باشد (محمدی، 1385). یکی از دشواری‌های اصلی در ارزیابی وضعیت یک منطقه عدم امکان نمونه‌برداری از تمام نقاط آن منطقه می‌باشد. بدین منظور از راهکارهای مناسب جهت تعمیم نتایج از نقاط اندازه‌گیری شده به سایر نقاط استفاده می‌شود. یکی از راهکارهای تجزیه و تحلیل مکانی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها، استفاده از روش‌های میان‌یابی برای مطالعه الگوی توزیع مکانی این داده‌ها، باز‌نمایی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی و آلودگی خاک و تهیه نقشه‌های مورد نظر می‌باشد (محمدی، 1385 و محمدی و متقیان، 2011) که می‌تواند در تصمیم سازی های مدیریت‌های بحران کارآمد باشد. در همین راستا این مطالعه با هدف تعیین پراکنش و شدت آلودگی نفتی و تأثیر آن بر اندازه آب‌گریزی خاک با استفاده از روش زمین آماری در منطقه بختیاردشت اصفهان انجام شد.

¹Total Petroleum Hydrocarbons

مواد و روش‌ها

ناحیه مورد مطالعه و الگوی نمونه برداری

این تحقیق در قطعه زمینی به مساحت صد هکتار واقع در منطقه بختیاردهشت اصفهان انجام شده است. این منطقه بخشی از فضای سبز اطراف پالایشگاه نفت اصفهان بوده که بین طول جغرافیایی 51 درجه و 31 دقیقه و 55 ثانیه تا 51 درجه و 32 دقیقه و 32 ثانیه شرقی و عرض 32 درجه و 47 دقیقه و 32 ثانیه تا 32 درجه و 48 دقیقه و 25 ثانیه شمالی قرار دارد. این منطقه دارای میانگین ارتفاع 1607 متر از سطح دریا می‌باشد. خاک بخشی از منطقه به علت رها سازی ترکیبات نفتی در سال‌های دور آلوده شده است و همچنان اثر آلودگی باقی مانده است. در برخی از مناطق پوشش گیاهی تحت تأثیر قرار گرفته‌اند و از بین رفته‌اند. از خاک سطحی منطقه مورد مطالعه در عمق 0-30 سانتی متری در 100 مکان با الگوی نمونه برداری شبکه‌ای به فاصله 100 متر در 100 متر نمونه برداری انجام شد. مختصات محل هر موقعیت نمونه برداری، با استفاده از دستگاه GPS¹ (سیستم موقعیت یاب جهانی) ثبت شد (شکل 1).

تجزیه‌های آزمایشگاهی

پس از انتقال نمونه‌های خاک به آزمایشگاه ابتدا نمونه‌ها هوا خشک و سپس از الک دو میلی متری عبور داده شدند. متغیرهای pH خاک در گل اشباع (رودز، 1982)، بافت خاک به روش هیدرومتر (گی و بادر، 1989) و هیدروکربن‌های نفتی کل (TPHs) به روش تکان دادن مکانیکی (سونگ و همکاران، 2002) اندازه‌گیری شدند. یکی از روش‌های تخمین پایداری آب‌گریزی خاک روش زمان نفوذ قطره آب² (WDPT) است (دکر و همکاران، 1994). در این روش از هر محل نمونه برداری کلوخه‌هایی بدون دست خوردگی و خراشیدگی برداشته شد. این اندازه‌گیری برای هر نمونه خاک در 9 تکرار انجام شد. به طوری که اگر زمان نفوذ قطره آب کمتر از 5 ثانیه باشد خاک آب‌دوست، بین 5-60 ثانیه باشد خاک نسبتاً آب‌گریز، بین 60-600 ثانیه خاک آب‌گریز، بین 600-3600 ثانیه خاک بی‌نهایت آب‌گریز است (دبانو، 1981).

آمار توصیفی

پس از اندازه‌گیری ویژگی‌های خاک در نقاط مورد مطالعه، آمار توصیفی متغیرها (حداقل، حداکثر، میانگین، میانه، واریانس، چولگی، کشیدگی و ضریب تغییرات)

محاسبه شدند. بدین منظور از نرم افزار SPSS (نسخه 16) استفاده شد. به منظور ارتباط بین هیدروکربن‌های نفتی کل، آب‌گریزی خاک، pH و رس) از ضریب همبستگی خطی پیرسون در نرم افزار SPSS (نسخه 16) استفاده شد. نرمال بودن توزیع فراوانی این ویژگی‌ها با استفاده از آزمون معنی دار شدن چولگی (زر، 1974) ارزیابی شدند. همچنین ویژگی‌هایی که از توزیع فراوانی نرمال برخوردار نبودند با استفاده از تبدیل لگاریتمی داده‌ها نرمال شدند.

ارزیابی ساختار مکانی و پهنه بندی

ابزار بررسی ساختار مکانی در شرایط صد فرضیات پایایی، نیم‌تغییرنما است. تغییرنما به بررسی و شناخت ویژگی‌های ساختاری متغیر ناحیه‌ای می‌پردازد. اگر نیم‌تغییرنما به آستانه معینی برسد و در نتیجه دامنه تأثیر مشخصی داشته باشد، نشان دهنده ساختار مکانی و برقراری شرایط ایستایی است. با توجه به این که محاسبه تغییرنما برای همه جامعه مورد مطالعه امکان پذیر نمی‌باشد، نیم‌تغییرنما در یک فاصله تفکیک مشخص به وسیله تابع زیر تخمین زده شد (بورگس و همکاران، 1980):

(1)

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum [Z(x+h) - Z(x)]^2$$

$\gamma(h)$ مقدار نیم‌واریانس، $Z(x)$ مقدار متغیر مورد نظر در موقعیت x و $Z(x+h)$ مقدار متغیر مورد نظر در نقطه‌ی $x+h$ و $N(h)$ تعداد جفت نمونه‌های بکار رفته در محاسبه، به ازای هر فاصله h است.

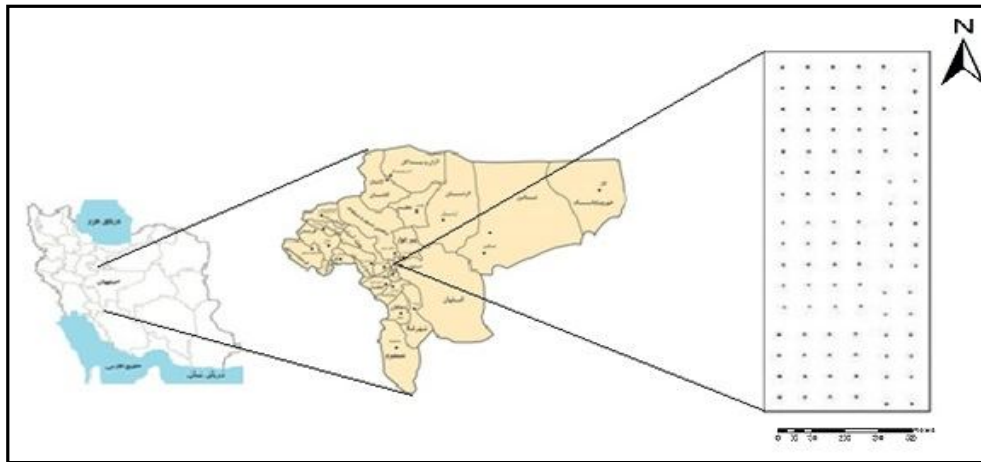
برای تعیین همسان‌گرد یا ناهمسان‌گرد بودن متغیرها مورد مطالعه، از نیم‌تغییرنماهای جهتی در امتدادهای (0.45 90 135 درجه) مختلف با زاویه تحمل 22/5 درجه استفاده و پدیده ناهمسان‌گردی با استفاده از تغییرنمای سطحی ارزیابی شد. مدل‌های تغییرنمای کروی، نمائی، خطی و اثر قطعه‌ای بر نیم‌تغییرنمای تجربی متغیرهای مورد مطالعه برازش داده شد. صحت برازش مدل‌ها با استفاده از ضریب تبیین (R^2) بالاتر و مجموع مربعات باقی‌مانده (RSS) کمتر انجام شد. بهترین مدل برازش شده از نوع آستانه‌دار مانند کروی بود، بنابراین از مولفه‌های آن برای درون‌یابی متغیرها در نقاط نمونه برداری نشده به روش کریجینگ استفاده شد. درون‌یابی متغیرها پس از انتخاب مدل مناسب به روش کریجینگ معمولی توسط نرم افزار GS⁺ (نسخه 5/1) انجام شد. قدرت ساختار مکانی متغیرها با استفاده از نسبت همبستگی مکانی متغیرهای مورد مطالعه ارزیابی شد، همبستگی مکانی از نسبت اثر قطعه‌ای به آستانه نیم-تغییرنما برای هر یک از متغیرها محاسبه شد. به این ترتیب

1. Global Positioning System

2. Water Droplet Penetration Time

در صورتی که نسبت همبستگی در مورد متغیری برابر با 100 درصد گردد، یا شیب منحنی تغییرنما، نزدیک به صفر باشد، متغیر مربوطه فاقد وابستگی مکانی می‌باشد (میلر و همکاران، 1988). برای رسم نقشه‌ها از نرم افزار ArcGIS (نسخه 9/3) استفاده شد.

اگر نسبت همبستگی یا درجه همبستگی کم‌تر از 25 درصد باشد، بیان‌گر وابستگی مکانی قوی متغیر مورد مطالعه است. مقادیر 25 تا 75 درصد به عنوان وابستگی مکانی متوسط و مقادیر بیش از 75 درصد معرف وابستگی مکانی ضعیف خواهند بود (کمردلا و همکاران، 1994).



شکل 1- موقعیت منطقه مورد مطالعه و نقاط نمونه‌برداری

کشیدگی و ضریب تغییرات) ویژگی‌های pH خاک، رس، هیدروکربن‌های نفتی کل (TPHs) و آب‌گریزی خاک در جدول 1 نشان داده شدند. بر اساس آزمون معنی‌داری چولگی، ویژگی‌های pH و رس دارای چولگی غیرمعنی-دار و توزیع نرمال بودند. ویژگی‌های هیدروکربن‌های نفتی کل و آب‌گریزی دارای چولگی مثبت (به سمت راست) معنی‌دار و توزیع غیرنرمال شدند. چولگی معنی-دار دلالت بر غیرنرمال بودن توزیع فراوانی داده‌ها دارد و هر اندازه مقدار آن بیش‌تر باشد نشان‌دهنده غیریکنواخت بودن واریانس، وجود جوامع فرعی و یا داده‌های پرت می‌باشد (یونگ و همکاران، 1999). کلاس بافت خاک غالب در این منطقه لوم رسی‌شنی، لوم و لوم‌رسی بود که نشان از بافت خاک متوسط در منطقه است.

ضریب تغییرات معیاری از تغییر پذیری نسبی است. بر اساس طبقه‌بندی ویلینگ و درس (1985) خصوصیات خاک با ضریب تغییرات بیش از 35 درصد دارای تغییرپذیری زیاد، بین 15 تا 35 درصد دارای تغییرپذیری متوسط و کمتر از 15 درصد دارای تغییرپذیری کم می‌باشد. ویلینگ و درس (1985) اعلام کردند که ضریب تغییرات کم ناشی از اثر عوامل ذاتی مانند مواد مادری و ضریب تغییرات بیش‌تر عمدتاً ناشی از اثر عوامل مدیریتی است. متغیرهای pH و رس دارای تغییرپذیری کم و هیدروکربن‌های نفتی کل و آب‌گریزی خاک دارای تغییرپذیری بالا بودند. بالا بودن ضریب تغییرات TPHs

به منظور ارزیابی صحت پیش‌بینی روش درون-یاب کریجینگ با استفاده از روش اعتبارسنجی جک نایف از آماره‌های میانگین خطای تخمین¹ (ME) و ریشه میانگین مربعات خطای نرمال شده² (NRMSE) استفاده شد (هنگل و همکاران، 2007 و اولیور و همکاران، 2014):

$$ME = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [Z^*(x_i) - Z(x_i)]$$

$$NRMSE = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [Z^*(x_i) - Z(x_i)]^2}}{\overline{Z(x)}}$$

$Z^*(x_i)$ مقدار برآورد شده در نقطه x_i

مقدار مشاهده شده در نقطه x_i و n تعداد نقاط و $\overline{Z(x)}$ میانگین مشاهدات می‌باشند. در شرایطی که میانگین خطا و ریشه میانگین مربعات خطای تخمینی کمینه شوند، پیش‌بینی ویژگی‌های خاک توسط روش‌های درون‌یاب از صحت بیش‌تر برخوردار است (هنگل و همکاران، 2007).

نتایج و بحث

آمار توصیفی ویژگی‌های مورد بررسی

آماره‌های توصیفی (شامل حداقل، حداکثر، میانگین، میانه، مد، انحراف معیار، واریانس، چولگی،

1. Mean estimation error

2. Normalized Root Mean Square Error

(98%) ناشی از اثر عوامل مدیریتی (آلوده نمودن خاک به ترکیبات نفتی و غیریکنواختی توزیع این ترکیبات در قسمت‌های مختلف منطقه) می‌باشد.

جدول 1- آمار توصیفی متغیرهای خاک مورد مطالعه در منطقه

ویژگی	واحد	حداقل	حداکثر	میانگین	میان	مد	انحراف معیار	واریانس	چولگی	کشی‌دگی	ضریب تغییرات (درصد)
رس	درصد	16	28	23/39	24	24	2/91	8/5	-0/36	-0/52	12/44
pH	-	7/17	8/13	7/65	7/46	7/66	0/2	0/04	-0/01	-0/13	2/61
TPHs	درصد	0/012	9/52	1	0/66	0/65	0/98	0/97	4/55*	25/14*	98
WDPT	ثانیه	1/08	6684/33	630/16	1/08	2/04	617/47	381278/4	2/6*	6/39*	97/98

TPHs: هیدروکربن‌های نفتی کل، WDPT: آب‌گریزی خاک

است. رابطه مثبت و معنی‌داری در سطح احتمال یک درصد بین TPHs با آب‌گریزی خاک وجود داشت (اسین و همکاران، 2010). وجلمن و همکاران (2013) بیان کردند که وجود ترکیبات آلی با زنجیره‌های طولانی و افزایش زاویه تماس با آب باعث افزایش شدت آب‌گریزی می‌شوند. روی و مک‌گیل (2001) بیان کردند آلودگی خاک به ترکیبات نفتی سبب ایجاد آب‌گریزی در خاک می‌شود، و ترکیبات هیدروکربنی نسبت به مواد آلی بومی خاک آب‌گریزی پایدارتری (بیش‌تر از 600 ثانیه) در خاک ایجاد می‌کنند

ضریب تغییرات آب‌گریزی خاک (97/98%) نیز نزدیک به هیدروکربن‌های نفتی کل بود. انتظار بر این است با افزایش غلظت آلاینده‌های نفتی در خاک درصد سطوحی که دارای پوشش هیدروکربنی می‌شوند و سطوح ذرات آب‌گریز خاک اضافه می‌شود (دوئر و همکاران، 2000). بنابراین غیریکنواختی و تغییر در مقدار TPHs در خاک غیریکنواختی آب‌گریزی را در پی دارد

همبستگی بین متغیرهای مورد بررسی

نتایج ارزیابی همبستگی خطی پیرسون بین ویژگی‌های مطالعه شده خاک در جدول 2 نشان داده شده

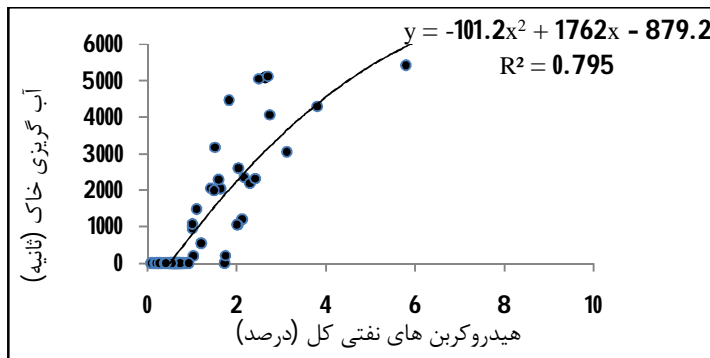
جدول 2- ماتریس ضرایب همبستگی ویژگی‌های اندازه‌گیری شده در منطقه مورد مطالعه

ویژگی	رس	pH	TPHs	WDPT
رس	1			
pH	0/07	1		
TPHs	-0/14	-0/33**	1	
WDPT	-0/13	-0/41**	0/84**	1

** معنی‌داری در سطح احتمال 1 درصد

می‌گیرد که رطوبت‌پذیری خاک را کاهش می‌دهد. تشکیل ترکیبات آب‌گریز هیدروکربنه بر سطوح ذرات معدنی و پوشش سطح خاکدانه‌ها با ترکیبات آب‌گریز، دو عاملی هستند که آب‌گریزی خاک‌های آلوده به ترکیبات نفتی را تحت تأثیر قرار می‌دهند (روی و مک‌گیل، 2001). در خاک‌های آب‌گریز آلوده به نفت بهره‌گیری از حلال‌های قطبی باعث حذف کامل آب‌گریزی خاک می‌شود، در حالی که استفاده از حلال غیرقطبی آب‌گریزی را به طور جزئی کاهش می‌دهد (روی و مک‌گیل، 1999).

با افزایش هیدروکربن‌های نفتی کل در خاک ناحیه آب‌گریزی خاک به شکل تابع درجه دوم افزایش معنی‌داری نشان داد (شکل 2). ترکیبات نفتی دارای مولکول‌های آلکیلی با زنجیره‌ی طولانی و مولکول‌های حلقوی با وزن مولکولی زیاد هستند که آب‌گریزی شدیدی را در خاک به همراه دارند. محققان دریافته‌اند که خاک‌های آلوده به ترکیبات نفتی سبب حذف برهم‌کنش بین گروه‌های قطبی مولکول‌های آلی و مولکول‌های آب می‌شود و سطوح خاک در معرض زنجیره‌ای از مولکول‌های آلکیلی قرار



شکل 2- رابطه رگرسیونی هیدروکربن‌های نفتی کل (TPHs) با آب‌گریزی خاک به روش زمان نفوذ قطره آب (WDPT)

ارزیابی ساختار مکانی

پس از ارزیابی توزیع فراوانی و تبدیل لگاریتمی در ویژگی‌هایی که از توزیع نرمال برخوردار نبودند، ارزیابی وضعیت همسان‌گردی آن‌ها بررسی شد. با رسم نیم‌تغییرنما در جهت‌های مختلف مشخص شد که نیم‌تغییر نما همسان‌گرد و دارای دامنه تأثیر و سقف نیم‌تغییرنما برای متغیرها مشابه بودند (نتایج نشان داده نشدند). بنابراین نیم‌تغییرنمای تجربی همه‌جهته آن‌ها ترسیم و مدل مناسب بر آن‌ها برازش داده شد (شکل 3). بهترین مدل برازش داده شده برای تمام ویژگی‌های اندازه‌گیری شده مدل کروی بود. مولفه‌های این مدل نیم‌تغییرنما شامل اثر قطعه‌ای، آستانه و دامنه تأثیر برای متغیرهای مختلف مورد مطالعه در جدول 3 نشان داده شدند. کمبردلا و همکاران (1994) نشان دادند که در شرایطی که بهترین مدل برازش شده از نوع سقف‌دار مانند کروی یا نمایی باشد، از مولفه‌های آن برای درون‌یابی متغیرها در نقاط نمونه‌برداری نشده به روش کریجینگ استفاده می‌شود.

در این تحقیق دامنه تأثیر برای متغیرهای TPHs (350 متر) و آب‌گریزی خاک (350 متر) با یکدیگر برابر و دارای بیشترین اندازه در ویژگی‌های مطالعه شده بودند. به طور کلی دامنه تأثیر ویژگی‌های مختلف، تابعی از مقیاس مورد مطالعه، فاصله نمونه‌برداری، برهم‌کنش ویژگی‌های خاک و ویژگی‌زمین نما می‌باشد (محمدی و متقیان، 2011). کلاس همبستگی متغیرهای مورد مطالعه نشان داد که هیدروکربن‌های نفتی کل و آب‌گریزی خاک از ساختار مکانی قوی‌تری نسبت به دیگر ویژگی‌ها برخوردار بودند. این نتایج نشان می‌دهد که دو ویژگی با توجه ساختار مکانی و دامنه تأثیر متفاوت‌تر از دیگر متغیرهای مورد مطالعه دارای رفتار مکانی مشابه هستند.

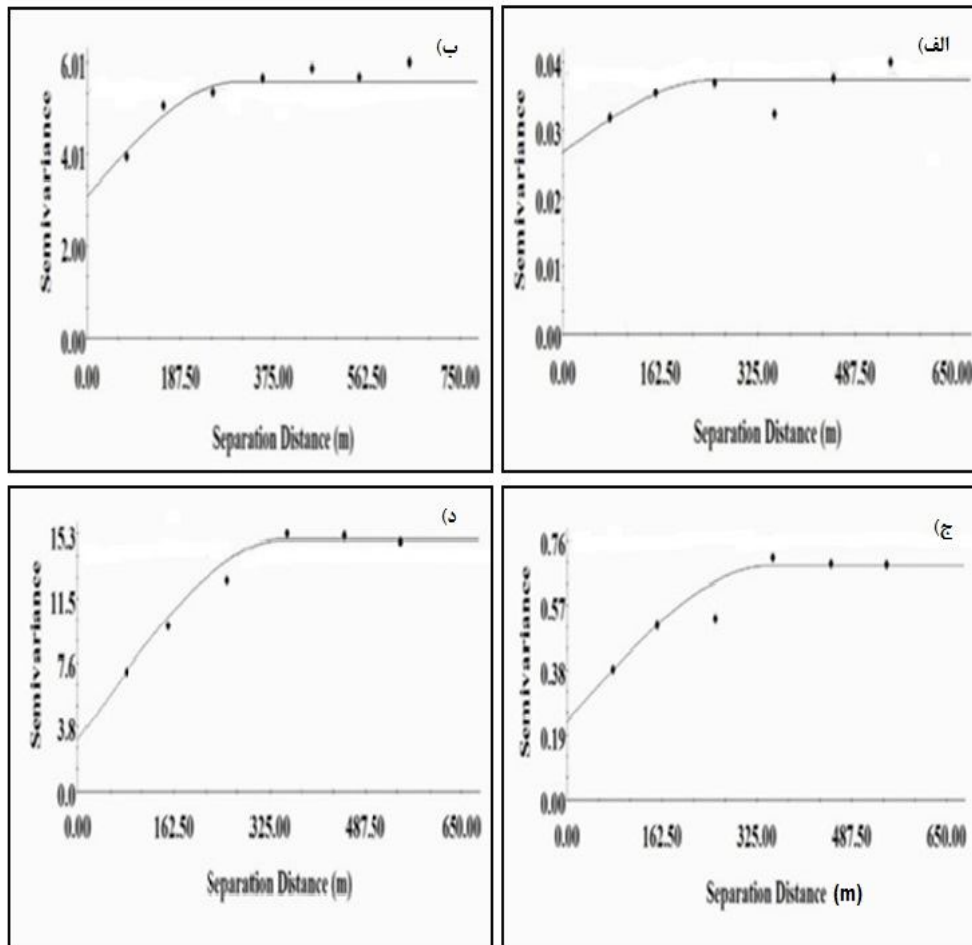
متغیر TPHs دارای بیشترین همبستگی ($r=0/84^{**}$) با WDPT بود (جدول 2). بنابراین انتظار می‌رود آب‌گریزی خاک که عامل مؤثری در کاهش نگهداشت خاک و افزایش روان آب بوده متأثر از عامل بیرونی مانند آلودگی نفتی خاک است.

ارزیابی صحت درون‌یابی

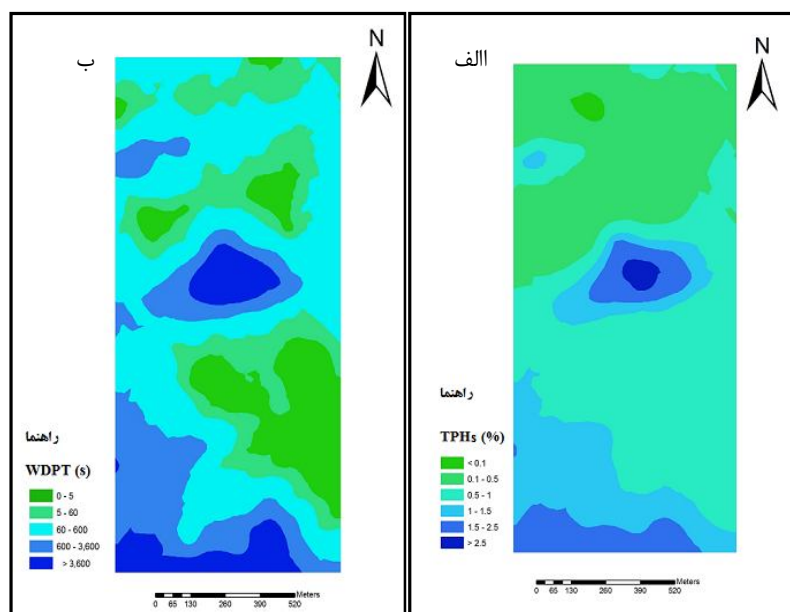
نتایج ارزیابی صحت درون‌یابی روش کریجینگ با استفاده از راهکار اعتبار سنجی جک نایف و آماره‌های میانگین خطا (ME) و ریشه میانگین مربعات خطای تخمین نرمال شده (NRMSE)، در جدول 4 نشان داده شدند. آماره NRMSE نزدیک به صفر متغیرهای مورد بررسی نشان داد، ویژگی‌ها از صحت تخمین خوبی برخوردار بودند. علت بالا بودن مقدار ME و RMSE در آب‌گریزی نسبت به دیگر متغیرها دامنه زیاد مقادیر این ویژگی است (جدول 1) که منجر به افزایش شدت تغییرات و غیریکنواختی شدید شده است. برای باز نمایی آب‌گریزی از روش وزن دهی عکس فاصله وزنی استفاده شد اما صحت آن کمتر از روش درون‌یاب کریجینگ بود (نتایج نشان داده نشدند).

بازنمایی آلودگی نفتی و آب‌گریزی خاک

هیدروکربن‌های نفتی کل در موقعیت‌های اندازه‌گیری شده در منطقه مورد مطالعه دارای میانگین یک و کمینه و بیشینه 0/012 و 9/52 درصد شد (جدول 1). توزیع مکانی آلاینده TPHs با روش کریجینگ نشان داد که در جنوب، مرکز و غرب منطقه TPHs بیش‌تری نسبت به دیگر بخش‌ها وجود دارد (شکل 4- الف). با توجه به حد مجاز جهانی TPHs در خاک (0/1 درصد) (نقل از لطفی‌نسب‌اصل، 2013)، درصد TPHs خاک در بیشتر منطقه مورد مطالعه بیش از حد مجاز جهانی بود.



شکل 3- نیم‌تغییرنمای درصد رس (الف)، pH (ب)، درصد هیدروکربن‌های نفتی کل (ج)، آب‌گیری خاک (د)



شکل 4- توزیع مکانی درصد هیدروکربن‌های نفتی کل (الف) و آب‌گیری خاک به روش زمان نفوذ قطره آب بر حسب ثانیه (ب) به روش کریجینگ در منطقه مورد مطالعه

جدول 3- مؤلفه‌های مدل‌های برازش داده بر نیم‌تغییرنماهای تجربی ویژگی‌های خاک اندازه‌گیری شده

ویژگی	واحد	مدل برازش داده شده	C_0	$C_0 + C$	$A_0(m)$	$(C_0 / C_0 + C) \times 100$	کلاس همبستگی مکانی	R^2	RSS
رس	درصد	کروی	3/1	5/6	300	55/35	متوسط	93/1	0/35
pH	-	کروی	0/023	0/0335	250	68/65	متوسط	61	1/88e10 ⁻⁵
کربن آلی	درصد	کروی	0/22	0/87	370	25/28	متوسط	85/5	0/04
TPHs	درصد	کروی	0/25	0/65	350	38/46	متوسط	85/7	0/014
WDPT	ثانیه	کروی	3/45	13/64	350	25/3	متوسط	97/4	1/81

C_0 : اثر قطعه‌ای، $C_0 + C$: آستانه یا سقف، A_0 : دامنه تأثیر، $(C_0 / C_0 + C) \times 100$: نسبت همبستگی مکانی، R^2 : ضریب تبیین، RSS: مجموع مربعات باقی مانده.

جدول 4- نتایج ارزیابی اعتبار کریجینگ برای صحت درون‌یابی متغیرهای مورد بررسی

ویژگی	واحد	ME	NRMSE
رس	درصد	-0/03	0/1
pH	-	0/001	0/02
TPHs	درصد	-0/15	1/29
WDPT	ثانیه	787/51	2/34

کوچک خاک مسدود شده و نفوذپذیری آب به درون خاک کاهش یابد.

در واقع بخش جامد هیدروکربن‌های نفتی کل دارای ترکیبات آلیفاتیک به صورت مولکول‌های غیرقطبی هستند (دوئر و همکاران، 2000)، بنابراین در آب حل نمی‌شوند و به صورت پوشش‌های آب‌گریز روی سطوح خاکدانه‌ها را پوشانده و نفوذ آب به درون خاک را کاهش می‌دهد. بخش سیال نفت نیز به تشدید آب‌گریزی در سطوح خاک می‌انجامد. با گذشت زمان و تبخیر مولکول‌های آلی کوچک و میعان دوباره آن روی سطوح ذرات خاک و منافذ آن با لایه‌ای آلی پوشانده شده و رطوبت‌پذیری خاک را کاهش می‌دهد (گوئیل و همکاران، 2007). لیانگ و همکاران (2012) نشان دادند که در مناطق آلوده به ترکیبات نفتی نفوذ آب به درون خاک بسیار کم‌تر از مناطق غیرآلوده می‌باشد.

دکر و همکاران (2009) بیان کردند ترکیبات آلی با تجمع در سطح ذرات خاک باعث افزایش آب‌گریزی می‌شوند. ذوالفقاری و همکاران (1387) بیان کردند آب‌گریزی خاک سبب کاهش ظرفیت نفوذ خاک، قابلیت دسترسی آب برای گیاهان و سبب افزایش روان‌آب می‌شود. دهیل و همکاران (2000) اعلام کردند آلودگی نفتی در خاک کاهش نگهداشت آب در خاک را در پی دارد و همچنین باعث افزایش آب‌گریزی و کاهش نفوذ

آب‌گریزی خاک پدیده‌ای کلیدی در پایداری فیزیکی خاک محسوب می‌شود. شدت آب‌گریزی خاک در موقعیت‌های اندازه‌گیری شده در منطقه مورد مطالعه به شدت متغیر و دارای میانگین 630 و حداقل و حداکثر 1/08 و 6684/33 ثانیه بود (جدول 1). ارزیابی پراکنش و توزیع مکانی با روش کریجینگ نشان داد که مرکز و غرب منطقه دارای آب‌گریزی بیشتری نسبت به سایر قسمت‌ها بودند (شکل 4-ب). با توجه به گروه‌بندی شدت آب‌گریزی خاک‌ها، خاک‌های بخش زیادی از جنوب و مرکز منطقه دارای درجه بی‌نهایت آب‌گریز، به شدت آب‌گریز و آب‌گریز هستند. بخش جنوب شرقی و نقاط پراکنده در شمال منطقه دارای وضعیت آب‌گریزی نسبتاً آب‌گریز و آب‌دوست هستند. مقایسه نقشه‌های درصد هیدروکربن‌های نفتی کل با آب‌گریزی نشان داد که متناسب با افزایش غلظت ترکیبات نفتی (TPHs) آب‌گریزی خاک نیز افزایش داشته است. در بخش مرکزی و جنوب منطقه که شدت غلظت ترکیبات نفتی (TPHs) زیاد بود، آب‌گریزی هم به شدت زیاد و خاک این بخش‌ها در گروه بی‌نهایت آب‌گریز قرار گرفت. غلظت بیش‌تر ترکیبات نفتی بر جداره منافذ خاک بر سطوح ذرات آب‌گریز خاک می‌افزاید و سبب افزایش آب‌گریزی آن شده است. انتظار می‌رود به علت قرارگیری هیدروکربن‌های جامد نفتی در سطح خاک بسیاری از منافذ متوسط تا

شده که نشان از مشکل نفوذ آب به خاک در بیش‌تر نقاط مورد مطالعه است. در این مطالعه رابطه بین هیدروکربن-های نفتی کل و شدت آب‌گریزی قوی بود. از سوی دیگر اندازه‌گیری هیدروکربن‌های نفتی کل سخت و زمان‌بر، اما اندازه‌گیری شدت آب‌گریزی آسان و سریع است. بنابراین شاخص شدت آب‌گریزی می‌تواند به عنوان یک روش جایگزین در مکان‌های آلوده نفتی در اقلیم خشک و نیمه خشک که کربن آلی بومی خاک کم، اما ترکیبات آلی نفتی زیاد هستند، برای ارزیابی ابتدایی شدت و وسعت مکان-های آلوده مطرح شود. این نتایج نشان داد که در مقیاس ناحیه‌ای شناسایی محدوده، وسعت، شدت آلودگی نفتی و پهنه‌بندی دقیق مکان‌های بحرانی آلودگی و آب‌گریزی می‌تواند در اصلاح آلودگی خاک، احیای موفقیت آمیز مکان آلوده و مدیریت آب کارآمد باشد.

آب به درون خاک و ایجاد جریان ترجیحی و انگشتی می‌شود. جریان ترجیحی نیز باعث انتقال آلودگی‌ها و عناصر خطرناک به ویژه فلزات سنگین به اعماق خاک و سفره‌های آب‌های زیرزمینی می‌شود.

نتیجه‌گیری

ارزیابی نتایج با استفاده از زمین آمار نشان داد که تغییر پذیری و توزیع مکانی متغیر آب‌گریزی خاک عمدتاً به وجود ترکیبات هیدروکربن‌های نفتی کل در منطقه وابسته شد. کل خاک منطقه مورد مطالعه به جز بخش کوچکی در شمال، دارای غلظت هیدروکربن‌های نفتی کل بیش از حد مجاز جهانی بوده لذا سطوح خاکدانه‌ها آب-گریزی زیادی را از خود نشان دادند. خاک منطقه به علت حضور آلاینده‌های نفتی در خاک از وضعیت آب‌گریزی نسبتاً آب‌گریز تا بی‌نهایت آب‌گریز در مناطق با غلظت زیاد هیدروکربن‌های نفتی کل (ترکیبات نفتی) برخوردار

فهرست منابع:

1. بسالت پور، ع، حاج عباسی، م، درستکار، و. و. غ. ترابی. 1389. اصلاح خاک‌های آلوده به هیدروکربن‌های نفتی به روش ترکیبی زمین پالایی - گیاه پالایی. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی. علوم آب و خاک. 53: 129-142.
2. ذوالفقاری، ع، و م. ع. حاج عباسی. 1387. تاثیر تغییر کاربری اراضی بر خصوصیات فیزیکی و آب‌گریزی خاک در مراتع فریدون شهر و جنگل‌های لردگان. علوم آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی). 22: 251-262.
3. شهریار، م، ثوابی فیروز آبادی، غ، مینایی تهرانی، د، و م. پدیداران. 1385. تاثیر مخلوط دو گیاه یونجه (*Medicago sativa*) و فسکیو (*Festuca arundinacea*) در گیاه پالایی خاک آلوده به نفت خام سبک. مجله علوم محیطی. 13: 33 - 40.
4. محمدی، ج. 1385. آمار مکانی (ژئواستاتستیک). جلد دوم. انتشارات پلک. تهران.
5. Bachmann, J., and R., Vander Ploeg. 2002. A review on recent developments in soil water retention theory: interfacial tension and temperature effect. J. Plant Nutr. Soil Sci. 105: 468- 478.
6. Badia, D., Aguirre, J. A., Marti, C., and M. A., Márquez. 2013. Sieving effect on the intensity and persistence of water repellency at different soil depths and soil types from NESpain. Catena 108, 44-49.
7. Burgess, T. M., and R. Webster. 1980. Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties: I. The variogram and punctual kriging. Soil Sci. J. 31:315-331.
8. Cambardella, C. A., Moorman, T. B., Novak, J. M., Parkin, T. B., Karlen, D. L., Turco, R. F., and A. E. Konopka. 1994. Field-Scale variability of soil properties in central Iowa soils. Soil Sci. Soc. Am. 58: 1501- 1511.
9. Carlon, C., Pizzol, L., Critto, A., and A. Marcomini. 2008. A spatial risk assessment methodology to support the remediation of contaminated land. Environ. Int. 34: 397- 411.
10. DeBano, L. 1981. Water repellent Soils: A state-of-the art, Pacific southwest forest and range experiment station. Berkeley (California). 1- 21.
11. Dekker, L.W., and C.J. Ritsema. 1994. How water moves in a water repellent sandy soil: I. Potential and actual water repellency. Water Resour. Res. 30, 2507-2517.

12. Dekker, L., Ritsema, C., Oostindie, K., Moore, D. and J. Weseling. 2009. Methods for determining soil water repellency on field-moist samples. *Water Resource Res.* 45: W00D33 (1-6).
13. Diehi, D., Ellerbrock, R. and G. Schaumann. 2000. Influence of drying conditions on wettability and drift spectroscopic C-H band of soil samples. *Eur. J. Soil Sci.* 60: 557- 566.
14. Doerr, S. H., Shakesby, R. and R. P. Walsh. 2000. Soil water repellency: its causes, characteristics and hydro- geomorphological significance. *Earth Sci.* 51: 33- 65.
15. Essien, O. and I. John. 2010. Impact of crude – oil spillage pollution and chemical remediation on agricultural soil properties and crop growth. *J. Application Sci.* 14: 147- 154.
16. Garcia, B., Parras-Alcantara, L. and M. Albornoz. 2011. Effects of oil mill wastes on surface soil properties runoff and soil losses in traditional olive groves in southern Spain. *Catena.* 85: 187-193.
17. Gee, G. W. and J. W. Bauder. 1986. Particle-size analysis. p. 383-412. In: A. Klute (ed.) *Methods of Soil Analysis. Part 1.* 2nd ed. ASA, Soil Sci. Soc. Am, Madison, WI. USA.
18. Goebel, M. O., Woche, S., Bachmann, J., Lamparter, A. and W. R. Fischer. 2007. Significance of wettability- induced changes in microscopic water distribution for soil organic matter decomposition. *Soil Sci.* 71: 1593- 1599.
19. Hallet, P. D., and I. M. Young. 1999. Changes to water repellence of soil aggregates caused by substrate- induced microbial activity. *Eur. J. Soil Sci.* 50: 35- 40.
20. Hengl, T. 2007. *A Practical Guide to Geostatistical Mapping of Environmental Variables*, JRC.
21. Liang, Y., Zhang, X., Jian, C., Wang, B. and Li. Guanghe. 2012. Spatial variations of hydrocarbon contamination and soil properties in oil exploring fields across China. *J. Hazardous Materials.* 241- 242: 371- 378.
22. Lotfinasabasl, S., Gunale, V. R. and N. S. Rajurkar. 2013. Petroleum Hydrocarbons Pollution in Soil and its Bioaccumulation in mangrove species, *Avicennia marina* from Alibaug Mangrove. *Int. J. Adv. Res & Technol.* 2: 1- 7.
23. Miller, M., Singer, M. and D. Nielson. 1988. Spatial variability of wheat yield and soil properties on complex hills. *Soil Sci. Soc. Am.* 52: 1133-1141.
24. Mohammadi, J. and M. H. Motaghian. 2011. Spatial prediction of soil aggregate stability and aggregate associated organic carbon content at the catchment scale using geostatistical techniques. *Pedosphere.* 21(3): 389–399.
25. Oliver, M. A. and R. Webster. 2014. A tutorial guide to geostatistics: computing and modeling variograms and kriging. *Catena*, 113: 56–69.
26. Roy, J. L. and W. B. Mc Gill. 1999. Flexible conformation in organic matter coatings: An hypothesis about soil water repellency. *Can. J. Soil Sci.* 80: 143– 152.
27. Roy, J. L. and W. B. Mc Gill. 2001. Observation on the chemistry of organic materials in water- repellent soils. *Turfgrass Res. J.* 9: 428- 436.
28. Rhoades, J.D. 1982. Soluble salts. p. 167-179. In: A.L. page(ed.). *Method of soil analysis. Part2. Chemical and microbiological properties.* Agronomy monograph no. 9. 2nd ed. SSSA and ASA, Madison, WI.
29. Song, Y.F., Jing, X. Fleischmann, S. and B. M. Wilke. 2002. Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments. *Chemosphere* 48: 993-1001.
30. Suja, F., Rahim, F., Taha, M., Hambali, N., Razali, A., Khalid, A. and A. Hamzah. 2014. Effects of local microbial bioaugmentation and biostimulation on the bioremediation of total petroleum hydrocarbons (TPH) in crude oil contaminated soil based on laboratory and field observations. *International Biodeterioration & Biodegradation.* 90: 115- 122.

31. Takawira, A., Gwenzi, W., and P. Nyamugafata. 2014. Does hydrocarbon contamination induce water repellency and changes in hydraulic properties in inherently wettable tropical sandy soils. *Geoderma* 235–236: 279–289.
32. Vieira, S. R and A. PazGonzalez . 2003. Analysis of the spatial variability of crop yield and soil properties in small agricultural plots. *Bragantia*. 62:127-138.
33. Vogelmann, E., Reichert, J., Prevedello, J., Consensa, C., Oliveira, A., Awe, G. and J. Mataix- Solera. 2013. Threshold water content beyond which hydrophobic soils become hydrophilic: The role of soil texture and organic matter content. *Geoderma*. 209: 177- 187.
34. Wilding LP and L. R. Dress. 1983. Spatial variability and pedology. Pp: 83-116 In: Wilding LP, Smeckand NE and Hall GF (Eds). *Pedogenesis and soil taxonomy. I. Concepts and interactions*. Elsevier Sci. Pub. London.
35. Young, M. D. B., Gowing, J.W., Hatibu, N., Mahoo, H.M.F. and R.W Payton. 1999. Assessment and development of pedotransfer functions for Semi-Arid Sub-Saharan Africa. *Physics and Chemistry of the Earth –European Geophysical Soc.* 24: 845-849
36. Zar, J. 1974. *Biostatistical Analysis*. Prentice-Hall, Englewood Cliffe, NJ.
37. Zavala, L. M., Gonzalez, F. A., A. Jordan. 2009. Intensity and persistence of water repellency in relation to vegetation types and soil parameters in Mediterranean SW Spain. *Geoderma* 152, 361–374.

