

## استفاده از زئولیت برای کاهش آبگریزی یک خاک آلوده به ترکیبات نفتی

میثم فرزادیان، سعید حجتی\*، غلامعباس صیاد و نعیمه عنایتی ضمیر<sup>۱</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۴/۳۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۱/۲۱)

### چکیده

یکی از معضلات عمده خاک‌های آلوده به نفت به ویژه در مناطق خشک دنیا آبگریزی است. لذا روش‌های مختلفی مانند استفاده از کانی‌های رسی جهت از بین بردن و یا بهبود وضعیت آبگریزی این خاک‌ها پیشنهاد شده است. بر این اساس، این مطالعه با هدف بررسی تأثیر کاربرد یک نمونه کانی زئولیت ایرانی بر کاهش آبگریزی یک نمونه خاک آلوده به نفت استان خوزستان و بررسی تأثیر عوامل مختلف مانند رطوبت اولیه خاک (صفر، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی)، مقدار کاربرد کانی (۲، ۴ و ۸ درصد وزنی)، اندازه ذرات (۲۵-۵۳ میکرون و کوچک‌تر از ۲ میکرون) و نوع کاتیون موجود بر سطوح تبادل (سدیم و کلسیم) بر خاصیت آبگریزی خاک انجام شد. ویژگی آبگریزی خاک نیز از روش زمان نفوذ قطرات آب (Water Drop Penetration Time) تعیین گردید. نتایج حاکی از این است که بیشترین میزان کاهش در آبگریزی خاک مورد مطالعه در نتیجه کاربرد ۲ درصد زئولیت به دست می‌آید. همچنین نتایج نشان داد که استفاده از کانی‌های سدیم دار عملکرد بهتری نسبت به کانی‌های حاوی کلسیم دارند، به گونه‌ای که میانگین مدت زمان نفوذ قطرات آب به خاک در تیمار اشباع با سدیم ۲۳ درصد و در تیمار اشباع با کلسیم حدوداً ۵ درصد نسبت به شاهد کاهش ( $P < 0/05$ ) نشان داد. رطوبت ۳۰ درصد وزنی نیز با کاهش ۶۷ درصدی آبگریزی نسبت به شاهد بهترین عملکرد را در کاهش آبگریزی داشت. همچنین، کاهش اندازه ذرات کانی زئولیت تأثیر معنی‌داری بر کاهش آبگریزی خاک نشان نداد.

واژه‌های کلیدی: آبگریزی، آلودگی نفت، زئولیت، اندازه، کاتیون تبادل، رطوبت

۱. گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: s.hojati@scu.ac.ir

## مقدمه

ایران پس از عربستان سعودی به عنوان دومین کشور تولید کننده نفت در بین کشورهای عضو ایک به شمار می رود. به گونه ای که آمارها نشان می دهد که سهم ایران در سال ۲۰۰۸ میلادی در تولید نفت ایک به طور متوسط روزانه ۴/۲ میلیون بشکه بوده است (۲۵). این درحالی است که بیشترین میزان چاه های نفت ایران در استان خوزستان قرار دارد و از این رو آلودگی خاک به نفت و مشتقات آن یکی از مهم ترین انواع آلودگی های محیط زیست در این استان به شمار می رود. اضافه شدن هیدروکربن های نفتی و به صورت پوشش بر روی سطوح کلئیدهای خاک و یا در ماتریکس خاک منجر به ایجاد پدیده ای به نام آبگریزی در این اراضی شده است.

آبگریزی در واقع کاهش توانایی خاک برای جذب دوباره آب بعد از یک دوره خشکی طولانی است، به طوری که خاک برای دوره ای، از چند ثانیه تا چند روز یا چند هفته در برابر خیس شدن مقاومت می کند (۵ و ۱۱). پژوهش های مرتبط با این مسأله نشان داده است که عمدتاً دو سانتی متری سطح خاک بیشترین میزان آبگریزی را از خود نشان می دهد. لایه سطحی خاک رابطی بین پدوسفر و اتمسفر بوده و از این رو تأثیر عمده ای بر فرآیندهای مرتبط با این دو بخش دارد (۱۱). به علاوه، مطالعات نشان داده اند که آلودگی خاک به آلاینده های نفتی و همچنین فلزات سنگین باعث افزایش شدید آبگریزی در خاک می شود (۶). یافته های بازکو و همکاران (۳) حاکی از این است که در خاک های آلوده به هیدروکربن ها نظیر خاک های آلوده به نفت، آبگریزی خاک معمولاً پس از یک دوره خشکی طولانی مدت و در نتیجه کاهش رطوبت ظرفیت مزرعه ظاهر می شود.

وقوع آبگریزی در خاک باعث کاهش نفوذ آب به خاک، افزایش رواناب سطحی و شدت بخشیدن به فرسایش خاک، توزیع غیریکنواخت رطوبت در خاک، افزایش جریان ترجیحی، آبشویی سریع عناصر غذایی در خاک و کاهش رشد گیاه می شود. به دلیل اهمیت و اثرات آبگریزی خاک بر رشد گیاه،

فرسایش خاک، چرخه هیدرولوژی سطحی و زیرسطحی توجه به این موضوع در دهه های اخیر گسترش چشم گیری یافته است (۹). ذکر و ریسمما (۱۲ و ۱۳) بر اساس مدت زمان لازم برای نفوذ قطرات آب به یک خاک پنج کلاس مختلف پایداری آبگریزی را به شرح جدول ۱ پیشنهاد نموده اند.

لازم به توضیح است که روش های گوناگونی نظیر تنش سطحی بین جامد و هوا، اندازه گیری مدت زمان نفوذ قطرات آب در خاک (WDPT) کشش سطحی ۹۰ درجه و زاویه تماس جهت تعیین میزان آبگریزی خاک مورد استفاده قرار گرفته است. این روش ها یا وقت گیر بوده و یا به لحاظ اجرایی دارای مشکلاتی می باشند. از اینرو، تعیین آبگریزی خاک مستلزم استفاده از روشی است که در هزینه و وقت صرفه جویی نموده و به لحاظ اجرایی نیز آسان باشد. روش WDPT در مقایسه با روش های دیگر دارای سهولت و دقت بیشتری بوده و فاقد محدودیت هایی نظیر هزینه های اجرایی و محدودیت زمانی است. به علاوه، مطالعات زیادی از روش WDPT جهت تعیین خاصیت آبگریزی استفاده کرده اند (۲، ۳، ۱۰، ۱۶، ۱۷، ۱۸ و ۲۰). در این پژوهش نیز از روش WDPT جهت تعیین آبگریزی خاک استفاده شد.

به طور کلی، از میان روش های اصلاح آبگریزی خاک ها می توان به شخم زدن و هوادهی، آبیاری و خشک کردن، زیست پالایی، استفاده از کانی های رسی و آهک دهی اشاره نمود (۲۳). استفاده از کانی های رسی به دلیل دارا بودن بار الکتریکی و سطح ویژه زیاد از جمله روش های مؤثر جهت اصلاح آبگریزی خاک ها پیشنهاد شده است (۱۰، ۱۸ و ۲۳). مطالعات نشان داده است که شدت آبگریزی با مقادیر اندکی رس کاهش پیدا می کند؛ به گونه ای که بر اساس یافته های هارپر و گیلکس (۱۴) افزودن مقدار ۲-۱ درصد رس می تواند از وقوع پدیده آبگریزی در خاک جلوگیری کند. همچنین گزارش شده است که افزودن کانی های رسی به خاک های زراعی در استرالیا منجر به کاهش خاصیت آبگریزی و افزایش عملکرد گیاهان زراعی تا سه برابر شده است (۱۹). مطالعات حاکی از این است که تأثیر

جدول ۱. کلاس بندی خاک‌ها از لحاظ آلودگی بر اساس زمان نفوذ قطرات آب

غیر آلودگی	نسبتاً آلودگی	آلودگی	شدیداً آلودگی	بسیار آلودگی
کمتر از ۵ ثانیه	۵ تا ۶۰ ثانیه	۶۰ تا ۶۰۰ ثانیه	۶۰۰ تا ۳۶۰۰ ثانیه	بیش از ۳۶۰۰ ثانیه

فاکتوریل در ۵ تکرار و در دمای اتاق (۲۵±۲) انجام گرفت.

### نمونه برداری از خاک

نمونه برداری از خاک آلوده به نفت به صورت مرکب از اطراف چاه شماره ۲۴۳ در شرق شهر اهواز انجام شد. نمونه‌ها پس از انتقال به آزمایشگاه هوا خشک و پس از خرد کردن کلوخه‌ها، از الک ۲ میلی متری عبور داده شدند. به منظور اطمینان از آلودگی خاک مورد مطالعه به هیدروکربن‌های نفتی و تعیین مقدار هیدروکربن‌های نفتی در خاک مورد مطالعه از روش استاندارد آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA ۴۱۳/۱) استفاده شد (۲ و ۱۵). به این صورت که یک گرم خاک با ۱۰ میلی لیتر دی کلرومتان مخلوط و به مدت ۵ دقیقه تکان داده شد. سپس به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ گردید. آنگاه از محلول رویی یک میلی لیتر برداشت گردید و به ویال منتقل شد و به مدت ۴۸ ساعت به حال خود رها شد. پس از طی زمان ۴۸ ساعت وزن باقی مانده در ویال به عنوان مقدار کل هیدروکربن‌های نفتی (TPHs) برحسب میلی گرم بر کیلوگرم خاک برآورد گردید. همچنین در نمونه‌های مورد مطالعه بافت خاک بر اساس قانون استوکز و به روش هیدرومتر، هدایت الکتریکی (EC) در عصاره ۱ به ۱ خاک به آب و pH در سوسپانسیون ۱ به ۱ خاک و آب اندازه گیری شد. کربن آلی خاک مورد مطالعه نیز با استفاده از روش اکسیداسیون تر اندازه گیری گردید (۳).

### آماده سازی کانی

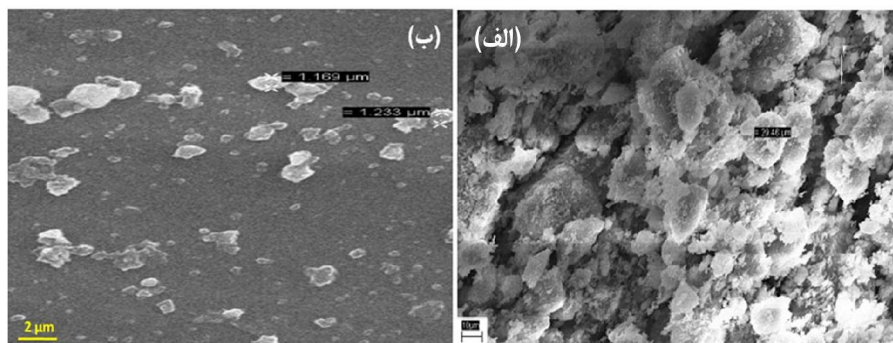
جهت بررسی تأثیر اندازه ذرات زئولیت، این کانی در اندازه ۵۳-۲۵ میکرون و کوچک تر از ۲ میکرون مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور زئولیت پس از خرد کردن اولیه

افزودن کانی‌های رسی به خاک تا حداقل ۶ ماه پس از اضافه نمودن آنها همچنان پایدار ماند (۸ و ۲۴). لیچنر و همکاران (۱۸) گزارش نمودند که افزودن کانی‌های رسی کائولینایت و ایلایت سبب کاهش چشمگیر و معنی داری در خاصیت آلودگی خاک گردید.

مطالعات آزمایشگاهی نیز نشان داده است که کارایی کانی‌های رسی افزوده شده به خاک‌های آلودگی بستگی به میزان کانی‌های رسی و ماهیت کاتیون‌های تبادل این رس‌ها دارد (۱۸، ۲۰ و ۲۱). زئولیت‌ها از جمله کانی‌هایی هستند که در ذخایر قابل توجهی از آنها در ایران گزارش شده است. این کانی‌ها به دلیل پایداری شیمیایی، حرارتی و فیزیکی، کاربردهای بسیاری دارند و به دلیل ارزانی به بازیافت آن نیازی نیست (۷). اگرچه تاکنون مطالعات کمی در رابطه با اصلاح خاک‌های آلودگی در کشور صورت گرفته ولی تاکنون هیچ گونه پژوهشی پیرامون تأثیر کانی‌های رسی و به ویژه زئولیت ایرانی در رفع و کاهش آلودگی خاک‌های آلوده به نفت گزارش نشده است. بنابراین پژوهش حاضر به منظور بررسی عملکرد زئولیت ایرانی بر کاهش خاصیت آلودگی یک نمونه خاک آلوده به نفت تحت تأثیر عواملی مانند میزان رطوبت اولیه خاک، مقادیر مختلف کانی، اندازه کانی و نوع کاتیون‌های تبدیلی انجام شد.

### مواد و روش‌ها

در این پژوهش تأثیر کانی زئولیت ایرانی (تهیه شده از منطقه سیاه زاغ سمنان) در مقادیر (۲، ۴ و ۸ درصد)، اندازه‌های (۵۳-۲۵ و کوچک تر از ۲ میکرون)، و کاتیون‌های تبدیلی (سدیم و کلسیم) در ۴ سطح رطوبت اولیه خاک (صفر، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی) بر کاهش آلودگی یک نمونه خاک آلوده به ترکیبات نفتی در قالب طرح آماری کاملاً تصادفی با آرایش



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM زئولیت تهیه شده توسط دستگاه آسیاب گلوله‌ای (الف) ۲۵-۵۳ میکرون و (ب) کوچک‌تر از ۲ میکرون

حاوی ۱۰ گرم کانی زئولیت اضافه گردید و به مدت ۵ دقیقه با شدت ۳۰۰ دور در دقیقه تکان داده شدند. سپس نمونه‌ها از شیکر خارج و به مدت ۱۰ دقیقه با شدت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند تا کانی و محلول سوسپانسیون از هم تفکیک شوند. لازم به توضیح است که ششسوی زئولیت تا جایی که هدایت الکتریکی محلول خروجی به کمتر از ۳۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر برسد، ادامه یافت.

#### اعمال تیمارهای آزمایشی

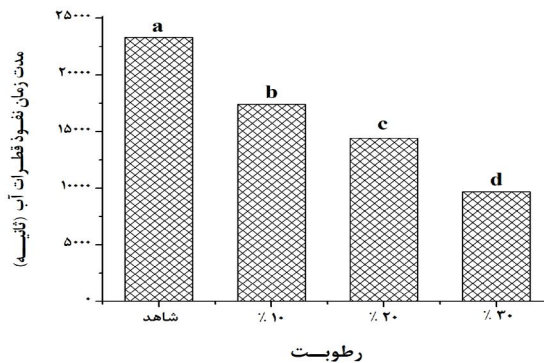
بعد از آماده‌سازی کانی زئولیت با خصوصیات مورد نظر، مقادیر مشخص (۲، ۴، ۸ درصد وزنی) از زئولیت با اندازه‌های متفاوت به‌طور جداگانه به پتری‌دیش‌های حاوی ۱۰ گرم خاک هوا خشک آلوده به نفت اضافه و رطوبت نمونه‌ها با استفاده از آبپاش به حد مورد نظر (صفر، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی) رسانده شد. آنگاه، پتری‌دیش‌ها به مدت ۲ دقیقه روی شیکر با شدت ۳۰ دور در دقیقه مخلوط و مدت زمان نفوذ قطرات آب به درون خاک اندازه‌گیری شد. بدین‌منظور بر روی سطح هر کدام از نمونه‌ها ۳ قطره آب دی‌یونیزه از ارتفاع تقریباً ۱ سانتی‌متری با قطره‌چکان اضافه شد تا از ایجاد شکاف در سطح خاک جلوگیری شود. سپس زمان نفوذ قطرات آب به درون خاک به‌عنوان معیاری جهت ارزیابی آبریزی خاک‌ها ثبت گردید.

به‌وسیلهٔ هاون دستی به‌وسیلهٔ الک ۵۳ و ۲۵ میکرون برای به‌دست آوردن اندازه ۲۵ تا ۵۳ میکرون الک شدند. همچنین جهت تهیه کانی با اندازهٔ کوچک‌تر از ۲ میکرون، کانی‌ها توسط آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای (مدل Fritsch Pulverisette 5، ساخت شرکت تجهیز سپاهان) به نسبت وزنی ۱۰ به ۱ گلوله به کانی و با سرعت چرخش دیسک ۳۵۰ دور در دقیقه آسیاب شد. میکروگراف‌های SEM نمونه کانی زئولیت با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO 1455 VP تهیه شد تا این‌ادعا که ذرات کانی مورد آزمایش با توزیع اندازه ذرات ۲۵-۵۳ و کوچک‌تر از ۲ میکرون در آمده‌اند به اثبات برسد. شکل ۱ میکروگراف‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی زئولیت تهیه شده توسط دستگاه آسیاب گلوله‌ای را نشان می‌دهد؛ همان‌گونه که در تصویر مشاهده می‌گردد زئولیت پودر شده دارای شکل بلوری بوده و توزیع اندازه ذرات آن به‌ترتیب ۲۵-۵۳ (شکل ۱-الف) و کوچک‌تر از ۲ میکرون می‌باشد (شکل ۱-ب).

جهت بررسی تأثیر نوع کاتیون تبادل بر خاصیت آبریزی خاک، سطح کانی زئولیت با استفاده از کلسیم و سدیم اشباع گردید. برای این‌منظور کانی مورد مطالعه با محلول ۰/۵ مولار کلرید کلسیم و محلول ۰/۵ مولار کلرید سدیم تیمار شدند. به‌منظور اشباع‌سازی کانی زئولیت توسط کلسیم و سدیم تبادل مقدار ۵۰ میلی‌لیتر از هریک از محلول‌های ۰/۵ مولار کلرور کلسیم و کلرور سدیم به‌صورت جداگانه به لوله‌های سانتریفیوژ

جدول ۲. ویژگی‌های خاک مورد مطالعه

مدت زمان نفوذ قطرات آب (ثانیه)	کلاس آلودگی خاک	EC (dS/m)	pH	کربن آلی (%)	بافت	TPHs (mg/Kg)
۲۳۳۰۲	شدیداً آلوده	۴۰/۲	۷/۰۰	۸/۴	لوم شنی	۱۲۶۵۰/۶



شکل ۲. مقایسه میانگین اثر رطوبت اولیه خاک بر آلودگی خاک آلوده به نفت

حروف غیرمشابه نشان‌دهنده معنی‌داری اختلاف میانگین‌ها براساس آزمون دانکن در سطح ۵٪ می‌باشد

می‌شود. همچنین، درصد بالای کربن آلی در خاک مورد مطالعه را می‌توان به وجود هیدروکربن‌های نفتی در این خاک نسبت داد.

جدول ۳ نتایج تجزیه واریانس داده‌های به‌دست آمده از اندازه‌گیری زمان نفوذ قطرات آب را در تیمارهای مورد مطالعه نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود بین مقادیر مختلف ژئولیت و همچنین نوع کاتیون‌های تبادلی مختلف (سدیم و کلسیم) از نظر مدت زمان نفوذ قطرات آب تفاوت معنی‌داری در سطح ۱٪ وجود دارد؛ اما اثر متقابل بین تیمارها در اکثر موارد فاقد اختلاف معنی‌دار است.

### رطوبت اولیه خاک

شکل ۲ تأثیر رطوبت اولیه خاک را بر روی آلودگی خاک آلوده به نفت نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش رطوبت اولیه خاک مقدار آلودگی کاهش یافته است؛ به‌نحوی که زمان نفوذ آب از مقدار ۲۳۳۰۲ ثانیه در تیمار شاهد (خاک بدون ژئولیت با رطوبت صفر درصد) به ۱۱۲۱۰ ثانیه در رطوبت ۳۰ درصد وزنی تقلیل یافته است. لازم به توضیح است

### مقایسات آماری

تجزیه و تحلیل نتایج داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS نسخه شماره ۱۶، مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون دانکن و ترسیم نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Origin نسخه شماره ۱، ۵ و ۸ انجام شد.

### نتایج و بحث

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول ۲ گزارش شده است. بر این اساس، خاک مورد مطالعه خاکی با بافت سبک و با واکنش قلیایی است. بر اساس طبقه‌بندی مترنیخت و زینک (۲۲) خاک مورد مطالعه جزء خاک‌های بسیار شور طبقه‌بندی می‌گردد. به‌علاوه، با توجه به این‌که میانگین زمان نفوذ قطرات آب در نمونه خاک آلوده به نفت ۲۳۳۰۲ ثانیه می‌باشد، این خاک براساس تقسیم‌بندی دکر و ریتسما (۱۲ و ۱۳) در رده بسیار آلوده قرار دارد. مقدار کل هیدروکربن‌های نفتی (TPHs) اندازه‌گیری شده در خاک مورد مطالعه نیز حاکی از تجمع قابل توجه این ترکیبات و شواهدی برای اثبات آلودگی خاک به این ترکیبات محسوب

جدول ۳. جدول تجزیه واریانس اثر تیمارهای مختلف بر میانگین زمان نفوذ قطره آب در خاک آلوده به نفت

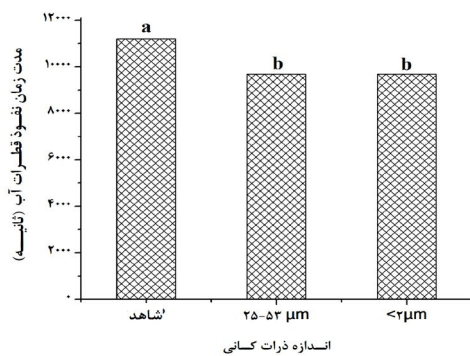
منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F	سطح معنی داری
مقدار ژئولیت	۲	۲۳۶۲۵۱۴۱/۲	۴۴/۸۶	۰/۰۰۱
اندازه کانی	۱	۱۴۰۳۱۱/۷	۰/۲۷	۰/۰۰۱
کاتیون تبادل کانی	۱	۴۸۰۳۵۵۴۸/۵	۹۱/۲۱	۰/۰۰۱
رطوبت	۳	۷۲۹۵۰۴۵۹/۴	۱۳۷۸	۰/۰۰۱
مقدار کانی × اندازه کانی	۲	۱۶۳۵۶۵۴/۸	۳/۱۱	۰/۰۰
مقدار کانی × کاتیون تبادل	۲	۱۳۴۰۳۰/۲	۰/۲۵	۰/۰۰
مقدار کانی × رطوبت	۶	۱۳۵۳۹۵۴/۳	۲/۵۷	۰/۰۴۶
اندازه-کانی × کاتیون تبادل	۱	۴۷۷۳۰۹/۲	۰/۹۱	۰/۷۸
اندازه کانی × رطوبت	۳	۹۴۱۳۵۹/۵	۱/۷۹	۰/۰۲
کاتیون تبادل × رطوبت	۳	۹۵۹۵۰۳۸/۲	۱۸/۲۲	۰/۷۸
مقدار کاربرد کانی × اندازه کانی × کاتیون تبادل	۲	۱۱۶۹۸۷/۴	۰/۲۲	۰/۱۵
اندازه کانی × کاتیون تبادل × مقدار کانی × رطوبت	۶	۱۹۰۸۳۵/۸	۰/۳۶	۰/۰۰۱
مقدار کانی × اندازه کانی × رطوبت	۶	۲۴۳۲۴۸/۵	۰/۴۶	۰/۸
مقدار کانی × کاتیون تبادل × رطوبت	۶	۶۳۷۲۱۳/۹	۱/۲۱	۰/۹
اندازه کانی × کاتیون تبادل × رطوبت	۳	۲۰۵۲۶۱	۰/۳۹	۰/۸۴
خطا	۱۹	۵۲۶۶۷۳/۹		
کل	۶۶	۶۴۸۵۸۳۰۰		

آزمایش‌های مربوط به تأثیر کاربرد کانی ژئولیت بر کاهش آبگریزی خاک آلوده به نفت در رطوبت ۳۰ درصد انجام شد که حداکثر کاهش میزان آبگریزی مشاهده گردید.

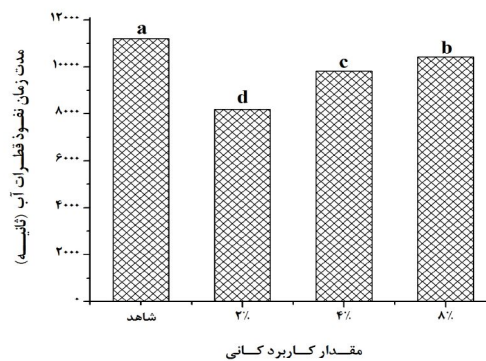
#### مقدار کانی

مقدار کانی مورد استفاده یکی از پارامترهای مؤثر بر مدیریت آبگریزی خاک‌ها می‌باشد. شکل ۳ تغییرات میزان آبگریزی خاک مورد مطالعه تحت تأثیر مقادیر مختلف کانی ژئولیت را نشان می‌دهد. نکته قابل ذکر این‌که در حضور کانی ژئولیت مدت زمان لازم برای نفوذ قطرات آب به درون خاک به‌طور معنی داری نسبت به تیمار شاهد (بدون ژئولیت) کاهش یافته است. در واقع افزایش آبگریزی و در نتیجه افزایش مدت زمان

که علی‌رغم این‌که افزایش رطوبت اولیه خاک کلاس آبگریزی آن را به‌طور معنی داری نسبت به خاک خشک کاهش داده است لیکن کلاس آبگریزی خاک تغییری نکرده است. لیچنر و همکاران (۱۸) نیز کاهش میزان آبگریزی را با افزایش میزان رطوبت به بیش از حد رطوبت بحرانی گزارش نمودند. به‌طور کلی، رطوبت اولیه خاک یکی از عوامل مؤثر بر ظهور و بروز پدیده آبگریزی است. به‌گونه‌ای که با افزایش میزان رطوبت اولیه خاک مدت زمان لازم برای نفوذ قطرات آب به درون خاک کاهش می‌یابد. در واقع، مرطوب نگه داشتن لایه سطحی خاک یکی از روش‌های مؤثر جهت از بین بردن و یا کاهش دادن اثرات نامطلوب آبگریزی و البته افزایش راندمان تأثیر سایر روش‌های اصلاحی محسوب می‌شود. بر این اساس،



شکل ۴. مقایسه تأثیر اندازه ذرات زئولیت بر آلودگی خاک آلوده به نفت



شکل ۳. مقایسه میانگین اثر مقادیر مختلف کانی بر آلودگی خاک آلوده به نفت

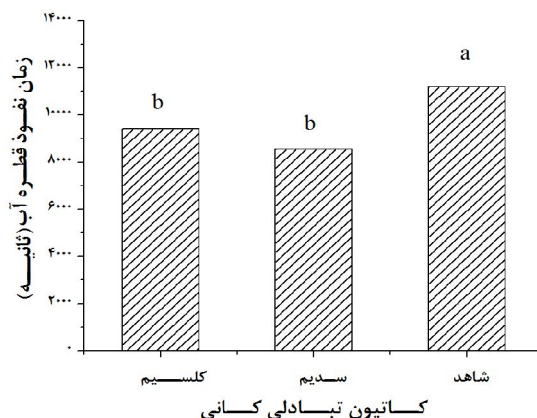
حروف غیرمشابه نشان‌دهنده معنی‌داری اختلاف میانگین‌ها بر اساس آزمون دانکن در سطح ۵٪ می‌باشد

به کاهش اثر آنها در نتیجه فولوکوله شدن (هماوری) ذرات زئولیت نسبت دادند. بر این اساس، به نظر می‌رسد افزایش حدود ۲ درصد زئولیت به خاک آلوده نسبت به سایر تیمارها (صفر، ۴ و ۸ درصد) بیشترین تأثیر را بر کاهش زمان لازم جهت نفوذ قطرات آب به خاک داشته اما کلاس آلودگی خاک را تغییر نداده است. این نتیجه همچنین با نتایج هارپر و گیلکس (۱۴) و مک‌کیسوک و همکاران (۲۰) مطابقت نشان داد.

#### اندازه کانی

تأثیر اندازه ذرات کانی بر کاهش آلودگی خاک در شکل ۴ نشان داده شده است. بر این اساس، اگر چه استفاده از کانی زئولیت با اندازه‌های مختلف سبب کاهش معنی‌دار میزان آلودگی خاک نسبت به تیمار شاهد گردید اما کاهش اندازه کانی از ۲۵-۵۳ میکرون به کوچک‌تر از ۲ میکرون تأثیر معنی‌داری بر آلودگی خاک نداشته است. کانی زئولیت با اندازه‌های ۲۵-۵۳ میکرون و کوچک‌تر از ۲ میکرون سبب کاهش معنی‌دار آلودگی از ۱۱۲۱۰ ثانیه در تیمار شاهد به ۹۶۸۶ و ۹۸۶۴ ثانیه به ترتیب در تیمار اندازه ۲۵-۵۳ میکرون و کوچک‌تر از ۲ میکرون گردید. اگر چه پیش از آزمایش، فرض بر این بود که کانی‌های با اندازه کوچک‌تر به دلیل سطح

لازم برای نفوذ قطرات آب در تیمار شاهد (فاقد زئولیت) را می‌توان به پوشش ذرات خاک توسط ترکیبات نفتی آلودگی شامل هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک غیر قطبی نسبت داد که از جذب مولکول‌های آب توسط ذرات خاک جلوگیری نموده و لذا باعث ایجاد آلودگی می‌شوند (۵). از سوی دیگر، کاهش مدت زمان لازم برای نفوذ قطرات آب به درون خاک در تیمارهای حاوی کانی زئولیت را می‌توان به توانایی زئولیت در پوشش دادن سطوح آلوده در خاک و در نتیجه کاهش زمان لازم برای نفوذ قطرات آب نسبت داد (۱۰ و ۱۸). مک‌کیسوک و همکاران (۲۱) نیز مشاهده کردند که اثر مقدار کانی‌های رسی بر روی میزان آلودگی خاک به صورت لگاریتمی است، به گونه‌ای که با اضافه نمودن مقدار اندکی رس، میزان آلودگی به مقدار بسیار زیادی کاهش یافت. به علاوه، مشاهده می‌شود که افزایش میزان کاربرد کانی زئولیت سبب کاهش آلودگی خاک آلوده به ترکیبات نفتی گردیده است. لیکن با افزایش مقدار کانی از ۲ به ۸ درصد، میانگین مدت زمان نفوذ قطرات آب به درون خاک از ۸۸۱۹ ثانیه به ۱۰۴۱۹ ثانیه افزایش یافته است. دلایلی و همکاران (۱۰) نیز افزایش مدت زمان لازم برای نفوذ قطرات آب را با افزایش میزان کاربرد کانی‌های کائولینیت و مونتوریلونیت اشباع شده با کلسیم گزارش نمودند. ایشان افزایش میزان آلودگی را با افزایش میزان کاربرد کانی‌های فوق



شکل ۵. مقایسه تأثیر نوع کاتیون‌های تبدالی مختلف موجود بر سطوح کانی ژئولیت بر آبگریزی خاک آلوده به نفت حروف غیرمشابه نشان‌دهنده معنی‌داری اختلاف میانگین‌ها بر اساس آزمون دانکن در سطح ۵٪ می‌باشد

تبدالی و آب می‌باشد. ماشوم و همکاران (۱۹) نیز اظهار داشتند که کارایی کانی‌های رسی در پوشش سطوح خاک آبگریز و متعاقباً کاهش آبگریزی خاک به توانایی آنها به پراکنده شدن بستگی دارد. پراکنندگی ذرات رس به عواملی نظیر ساختار کریستالی، شکل ذره و شیمی محلول خاک بستگی دارد (۲۶). حضور کاتیون‌های تبدالی با بار کاتیونی بیشتر (کلسیم) منجر به افزایش فلوکوله شدن کانی‌ها می‌شود که این امر سبب جلوگیری از پوشش دادن سطوح آبگریز توسط کانی‌ها شده و در نتیجه نفوذ آب به درون خاک را کاهش می‌دهد (۱۰). علاوه بر این، از دیگر دلایل کاهش کمتر آبگریزی در خاک تیمار شده با ژئولیت حاوی یون سدیم در مقایسه با ژئولیت اشباع شده توسط یون سدیم را می‌توان به ایجاد کمپلکس‌های مختلف بین کلسیم و ترکیبات نفتی نسبت داد (۱۸). در این تیمارها، کلسیم با ملکول‌های هیدروکربن موجود در سطوح کانی کمپلکس تشکیل داده و سبب ایجاد ترکیبات غیرقابل حل در حدفاصل بین سطح کانی و فاز مایع و هوا می‌گردد. تشکیل این کمپلکس‌ها منجر به ایجاد آبگریزی شده و بر خاصیت آبدوستی کانی‌های رسی غلبه می‌نماید. در مطالعه‌ای مشابه نیز لیچنر و همکاران (۱۸) و وارد و اودز (۲۶) مشاهده نمودند که اشباع سطح کانی‌های رسی ایلیت، مونتموریلونیت و کائولینیت با سدیم منجر به کاهش بیشتر آبگریزی در مقایسه با کلسیم شده است.

ویژه بیشتر قابلیت بیشتری در جذب ملکول‌های آب و در نتیجه کاهش آبگریزی دارد، اما نتایج این آزمایش در خاک مورد مطالعه با این فرض مغایرت داشت. به نظر می‌رسد که با کوچک‌تر شدن اندازه ذرات ژئولیت فلوکوله شدن کانی‌های ژئولیت و تمایل ذرات کانی به تجمع در کنار یکدیگر از افزایش سطح ویژه کانی جلوگیری نموده و افزودن کانی ژئولیت با اندازه‌های کوچک‌تر تأثیری بر کاهش آبگریزی خاک‌های مورد مطالعه نداشته است.

### کاتیون تبدالی

یکی از پارامترهای مهم و مؤثر بر کاهش آبگریزی خاک، حضور کاتیون‌های تبدالی موجود بر روی سطوح کانی‌های رسی می‌باشد. شکل ۵ تأثیر حضور کاتیون‌های سدیم و کلسیم را به عنوان کاتیون تبدالی در کاهش خاصیت آبگریزی خاک آلوده به نفت مورد مطالعه نشان می‌دهد. حضور سدیم تبدالی در مقایسه با کلسیم تبدالی به میزان بیشتری آبگریزی نمونه خاک مورد مطالعه را کاهش داد، تا جایی که استفاده از ژئولیت سدیم‌دار منجر به کاهش ۲۸ درصدی آبگریزی خاک نسبت به تیمار شاهد شده است. حال آنکه، استفاده از ژئولیت کلسیم‌دار آبگریزی خاک را تنها به میزان ۴ درصد تنزل داد. محتمل‌ترین دلیل برای تفاوت میان سدیم و کلسیم تبدالی جهت کاهش آبگریزی خاک تفاوت در نیروهای بین لایه‌ای میان کاتیون‌های



## نتیجه گیری

در شرایط رطوبتی ۳۰ درصد منجر به بهبود وضعیت آلودگی در این خاک خواهد شد.

در پژوهش حاضر تأثیر زئولیت ایرانی بر ویژگی آلودگی خاک آلوده به نفت تحت تأثیر عواملی مانند مقادیر مختلف کانی، اندازه ذرات کانی، نوع کاتیون‌های تبادلی و رطوبت‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تأثیر عواملی مانند رطوبت اولیه خاک، مقدار کاربرد زئولیت و نوع کاتیون تبادلی تأثیر معنی داری بر کاهش میزان آلودگی در خاک آلوده به نفت دارد. حضور کاتیون سدیم در مقایسه با کلسیم بر روی سطوح تبادلی زئولیت، آلودگی را به مقدار بیشتری کاهش داد. بر اساس نتایج حاصله به نظر می‌رسد که صرف نظر از اندازه ذرات، استفاده از ۲ درصد کانی زئولیت تیمار شده با یون سدیم

## سپاسگزاری

بدین وسیله نویسندگان از معاونت پژوهشی دانشگاه شهید چمران اهواز به لحاظ تأمین منابع مالی انجام این پژوهش تقدیر و تشکر می‌نمایند. همچنین نویسندگان مقاله از داوران محترم که با ارائه نظرات ارزشمند خود به بهبود کیفیت مقاله کمک نمودند کمال تشکر و قدردانی را دارند.

## منابع مورد استفاده

۱. ذوالفقاری، ع. الف. و م. ع. حاج‌عباسی، ۱۳۸۷. تأثیر تغییر کاربری اراضی بر خصوصیات فیزیکی و آلودگی خاک در مراتع فریدون‌شهر و جنگل‌های لردگان. نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی) ۲۲ (۲): ۲۵۱-۲۶۲.
۲. سیدعلیخانی، س.، م. شرفا، الف. توسلی و س. س. ابراهیمی. ۱۳۹۰. بررسی اثر رشد گیاهان در تراکم‌های مختلف بر پاکسازی هیدروکربن‌های نفتی. نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی) ۲۵ (۵): ۹۶۱-۹۷۰.
۳. غازان شاهی، ج. ۱۳۸۵. آنالیز خاک و گیاه. انتشارات آبیژ، ۲۷۲ صفحه.
۴. نورمهند، ن.، س. ح. طباطبایی، ع. ر. هوشمند، م. ر. نوری امامزاده‌ای و ش. قربانی دشتکی. ۱۳۹۳. تأثیر حرارت روی آلودگی و برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک ۱۸ (۶۸): ۴۳-۵۲.
5. Adams, P., F. De-Leij, and J. Lynch, 2007. *Trichoderma harzianum* Rifai 1295-22 mediates growth promotion of crack willow (*Salix fragilis*) saplings in both clean and metal-contaminated soil. *Microbial Ecol.* 54: 306-313.
6. Buczko, U., O. Bens and W. Durner. 2006. Spatial and temporal variability of water repellency in a sandy soil contaminated with tar oil and heavy metals. *J. Contam. Hydrol.* 88: 249-268.
7. Colella, C. and S. W. Wise. 2014. The IZA Handbook of Natural Zeolites: A tool of knowledge on the most important family of porous minerals. *Micropor. Mesopor. Mater.* 189: 4-10.
8. Carter, D. J., R. J. Gilkes and E. Walker. 1998. Claying of water repellent soils: effects on hydrophobicity, organic matter and nutrient uptake. *Proceedings 16<sup>th</sup> World congress of Soil Science, 20-26 August, Montpellier, France.*
9. DeBano, L. F. 2000. Water repellency in soils: a historical overview. *J. Hydrol.* 231-232: 4-32.
10. Dlapa, P., S. Doerr, L. Lichner, M. Sir and M. Tesar. 2004. Effect of kaolinite and Ca-montmorillonite on the alleviation of soil water repellency. *Plant. Soil Environ.* 50: 358-363.
11. Doerr, S. H. and A. D. Thomas. 2000. The role of soil moisture in controlling water repellency: new evidence from forest soil in Portugal. *J. Hydrol.* 231-232: 14-134.
12. Dekker, L. W. and C. J. Ritsema. 1996a. Uneven moisture patterns in water repellent soils. *Geoderma* 70: 87-99.
13. Dekker, L. W. and C. J. Ritsema. 1996b. Preferential flow paths in a water repellent clay soil with grass cover. *Water Resources Res.* 5: 1239-1294.
14. Harper, R. J. and R. J. Gilkes. 1994. Soil attributes related to water repellency and the utility of soil survey for predicting its occurrence. *Aust. J. Soil Res.* 32: 1109-1124.
15. Hutchinson S. L., A. P. Schwab and M. K. Banks. 2001. Phytoremediation of Aged Petroleum Sludge: Effect of Irrigation Techniques and Scheduling. *J. Environ. Qual.* 30: 1516-1522.
16. Lehrsch, G. A. and R. E. Sojka. 2011. Water quality and surfactant effects on the water repellency of a sandy soil. *J.*

Hydrol. 403: 58-65.

17. Lehrs, G., R. Sojka, J. Reed, R. Henderson and S. Kostka. 2011. Surfactant and irrigation effects on wettable soils: runoff, erosion, and water retention responses. *Hydrolog Proc.* 25: 766-777.
19. Lichner, L., P. Dlapa, S. Doerr and J. Mataix-Solera. 2006. Evaluation of different clay minerals as additives for soil water repellency alleviation. *Appl. Clay Sci.* 31: 238-248.
20. Ma'shum, M., J. M. Oades, and M. E. Tate. 1989. The use of dispersible clays to reduce water-repellency of sandy soils. *Aust. J. Soil Res.* 27: 797-806.
21. McKissock, I., R. J. Gilkes, R. J. Harper and D. J. Carter. 1998. Relationships of water repellency to soil properties for different spatial scales of study. *Aust. J. Soil Res.* 36: 495-507.
22. McKissock, I., E. Walker, R. Gilkes and D. Carter. 2000. The influence of clay type on reduction of water repellency by applied clays: a review of some West Australian work. *J. Hydrol.* 231: 323-332.
23. Metternicht, G. I. and J. A. Zinck. 1996. Modeling salinity-alkalinity classes for mapping salt affected topsoils in the semi-arid valleys of Cochabamba (Bolivia). *ITC J.* 2: 125-135.
24. Muller, K. and M. Deurer. 2011. Review of the strategies for soil water repellency. *Agric. Ecosys. Environ.* 144: 208-221.
25. Obst, C. 1989. Non-wetting soils: management problems and solutions at "Pineview", Mundella, the theory and practice of soil management for sustainable agriculture. Wheat Research Council Workshop, Australian Government Publishing Service, Canberra.
26. United States Energy Information Administration (USEIA). 2010. <http://www.eia.doe.gov/cabs/iran/Full.html>. Accessed 17 Feb 2012
27. Ward P. R. and J. M. Oades. 1993. Effect of clay mineralogy and exchangeable cations on water-repellency in clay amended sandy soils. *Aust. J. Soil Res.* 31: 351-364.